

ENTRE

L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

*Laboratoire de Chimie
des Substances Naturelles*

L'UNIVERSITE DU QUEBEC

A TROIS-RIVIERES

*Centre de Recherche sur les Matériaux
Lignocellulosiques*

Pour l'obtention des grades de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Mention « Chimie Appliquée – Chimie des Substances Naturelles »

Et

PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D) DE L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

Mention « Sciences et génie des matériaux lignocellulosiques »

Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier

Présentée par

Pierre-Antoine FAUGERAS

Sous la direction de Rachida ZERROUKI et de François BROUILLETTE

Soutenue publiquement le 11 décembre 2012 devant la commission d'examen

Rapporteurs :

M. Stéphane GRELIER, *Professeur*, Université Bordeaux 1

M. Nicolas JOLY, *Professeur*, Université d'Artois

Examineurs :

M. Hervé BIZOT, *Chargé de recherche*, INRA de Nantes

M. François BROUILLETTE, *Professeur*, Université du Québec à Trois-Rivières

M. Daniel MONTPLAISIR, *Professeur*, Université du Québec à Trois-Rivières

Mme Rachida ZERROUKI, *Professeur*, Université de Limoges

Invités :

M. Vincent SOL, *Professeur*, Université de Limoges

M. Tan SOTHEA-OUK, *Maître de Conférences*, Université de Limoges

Remerciements

Tout d'abord mes remerciements s'adressent au Professeur Vincent Sol qui m'a fait l'honneur de m'accueillir au sein de son laboratoire. Il m'a permis de présenter ce travail, et a accepté de faire partie du jury de ma thèse. Merci à vous M. Sol pour m'avoir permis de réaliser ces travaux de recherche, pour lesquels vos conseils, remarques et suggestions ont été enrichissantes.

Pour avoir cru en moi, pour m'avoir fait confiance, pour m'avoir guidé et pour les innombrables choses que vous avez faites pour moi, je vous remercie de tout mon cœur Madame Grand Professeur Zerrouki. Depuis la deuxième année de licence et à tous moments j'ai pu, outre vos compétences scientifiques, apprécier vos qualités humaines, votre gentillesse, votre bonne humeur et votre optimisme sans faille.

Le Professeur François Brouillette a également largement contribué à ce travail. Je le remercie pour son accueil dans son laboratoire du CRML, sa gentillesse, sa disponibilité et pour tout ce qu'il m'a appris dans le domaine des pâtes et papiers.

A vous deux, encore une fois j'adresse tous mes remerciements.

J'adresse également ma reconnaissance au Professeur Nicolas Joly, de l'Université d'Artois pour avoir accepté de juger mon travail et d'avoir accepté de présider le jury ainsi qu'au Professeur Stéphane Grelier de l'Université de Bordeaux 1 pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. A Monsieur Hervé Bizot de l'INRA de Nantes et au Professeur Daniel Montplaisir de l'Université du Québec à Trois-Rivières, merci d'avoir accepté d'examiner ce travail. Merci au Docteur Tan Sothea-Ouk pour son implication, son aide, sa patience et ses conseils lors des tests microbiologiques et pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'invité.

Je remercie le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada et le Innovative Green Wood Fibre Network pour le financement de ces trois années de thèse, ce qui m'a permis de travailler dans des conditions optimales.

Un grand merci à Amel pour son accueil canadien et son aide lors de mes premiers voyages outre atlantique. Merci à tous les canadiens, Gym, Jihane, Dan, Hussein, Daniel, Amadou, France, Isabelle pour leur gentillesse et leur accueil. Un énorme merci à Madame Agnès Lejeune pour son immense gentillesse et pour tout le temps qu'elle a passé à analyser mes échantillons.

Un **gros** merci et un merci de **gros** à ceux qui m'ont côtoyé au quotidien, merci à Pierre-Henri, à Benjamin, à Manu, à Olivier. Merci également à tous les membres du LCSN qui ont contribué de prêt ou de loin à ces travaux et surtout à une atmosphère de travail agréable, Romain, Cédric, Stéphanie, Florent,... Merci au Docteur Yves Champavier pour les analyses RMN et sa patience. Merci à vous tous pour ces bons moments passés au labo et en dehors.

Et enfin, merci à ma chérie et à ma famille.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	11
RETICULATION DES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES DE LA PATE A PAPIER	13
Les arbres, le bois, les fibres, la cellulose et les matériaux lignocellulosiques	15
1.1. Petite dissection végétale	15
1.1.1. L'arbre - le bois	15
1.1.2. Les fibres	17
1.1.3. Les matériaux lignocellulosiques	21
1.1.4. Les pâtes à papier	21
1.2. La cellulose	22
1.2.1. Structure de la cellulose	23
1.2.2. Modification chimique de la cellulose	26
1.2.3. Dissolution de la cellulose	27
1.2.4. Un exemple : la viscosse	29
1.2.5. La réticulation de la cellulose	31
1.3. Objet du travail	34
1.4. La réaction de « click chemistry » et la cellulose	34
Réticulation de la cellulose microcristalline par « click chemistry »	37
2.1. Préparation de la propargylcellulose	38
2.2. Préparation de la tosylcellulose	45
2.3. Préparation de l'azidodésoxycellulose	48
2.4. Réticulation de la cellulose microcristalline.	49
Réticulation des fibres cellulosiques de la pâte à papier	53
2.1. Préparation des fibres propargylées	53
2.2. Préparation des fibres azidées	56
2.2.1. Tosylation des fibres lignocellulosiques issues du procédé kraft	56
2.2.2. Azidation des fibres tosylées	58
2.3. Réticulation des fibres modifiées par CuAAC	61
2.4. Evaluation des propriétés des fibres modifiées	62
2.4.1. Propriétés structurales	63
2.4.2. Propriétés optiques	65
2.4.3. Propriétés de résistance	68
ASSOCIATION D'AGENTS ANTIBACTERIENS AUX FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES DE LA PATE A PAPIER	75
Les antibactériens, les porphyrines et la photo-chimiothérapie dynamique antimicrobienne	77
1.1. Les traitements antibactériens	77
1.1.1. Les sels d'ammonium quaternaires	77
1.1.2. Les métaux	78
1.1.3. Les antibiotiques	79
1.1.4. Les photosensibilisateurs et la photo-chimiothérapie antimicrobienne	80
1.1.5. Les surfaces photobactéricides	83
1.2. Les porphyrines	85

1.2.1.	Structure	85
1.2.2.	Caractérisation	86
1.2.2.1.	Spectroscopie UV-visible	86
1.2.2.2.	Résonance magnétique nucléaire	87
Greffage par « click chemistry » de porphyrines sur les fibres lignocellulosiques		89
2.1.	Préparation de la porphyrine azidée	90
2.1.1.	Synthèse des <i>méso</i> -porphyrines	90
2.1.2.	Synthèse de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-triphényl-porphyrine (TPP-NO ₂)	91
2.1.3.	Réduction de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-triphényl-porphyrine (TPP-NH ₂)	93
2.1.4.	Synthèse de la 5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphényl-porphyrine (TPP-N ₃)	94
2.1.5.	Métallation de la 5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphényl-porphyrine au zinc (Zn-TPP-N ₃)	95
2.2.	Préparation de la pâte propargylée	96
CONCLUSION GENERALE		103
PARTIE EXPERIMENTALE		105
1.1.	Réactifs et solvants	107
1.2.	Chromatographie	108
1.2.1.	Chromatographie sur couche mince (CCM) analytique	108
1.2.2.	Chromatographie sur couche mince préparative	108
1.2.3.	Chromatographie sur colonne	108
1.2.4.	Chromatographie éclair automatisée	108
1.3.	Analyses	109
1.3.1.	Spectroscopie de RMN	109
1.3.2.	Spectroscopie infrarouge	109
1.3.3.	Spectroscopie UV-vis	109
1.3.4.	Spectrométrie photoélectronique X	109
1.3.5.	Microscopie électronique à balayage	110
1.3.6.	Four micro-ondes	110
1.3.7.	Diffraction des rayons X	110
1.4.	Préparation des feuilles de papier	110
1.4.1.	Préparation de la pâte	110
1.4.2.	Désintégration	110
1.4.3.	Préparation de la feuille à l'aide de la formette	111
1.4.4.	Passage à la presse	111
1.5.	Tests papetiers	112
1.5.1.	Tests optiques	112
1.5.1.1.	Test de blancheur	112
1.5.1.2.	Test d'opacité	113
1.5.2.	Tests physiques	113
1.5.2.1.	Test de résistance à l'éclatement	113
1.5.2.2.	Test de rupture	114
1.5.2.3.	Test de déchirure	114
Synthèses		117
2.1.	Préparation des solutions de cellulose	117
2.1.1.	Avec le système DMAc/LiCl	117
2.1.2.	Avec les systèmes NaOH/H ₂ O et NaCl/H ₂ O	117

2.2.	Avec la cellulose microcristalline comme substrat	117
2.2.1.	Préparation de la propargylcellulose	118
	Méthode A : DMAc/LiCl et NaH à température ambiante	118
	Méthode B : DMAc/LiCl et NaH par activation microonde	118
	Méthode D : H ₂ O/NaOH à température ambiante	119
	Méthode E : H ₂ O/NaOH par activation microonde	119
	Méthode F : H ₂ O/NaOH par chauffage classique	120
2.2.2.	Synthèse de la tosylcellulose	121
	Méthode A : DMAc/LiCl	121
	Méthode B : H ₂ O/NaOH	121
2.2.3.	Préparation de l'azidodésoxycellulose	122
2.2.4.	Réticulation de la cellulose	123
2.3.	Application des modifications à la pâte kraft	124
2.3.1.	Pâte kraft propargylée	124
	Méthode A : H ₂ O/NaOH à température ambiante	124
	Méthode B : H ₂ O/NaCl à température ambiante	124
2.3.2.	Pâte kraft tosylée	125
2.3.3.	Pâte kraft azidée	126
2.3.4.	Pâte kraft réticulée	127
2.4.	Les porphyrines et leur greffage sur les fibres propargylées	128
2.4.1.	5-(4-nitrophényl)-10, 15,20-triphénylporphyrine	128
2.4.2.	5-(4-aminophényl)-10,15, 20-triphénylporphyrine	129
2.4.3.	5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine	130
2.4.4.	Métallation de la 5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphényl-porphyrine	131
2.4.5.	Greffage de la 5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphényl-porphyrine sur les fibres propargylées	132
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		133
ANNEXE - PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES		138

Table des abréviations

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

Coll. : Collaborateurs

CuAAC : Copper (I) catalysed Azide-Alkine
Cycloaddition

Cuam : Hydroxyde de cuprammonium

Cuen : Hydroxyde de
cupriéthylé diamine

D.P. : Degré de polymérisation

D.S. : Degré de substitution

DMAc : *N,N*-Diméthylacétamide

DMAP : *N,N*-Diméthylaminopyridine

DMF : *N,N*-Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DRX : Diffraction des Rayons X

ECH : Epichlorhydrine

Eq. : Equivalent

Et₃N : Triéthylamine

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à
Transformée de Fourier

M.O. : Microonde

MEB : Microscopie électronique à
balayage

NIPAAM : *N*-isopropylacrylamide

PCTM : Pâte chimiothermomécanique

PM : Pâte mécanique

PTM : Pâte thermomécanique

RMN ¹³C : Résonance magnétique
nucléaire du carbone 13

RMN ¹H : Résonance magnétique
nucléaire du proton

T.A. : Température Ambiante

TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridin-1-
yl)oxyl

THF : Tétrahydrofurane

TPP : *méso*-tétraphénylporphyrine

TPP-NO₂ : 5-(4-nitrophényl)-10, 15,20-
triphénylporphyrine

TPP-NH₂ : 5-(4-aminophényl)-10, 15,20-
triphénylporphyrine

TPP-N₃ : 5-(4-azidophényl)-10, 15,20-
triphénylporphyrine

TsCl : Chlorure de tosyle (ou chlorure
d'acide para-toluènesulfonique)

UAG : Unité anhydroglucose

UV : Ultraviolet

XPS : Spectrométrie photoélectronique X

Zn-TPP-N₃ : 5-(4-azidophényl)-10,15,20-
triphénylporphyrine au zinc

Introduction générale

L'industrie papetière canadienne souffre depuis une dizaine d'années d'une crise économique importante se chiffrant déjà à plus de 5 milliards de dollars de pertes,¹ entraînant le licenciement de près d'un quart des employés ainsi que la fermeture de plusieurs entreprises (scieries, usines papetières...). Les facteurs influençant cette crise sont nombreux et touchent les bases mêmes de cette industrie. Parmi eux on peut noter l'augmentation du prix des matières premières, de l'énergie, mais aussi le développement des réseaux de communication, d'internet, de l'électronique et du numérique. A cela s'ajoute la croissance impressionnante de l'industrie papetière asiatique avec ses coûts de production inférieurs et ses nombreuses exportations.

Il devient donc important pour les fabricants de pâtes et papier canadiens de se « recycler » en développant de nouveaux débouchés pour leurs productions, aussi bien pour les pâtes à papier que pour leurs coproduits et les ressources forestières.

Dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles de l'Université de Limoges et le Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques de l'Université du Québec à Trois-Rivières, financée par un programme fédéral de recherche canadien, nous nous sommes intéressés à la modification chimique des fibres de la pâte à papier dans le but de développer de nouveaux moyens de valorisation.

Dans une première partie, nous avons travaillé à la mise au point de la réticulation des fibres de pâte à papier afin de créer un réseau tridimensionnel renforcé conduisant ainsi à de nouveaux matériaux présentant de nouvelles caractéristiques physiques, notamment une résistance améliorée.

La deuxième partie est consacrée au greffage de porphyrines sur la pâte à papier dans le but de produire un papier antibactérien grâce aux propriétés photobactéricides de ce type de molécule.

La réaction clé de ces modifications est la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen pour d'une part réticuler les fibres de la pâte à papier et d'autre part fixer les porphyrines sur la pâte. Cette réaction a lieu entre un azoture et un alcyne vrai pour former un cycle triazole, elle peut aussi être catalysée par le cuivre (CuAAC).

¹ Source : Desjardins, études économiques.

Première partie

Réticulation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier

Chapitre 1

Les arbres, le bois, les fibres, la cellulose et les matériaux lignocellulosiques

Aujourd'hui, de plus en plus de matériaux développés à partir de matières végétales voient le jour, notamment à partir de polysaccharides. Cet engouement provient principalement d'une croissance de la volonté écologique et de la diminution des gisements pétrolifères. Les matières végétales forment une base riche et renouvelable pour l'élaboration de nouveaux matériaux.

1.1. Petite dissection végétale

Les végétaux et notamment les végétaux supérieurs (cormophytes) sont des organismes complexes. Prenons un arbre et intéressons-nous à sa structure macroscopique puis microscopique.

1.1.1. L'arbre - le bois

Un arbre est généralement divisible en plusieurs parties : les racines, le tronc, les branches et les feuilles (Figure 1.1.1.a).

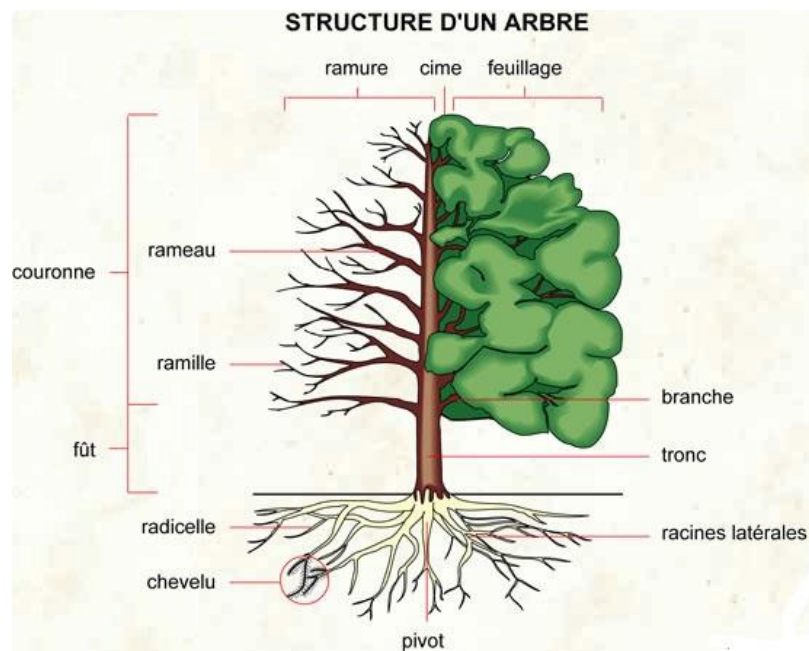


Figure 1.1.1.a : Structure générale d'un arbre.²

² <http://www.infovisual.info>.

Nous allons nous intéresser tout particulièrement au tronc, la partie centrale de l'arbre. D'un point de vue biologique, il sert de support pour les branches, il véhicule la sève brute (eau et minéraux) des racines aux branches et la sève élaborée des branches aux racines. La structure générale d'un tronc est due à son mode de développement, créant une superposition de différents tissus concentriques (Figure 1.1.1.b).³

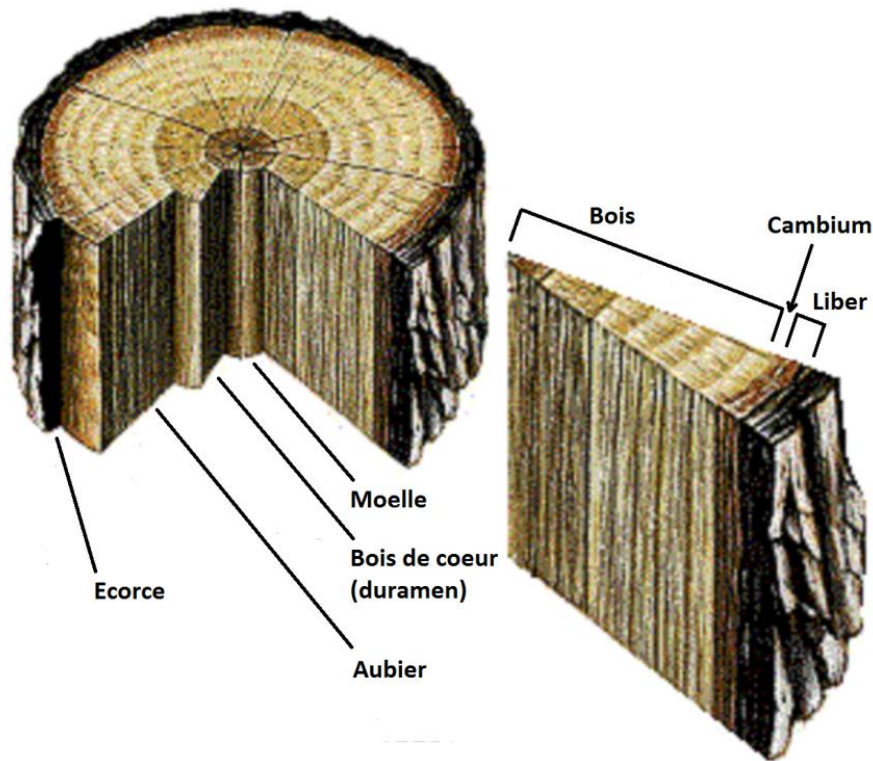


Figure 1.1.1.b : Vue en coupe d'un tronc d'arbre.

La moelle est la partie centrale du tronc, c'est un tissu mou qui se forme à la croissance de l'arbre et ne se modifie pas. Le bois de cœur ou duramen prend place autour de la moelle, il s'agit du bois ancien, sombre, il est aussi appelé bois parfait. Les cellules qui le composent sont mortes et n'évoluent plus, il contient aussi une plus forte concentration de lignines et sert de support à l'arbre. Vient ensuite le bois jeune, l'aubier, composé de plus en plus de cellules vivantes au fur et à mesure de l'éloignement du duramen. Il contient les cellules qui transportent la sève brute des racines vers les feuilles et est formé par le cambium, couche située entre celui-ci et le liber. Le cambium est une couche microscopique composée de cellules vivantes, c'est là que se produit la croissance en épaisseur du tronc. Le cambium produit l'aubier côté interne et le liber côté externe. Le liber est la partie interne de l'écorce, il est majoritairement composé de cellules mortes, la face en contact avec le cambium comporte des vaisseaux chargés d'acheminer la sève élaborée des feuilles vers celui-ci. Pour terminer, l'écorce est la couche externe de l'arbre, elle est constituée de

³ C.J. Biermann, *Handbook of pulping and paper making*, Academic Press, Chap. 2.

cellules mortes et offre une protection aux couches internes. Elle est imperméable, mais permet toutefois aux cellules du cambium et de l'aubier de respirer.

Tous ces tissus sont composés de différents types de cellules ayant des formes, des compositions chimiques et des rôles propres.

1.1.2. Les fibres

D'un point de vue microscopique la structure des cellules du bois est très variable selon les espèces observées, mais reste constante pour une même espèce, ce qui peut permettre de les identifier. La différence est d'autant plus grande si l'on compare les deux principaux taxons : les résineux et les feuillus, la structure des résineux étant beaucoup plus régulière que celle des feuillus (Schéma 1.1.2.a).⁴

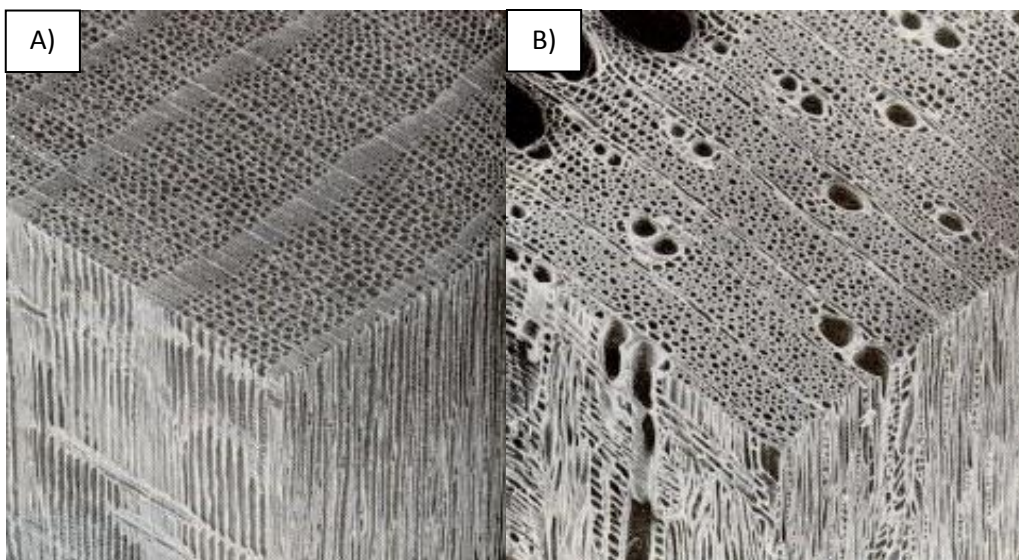


Figure 1.1.2.a : Vue microscopique d'un échantillon de : A. bois de résineux (épinette), B. bois de feuillu (bouleau).⁵

Le bois est majoritairement creux, composé de fibres orientées soit parallèlement à l'axe du tronc, soit perpendiculairement à cet axe.

Prenons un bois résineux ou bois tendre (Figure 1.1.2.b) :

Les trachéides sont le composant principal du bois, ce sont les fibres cellulosiques. Ces cellules mortes, allongées (3 à 4 mm de long et 30 à 50 μm de diamètre) et creuses assurent le support mécanique de l'arbre et la circulation de la sève.

⁴ Hon D. N.-H., Shiraishi N., *Wood and cellulosic chemistry*, Marcel Dekker, Chap. 2.

⁵ USDA Forest Service Agricultural Handbook No. 420, 733.

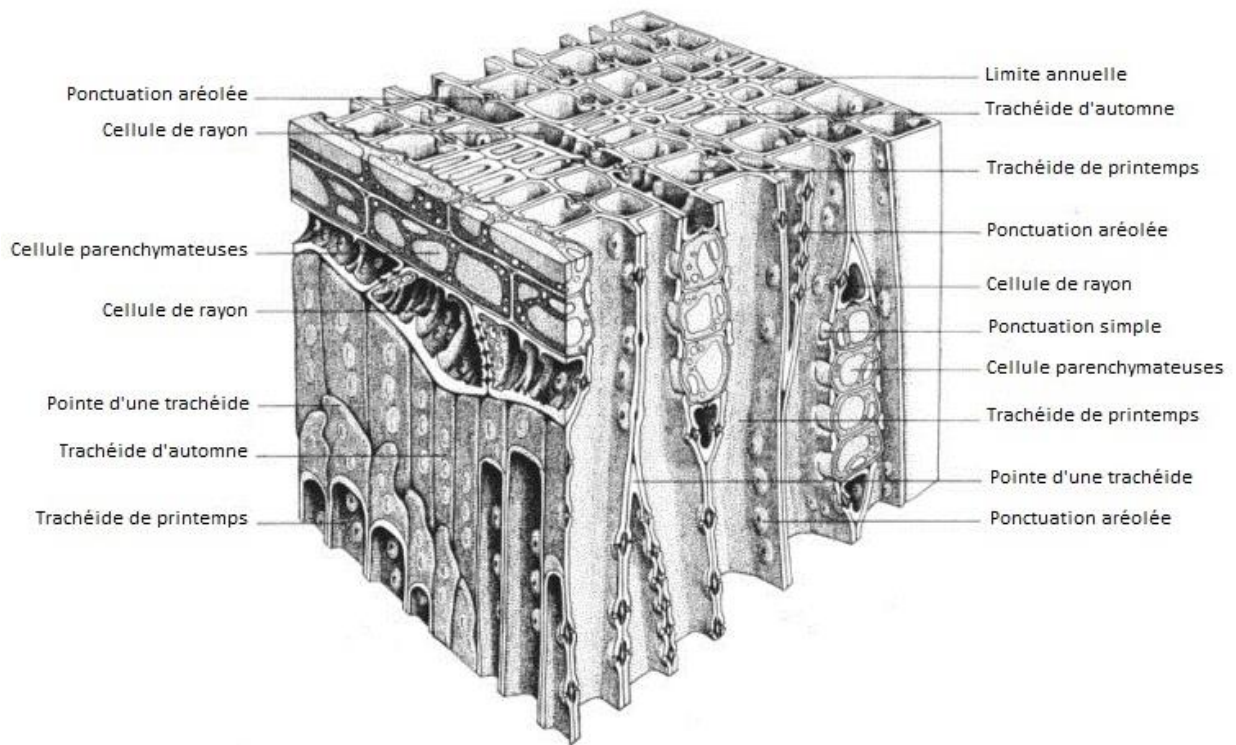


Figure 1.1.2.b : Structure schématique d'un bois résineux.

La paroi des trachéides est composée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines, réparties différemment selon l'emplacement considéré de la paroi (Figure 1.1.2.c).

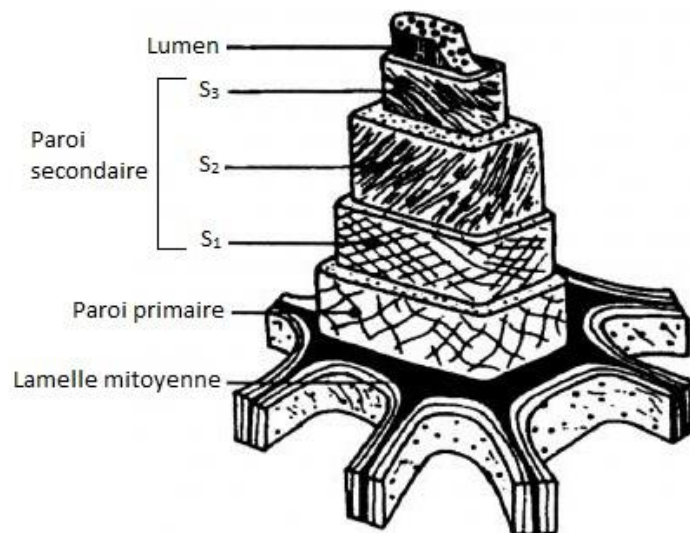


Figure 1.1.2.c : Paroi d'une trachéide.

La lamelle mitoyenne joue le rôle de ciment entre les fibres, elle est majoritairement composée de lignines (polymère erratique à motif phénylpropane) lui conférant sa solidité. La paroi primaire, en contact avec la lamelle mitoyenne, est composée de cellulose (homopolymère de β -D-glucopyranose), d'hémicelluloses (polymères osidiques branchés de

faible degré de polymérisation, D.P.) et de lignines. C'est une couche mince, formée par un réseau de microfibrilles de cellulose englobées dans une matrice de lignines et d'hémicelluloses. La paroi secondaire est plus complexe et plus résistante que la précédente, elle est divisée en trois couches notées S_1 , S_2 et S_3 . La couche la plus externe, S_1 , est fine et composée de filaments très inclinés par rapport à l'axe de la fibre, tout comme la paroi secondaire interne S_3 . Au centre, la paroi secondaire moyenne S_2 est principalement composée de filaments de cellulose. Les couches S_1 et S_3 vont fournir à la fibre sa résistance à l'écrasement tandis que la couche S_2 va assurer la résistance à la tension de la fibre. La paroi secondaire se forme lors de la fin de vie de la cellule végétale, le cytoplasme va se vider et former le lumen, la cavité au centre de la fibre permettant la circulation de la sève.

Une trachéide n'est pas qu'un simple tube (Figure 1.1.2.d), en effet, les fibres sont interconnectées entre elles, formant un réseau de circulation pour la sève. La circulation du fluide entre les fibres est assurée par des ponctuations aréolées, de petits clapets empêchant le reflux de la sève.

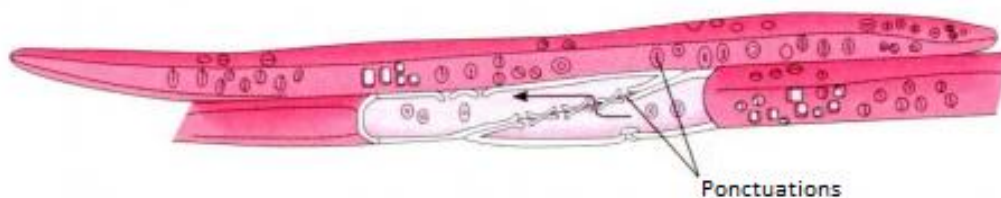


Figure 1.1.2.d : Assemblage de trachéides.

Parmi les différentes cellules, on peut noter aussi la présence des cellules de rayon, disposées perpendiculairement aux trachéides, qui vont assurer la circulation de la sève horizontalement ainsi que le stockage et la distribution des matières de réserve comme dans le cas des cellules parenchymateuses.

Pour les feuillus ou bois durs, la structure est légèrement différente. En effet, outre le fait que les fibres de feuillus sont 30 à 50 % plus courtes et 50 % plus fines que celles de résineux, on peut noter, en plus des trachéides, la présence de fibres libriformes ou de vaisseaux (Figure 1.1.2.e). Les fibres libriformes sont plus petites que les trachéides, elles sont effilées et ne comportent que des ponctuations simples. Au contraire, les vaisseaux sont de gros tubes, de taille et de forme spécifique à l'espèce végétale, dans lesquels circule la sève brute. Ils s'assemblent bout à bout pour former de grands tuyaux le long du tronc et occupent pratiquement un tiers du volume du bois.

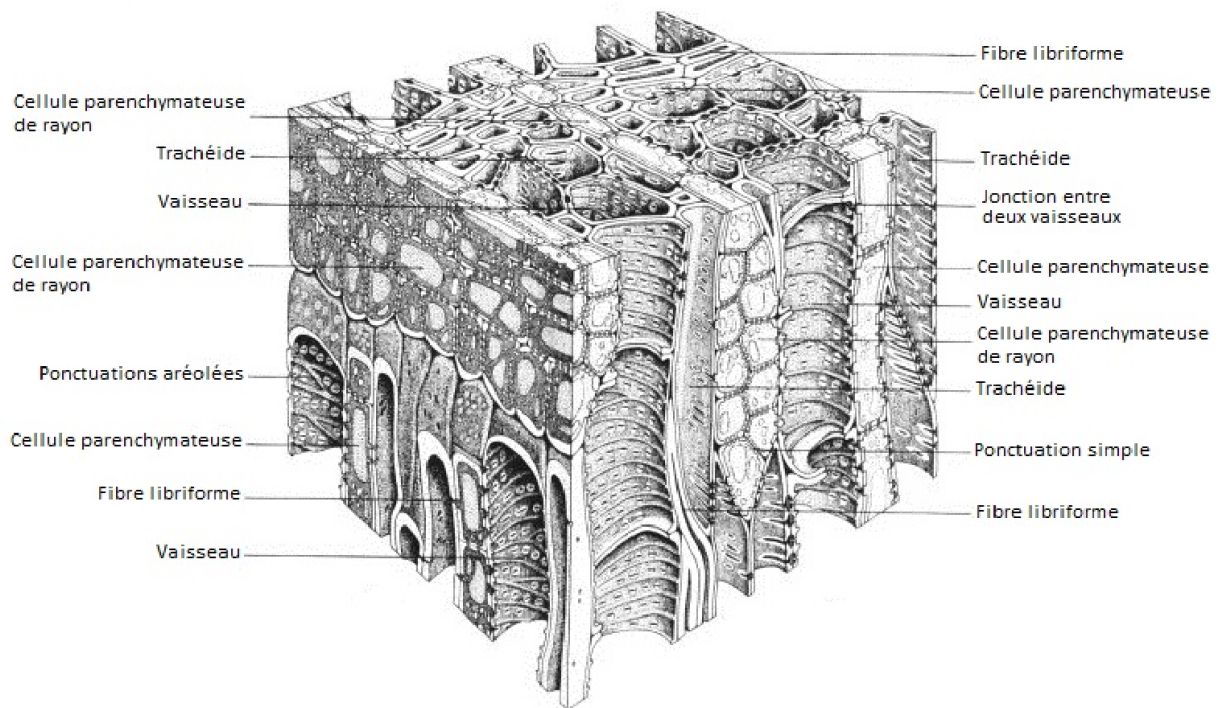


Figure 1.1.2.e : Structure schématique d'un bois dur.

Les fibres trachéides sont majoritairement composées de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines. Les chaînes de cellulose s'assemblent entre elles pour former des microfibrilles, à leur tour les microfibrilles s'assemblent en macrofibrilles, cimentées par les hémicelluloses et les lignines, enfin les macrofibrilles font de même pour former les fibres (Figure 1.1.2.f).

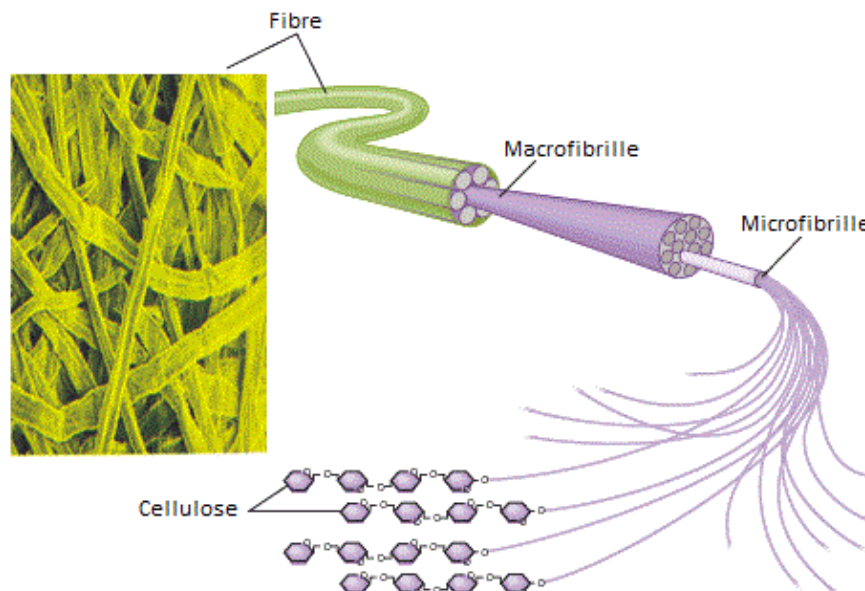


Figure 1.1.2.f : De la cellulose à la fibre.

Cette organisation fait de la cellulose le composant le plus important du bois (40 - 50 %) à côté des hémicelluloses (15 - 25 %) et des lignines (15 - 30 %). La cellulose est la matière

organique la plus abondante de la planète avec une masse estimée à plus de 50 milliards de tonnes.⁶

1.1.3. Les matériaux lignocellulosiques

Les matériaux lignocellulosiques sont des matériaux d'origine végétale, composés de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines, modifiées chimiquement ou non. L'un des plus anciens et des plus utilisés est le papier. La technologie le concernant s'est bien sûr nettement développée depuis les premiers papiers chinois d'il y a 2000 ans, que ce soit au niveau des additifs ou des procédés d'élaboration de pâtes à papier.

1.1.4. Les pâtes à papier

La fabrication de pâtes à papier consiste à isoler les fibres celluloses du bois tout en conservant au mieux leurs caractéristiques et leurs propriétés et pour cela il existe deux voies, une chimique et une mécanique. Si la production de pâte chimique requiert l'utilisation de liqueurs (solutions diluées de produits chimiques) afin de séparer les fibres par dégradation chimique du bois, la deuxième se base sur une action uniquement mécanique à l'aide de raffineurs.⁷

La mise en pâte mécanique donne les meilleurs rendements (90-95 %), car la composition des fibres obtenues est très proche du bois utilisé. En effet, peu de constituants du bois sont éliminés. La pâte mécanique contient les lignines et les hémicelluloses, ce qui entraîne une instabilité des caractéristiques de la pâte dans le temps, notamment son jaunissement. Ces procédés mécaniques abiment les fibres (schéma 1.1.4.a). La mise en pâte mécanique (MP) est très peu sélective puisque les fibres sont séparées en brisant les parois primaires ou secondaires. La mise en pâte thermomécanique (TMP) quant à elle comporte une étape de cuisson à la vapeur à haute pression avant le raffinage qui ramollit les lignines et facilite la séparation des fibres, épargnant mieux leur intégrité physique. Enfin, la mise en pâte chimicothermomécanique (CTMP) complète le lessivage à haute température du procédé TMP par l'ajout d'un léger traitement chimique éliminant une partie des lignines et des extractibles (éléments métalliques, résines, protéines...). Les différentes pâtes mécaniques sont obtenues avec un rendement élevé et offrent une bonne opacité, mais l'intégrité des fibres étant touchée elle ne possède pas une bonne résistance mécanique. De plus, les lignines restantes altèrent la qualité du papier lors de son vieillissement.

⁶ Encyclopædia Britannica.

⁷ C.J. Biermann, *Handbook of pulping and paper making*, Academic Press, Chap. 3.

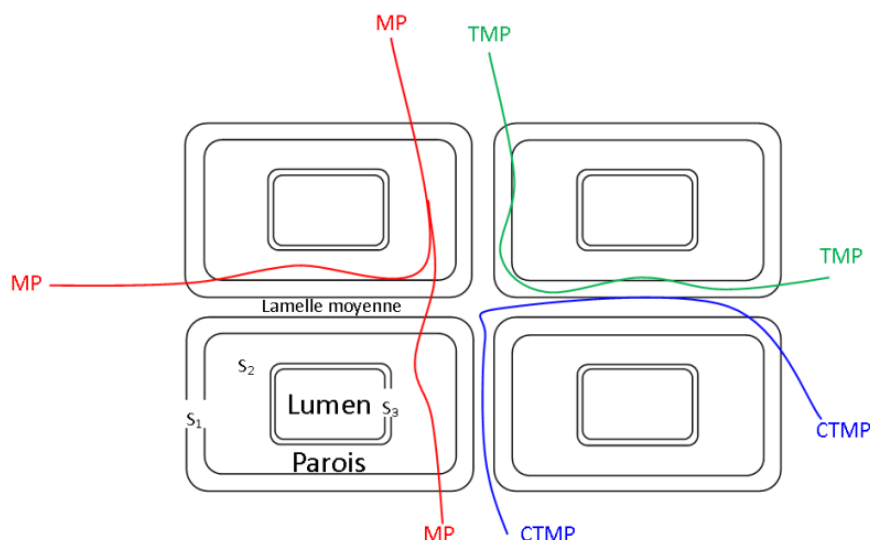


Schéma 1.1.4.a : Action des différents procédés mécaniques sur la séparation des fibres.

Il existe principalement deux procédés de mise en pâte chimique qui ont pour but, au contraire des procédés mécaniques, de séparer les fibres en dissolvant au cours de cuissons chimiques la lamelle mitoyenne et les lignines, ne modifiant que très peu la structure des fibres. La méthode de traitement aux sulfites est de moins en moins utilisée aujourd'hui en raison de la difficulté à recycler les effluents. Ce procédé repose sur l'action du dioxyde de soufre SO_2 qui transforme les lignines en matière soluble en milieu acide. Le procédé kraft, au contraire, a lieu en milieu basique et utilise de grandes quantités de soude et de sulfure de sodium pour dissoudre les lignines et une partie des hémicelluloses. Les principaux inconvénients de ce procédé restent les nombreuses étapes de blanchiment et la production de mercaptans, des composés soufrés malodorants. Le procédé kraft est néanmoins le procédé le plus utilisé pour la fabrication de pâte à papier dans le monde en raison des meilleures propriétés de résistance de la pâte obtenue, de la possibilité de son application à toutes les espèces de bois, ainsi qu'en raison de la mise en place de systèmes efficaces de récupération des produits chimiques. Les pâtes chimiques sont obtenues avec un rendement plus faible que les pâtes mécaniques (50-55 %), elles ont une très bonne résistance mécanique et supportent beaucoup mieux le passage du temps puisqu'il n'y a pas ou peu de jaunissement dû à la lumière. Ce sont de très bons supports pour des réactions chimiques, en particulier pour leur très forte concentration en cellulose (environ 95 %). Ces pâtes ont déjà subi des modifications chimiques à l'échelle industrielle, comme par exemple pour la production de viscose.

1.2. La cellulose

La cellulose a été décrite pour la première fois en 1838 par Anselme Payen. Il la décrit comme une fibre résistante et solide. Cette fibre est obtenue après différents traitements de divers végétaux avec des acides, de l'ammoniac suivi d'extractions du résidu

obtenu avec de l'eau, puis de l'alcool et enfin de l'éther. Après une analyse élémentaire il proposa une formule brute : $C_6H_{10}O_5$ et fit l'analogie avec l'amidon.⁸

1.2.1. Structure de la cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire, composé uniquement de D-glucopyranose reliés par des liaisons β -1,4. L'unité répétitive, composée de deux glucoses, est appelée cellobiose (schéma 1.2.1.a).⁹

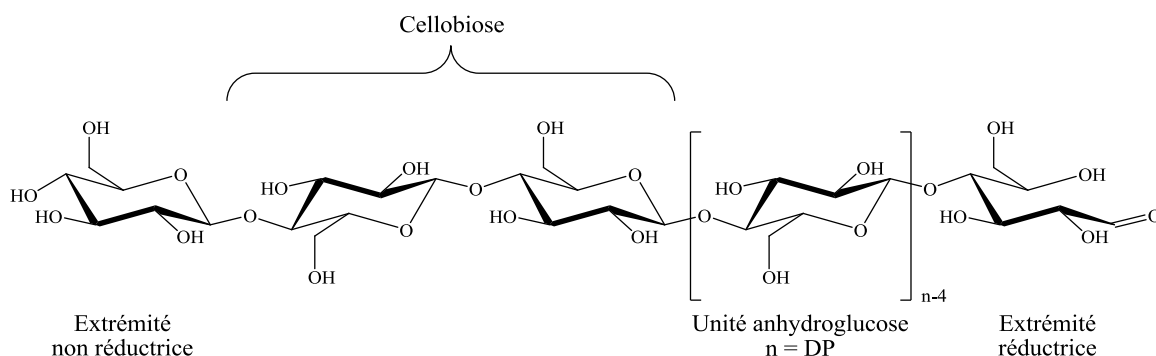


Schéma 1.2.1.a : Structure d'une chaîne de cellulose.

Les deux extrémités d'une chaîne sont chimiquement différentes. L'une est appelée extrémité réductrice et correspond à l'extrémité dont la fonction alcool anomérique de l'unité anhydroglucose est libre. De ce fait, la forme hémiacétal est en équilibre avec la forme aldéhyde minoritaire. L'autre extrémité est appelée extrémité non réductrice, car le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique empêchant l'équilibre avec la forme aldéhyde. La cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation (D.P.), autrement dit le nombre d'unités anhydroglucose qui composent la chaîne. Le D.P. varie en fonction de l'espèce végétale fournissant la cellulose et la méthode de son extraction (tableau 1.2.1.a).

Tableau 1.2.1.a : Degré de polymérisation de cellulose provenant de différentes espèces végétales.¹⁰

Espèce végétale	D.P.
Épicéa (épinette)	8 000
Bouleau	10 000
Chanvre, lin	9 000
Coton	20 000
Algue valonia	26 500

Le D.P. peut être déterminé de différentes manières, par dosage en réduisant la fonction aldéhyde de la chaîne, par diffusion de la lumière, par chromatographie d'exclusion

⁸ a) Payen A., *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1838**, 7, 1052. b) Payen, A., *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1838**, 7, 1125.

⁹ Hon D. N.-H., Shiraishi N., *Wood and cellulosic chemistry*, Marcel Dekker, Chap. 3.

¹⁰ Daneault C., *Chimie du bois et des dérivés cellulosiques*, CHM-6001, UQTR.

stérique ou encore par mesure de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'un couple polymère/solvant en utilisant la loi de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) :¹¹

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

K et **a** sont des constantes variant en fonction du couple solvant/polymère et de la température, **M** désigne la masse moléculaire moyenne du polymère. Cette méthode donne un résultat inférieur au D.P. réel de la cellulose, principalement à cause de la dégradation entraînée par les solvants utilisés.¹²

La cellulose forme de nombreuses liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires (schéma 1.2.1.b), de la même manière, des molécules d'eau vont se lier intimement à celle-ci par des liaisons hydrogène.

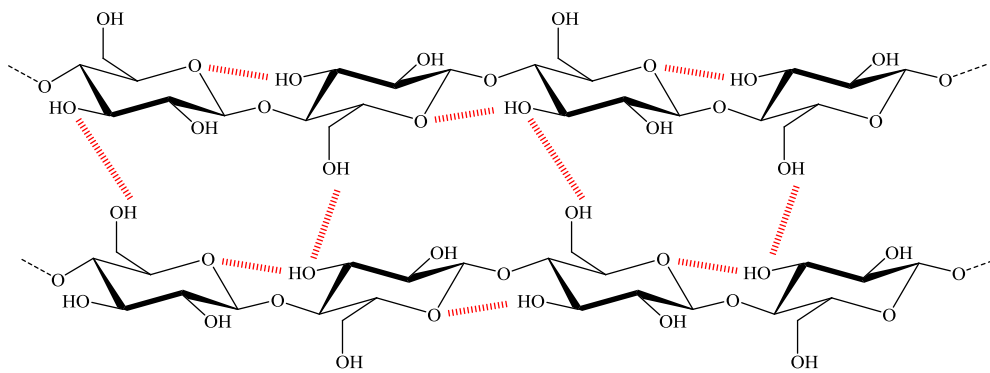


Schéma 1.2.1.b : Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose.

Ce sont toutes ces liaisons hydrogènes qui confèrent à la cellulose ses principales propriétés, la rendant notamment insoluble dans l'eau et lui conférant sa structure fibrillaire et partiellement cristalline. Les microfibrilles de cellulose possèdent des parties cristallines parfaitement ordonnées ainsi que des zones amorphes, au contraire, désordonnées (schéma 1.2.1.c).

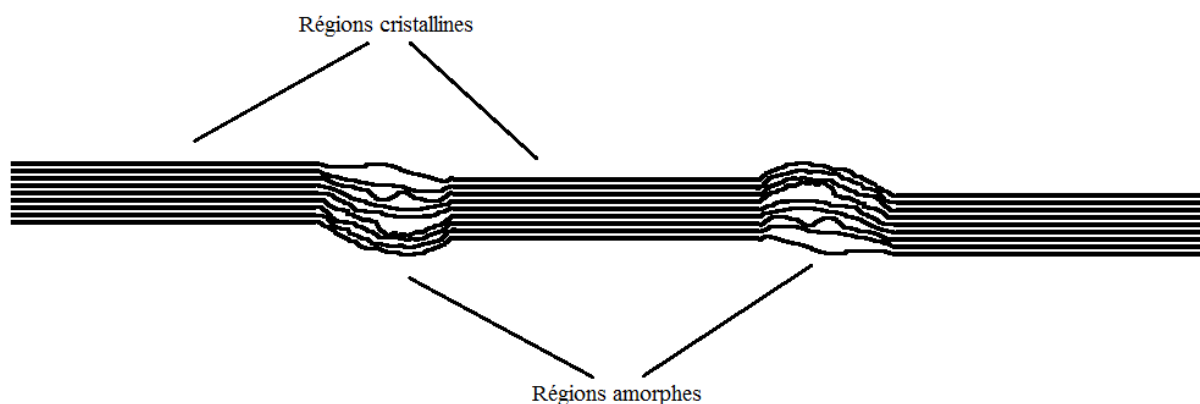


Schéma 1.2.1.c : Alternance des régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose.

¹¹ Flory P.J., *Principles of polymer chemistry*, Cornell University, New York, chap. 7, 1953.

¹² Kasaai M.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *86*, 2189-2193.

Les régions cristallines sont les plus stables chimiquement car l'empilement cristallin ne permet d'accéder qu'aux chaînes externes lors des réactions, au contraire des régions amorphes où la majorité des chaînes va être accessible aux composés chimiques.

La cellulose possède un polymorphisme important, l'existence de sept morphologies a été démontrée par des études de RMN, FTIR et de diffraction des rayons X : I α , I β , II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}. Le schéma 1.2.1.d présente les conditions nécessaires pour passer d'une forme à une autre¹³ :

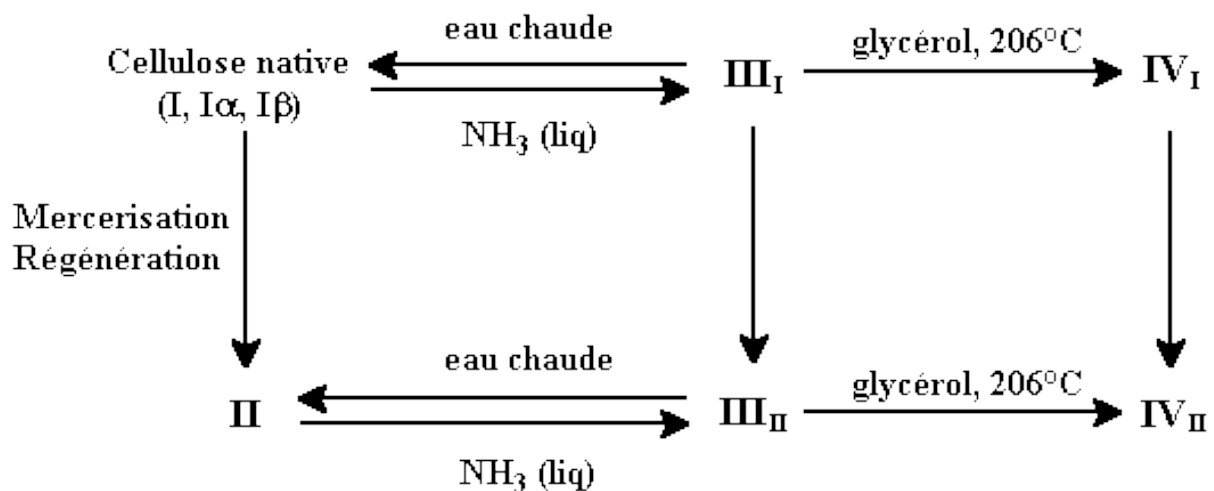


Schéma 1.2.1.d : Conditions de conversion des différentes morphologies de cellulose.

Les formes les plus courantes sont les morphologies I et II. La cellulose I est la cellulose native, la cellulose II est obtenue irrémédiablement par mercérisation de la cellulose I en la plongeant dans une solution de soude à 18 % ou par régénération de la viscosse (reformation de la cellulose à partir de la cellulose substituée par du sulfure de carbone). Les celluloses III et IV sont obtenues respectivement par un traitement à l'ammoniac et par chauffage dans le glycérol. Les chaînes de la cellulose I sont toutes orientées de façons identiques alors que celles de la cellulose II sont orientées antiparallèlement (schéma 1.2.1.e).

¹³ Kroon-Batenburg L.M.J., Bouma B., Kroon K., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5695-5699.

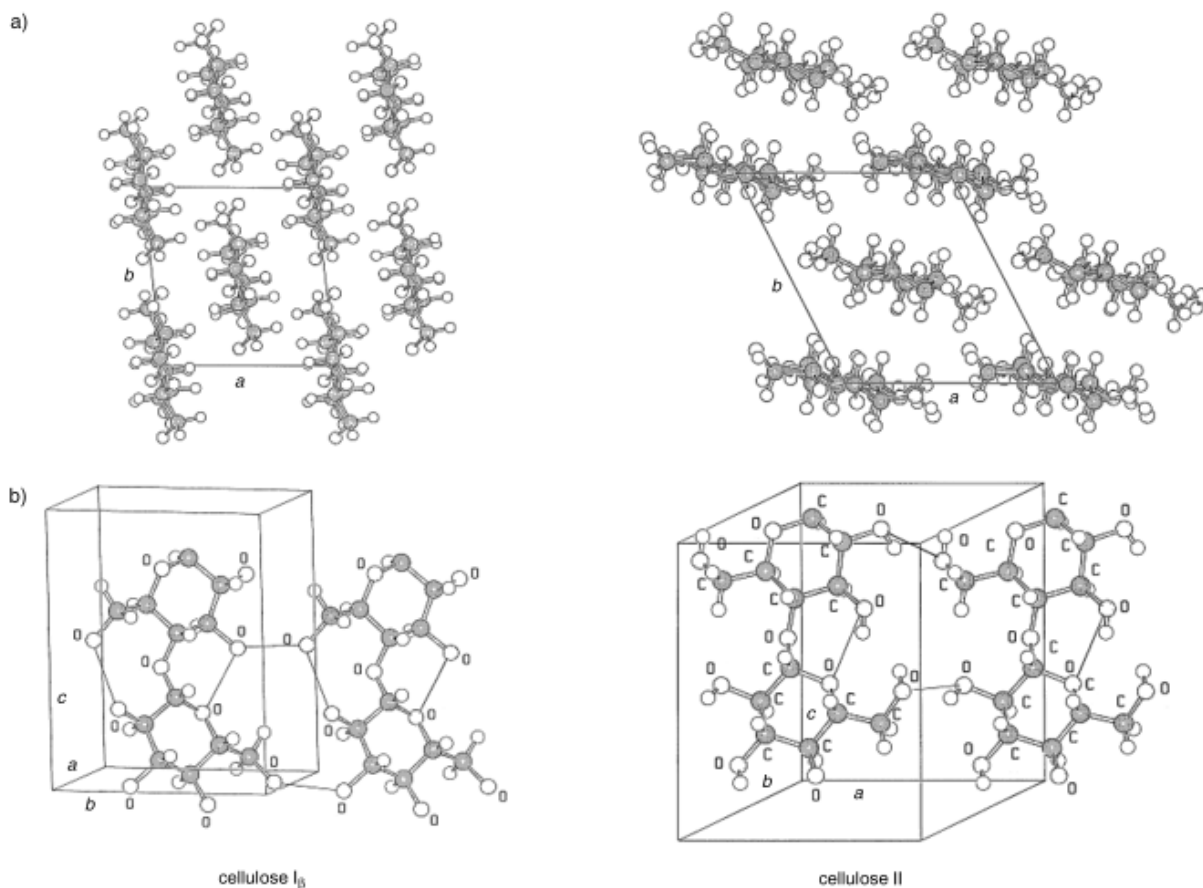


Schéma 1.2.1.e : Position des liaisons hydrogène dans : a) la cellulose I ; b) la cellulose II.¹⁴

Ce changement d'orientation des chaînes entraîne une modification des liaisons hydrogène intermoléculaires, une modification de l'angle interfeuillelet et donc la formation d'un plus grand nombre de liaisons hydrogène lui conférant une stabilité thermodynamique accrue.

Chimiquement parlant la cellulose peut être considérée comme un polyol dont bon nombre de groupements hydroxyle sont engagés dans des liaisons hydrogène.

1.2.2. Modification chimique de la cellulose

La modification chimique de la cellulose peut s'avérer ardue compte tenu de ses caractéristiques structurales particulières. Les différents types de modifications possibles sur la cellulose¹⁵ (Schéma 1.2.2.a) peuvent être classés en deux catégories : les réactions modifiant le squelette cellulosique et celles touchant les groupements hydroxyles des unités anhydroglucose.

¹⁴ Klemm D., Heublein B., Fink H., Bohn A. *Ang. Chemie (Intl. Edn.)*, **2005**, *44*, 3358-3393.

¹⁵ Isogai A., *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. D.N.S. Hon. ; Shiraishi N., *chap. 14, Chemical modification of cellulose*, **2000**.

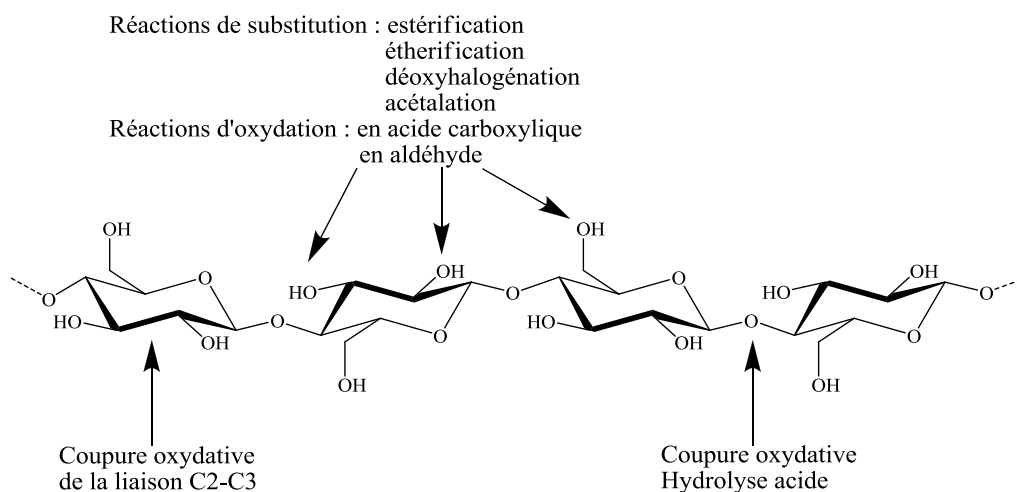


Schéma 1.2.2.a : Modifications chimiques classiques de la cellulose.

En raison du grand nombre de liaisons hydrogène qu'elle contient, la cellulose doit la plupart du temps subir un traitement préalable permettant son activation afin de faciliter les réactions chimiques.

La cellulose peut être activée soit pour permettre la dissolution ou une modification chimique. Plusieurs procédés existent, certains sont connus depuis longtemps, comme la mercerisation, inventée en 1844 (traitement de la cellulose dans une solution de soude à 18 %) ¹⁶ ou la préparation de l'hydrocellulose de Girard ¹⁷ (traitement acide rapide de la cellulose conduisant à une hydrolyse partielle), ces deux traitements permettent de rompre les liaisons hydrogène et entraînent donc un gonflement des fibres. Tous sont suivis par des lavages successifs avec des solvants déshydratants, tels que le méthanol, l'acétone et l'hexane, puis le stockage au dessiccateur. Ces opérations permettent d'éviter la réhydratation de l'échantillon et la formation de nouvelles liaisons hydrogène. Cependant, la structure finale de la cellulose après activation reste floue.

1.2.3. Dissolution de la cellulose

Un autre moyen de faciliter les réactions chimiques consiste à travailler dans un milieu homogène. Par ailleurs, il est impossible de réaliser des modifications à la température de fusion de la cellulose, car celle-ci se dégrade avant de fondre. Reste la solution de dissoudre la cellulose dans un solvant, mais les liaisons hydrogène rendent la cellulose native insoluble dans la plupart des solvants organiques et dans l'eau. Les solvants capables de dissoudre la cellulose peuvent être classés en deux familles : les solvants dérivatisants et les non dérivatisants. Dans la première famille, le solvant réagit avec la cellulose pour former des intermédiaires cellulosiques organo-solubles et hydrolytiquement instables, on peut citer les couples DMF/N₂O₄ ou DMSO/formaldéhyde. Les inconvénients de

¹⁶ Kwatra H.S., Caruthers J.M., Tao B.Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 2647-2651.

¹⁷ Girard A., *Ann. Chim. Phys.*, **1881**, 24, 333.

ces solvants résident dans leur toxicité importante et dans le fait qu'ils entraînent parfois des réactions parasites débouchant sur des incertitudes structurelles.

Ces difficultés de dissolution ont conduit au développement de la deuxième famille de solvants, « les solvants non dérivatisants ». Ces derniers ne modifient pas chimiquement la cellulose. Parmi les solvants aqueux, on trouve les solutions d'hydroxyde de cuprammonium (Cuam) et d'hydroxyde de cupriéthylénediamine (Cuen). Le système chlorure de lithium/*N,N*-diméthylacétamide est le plus utilisé des solvants organiques non dérivatisants. McCormick et coll.¹⁸ ont développé le système LiCl/DMAc en 1979, en formant un complexe avec les groupements hydroxyle de la cellulose (Schéma 1.2.3.a), le lithium permet de rompre les liaisons hydrogène et d'obtenir une solution de cellulose homogène et limpide. Ce système est d'autant plus intéressant qu'il ne dégrade presque pas la cellulose¹⁹. Cette dernière a néanmoins besoin d'un traitement préalable pour être dissoute. Une série d'échange de solvants H₂O/ MeOH et MeOH/DMAc est nécessaire pour pouvoir effectuer la dissolution dans le LiCl/DMAc à une température de 70 °C. Le chlorure de lithium peut être remplacé par le bromure de lithium et le DMAc par la *N*-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP), le *N,N*-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone (DMI) ou encore la *N*-méthylpyridine. Enfin, Heinze et coll.²⁰ ont récemment montré que l'on peut dissoudre la cellulose en utilisant le mélange de solvant fluorure de tétrabutylammonium trihydrate/DMSO. Néanmoins, le système DMAc/LiCl précédemment évoqué reste le plus utilisé aussi bien pour la modification chimique que pour sa dissolution dans un but analytique.

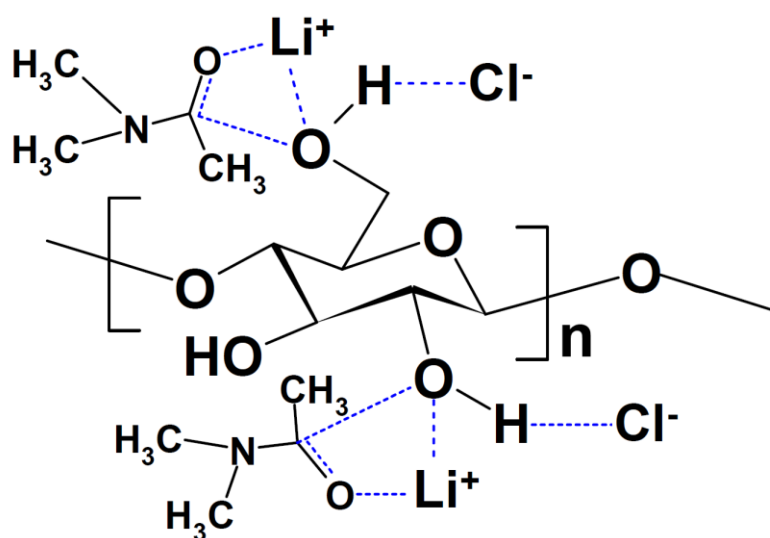


Schéma 1.2.3.a : Complexation de la cellulose dans le système LiCl/DMAc.

¹⁸ Dawsey T.R., McCormick C.L., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1990**, C30, 405-440.

¹⁹ Sjöholm E., Gustafsson K., Eriksson B., Brown W., Colmsjö A., *Carbohydr. Polym.*, **2000**, 41, 153-161.

²⁰ a) Heinze T., Dicke R., Koschella A., Kull A.H., Klohr E.A., Koch W., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 627-631. b) Ass B.A.P., Frollini E., Heinze T., *Macromol. Biosci.*, **2004**, 4, 1008-1013.

Dans le cas de la cellulose de faible D.P., Isogai et Atalla²¹ ont obtenu une solution aqueuse limpide à 5 % de soude contenant 2 % cellulose après une congélation et une décongélation de la solution. De même, Zhang²² ainsi que ses collaborateurs ont élaboré une méthode utilisant une solution aqueuse d'urée contenant également soit de l'hydroxyde de lithium ou de sodium et l'ont utilisée pour réaliser plusieurs réactions de modification de la cellulose. De la même manière que pour le système LiCl/DMAc et ses analogues, la congélation de la solution aqueuse de cellulose va permettre de briser les liaisons hydrogènes interchaînes et ainsi les ions sodium ou lithium vont pouvoir former les complexes cellulosiques solubles en milieu aqueux.

Depuis 2002, un nouveau type de solvants non dérivatisants est utilisé pour dissoudre la cellulose : les liquides ioniques.²³ Ces sels, possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieur à la température ambiante, présentent des propriétés particulièrement intéressantes pour la solubilisation de composés organiques et même inorganiques. De bons résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium. En effet ce liquide ionique permet une dissolution plus rapide de la cellulose de D.P. faible et moyen, il permet également l'obtention de solutions de concentrations supérieures, en comparaison avec le système DMAc/LiCl. Plusieurs modifications de la cellulose ont été réalisées avec succès dans ces solvants,²⁴ montrant ainsi que les liquides ioniques peuvent être considérés comme des solvants efficaces pour la dissolution de la cellulose.

Les modifications chimiques de la cellulose, et plus généralement des polysaccharides, ont commencé au 19^{ème} siècle. Celles-ci ont été réalisées dans le but de créer de nouveaux matériaux lignocellulosiques comme la viscose, la nitrocellulose et bien d'autres.

1.2.4. Un exemple : la viscose

La viscose ou rayonne est un tissu d'origine cellulosique inventé par Hilaire de Chardonnet en 1884. Il s'agit en fait de xanthate de cellulose obtenu par un traitement à la soude et au sulfure de carbone (schéma 1.2.4.a).

²¹ Isogai A., Atalla R.H., *Cellulose*, **1998**, 5, 309-319.

²² a) Cai J., Zhang L., *Macromol. Biosci.*, **2005**, 5, 539-548. b) Zhou J., Qin Y., Liu S., Zhang L., *Macromol. Biosci.*, **2006**, 6, 84-89. c) Ke H., Zhou J., Zhang L., *Polymer Bulletin*, **2006**, 56, 349-357. d) Cai J., Zhang L., Chang C., Cheng G., Chen X., Chu B., *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 1572-1579. e) Song Y., Sun Y., Zhang X., Zhou J., Zhang L., *Biomacromolecules*, **2008**, 9, 2259-2264. f) Liu S., Zhang L., *Cellulose*, **2009**, 16, 189-198.

²³ Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4974-4975.

²⁴ a) Barthel S., Heinze T., *Green Chem.*, **2006**, 8, 301-306. b) Cao Y., Wu J., Meng T., Zhang J., He J., Li H., Zhang Y., *Carbohydr. Polym.*, **2007**, 69, 665-672. c) Turner M.B., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D., *Biomacromol.*, **2004**, 5, 1379-1384. d) Gericke M., Schaller J., Liebert T., Fardim P., Meister F., Heinze T., *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 89, 526-536.

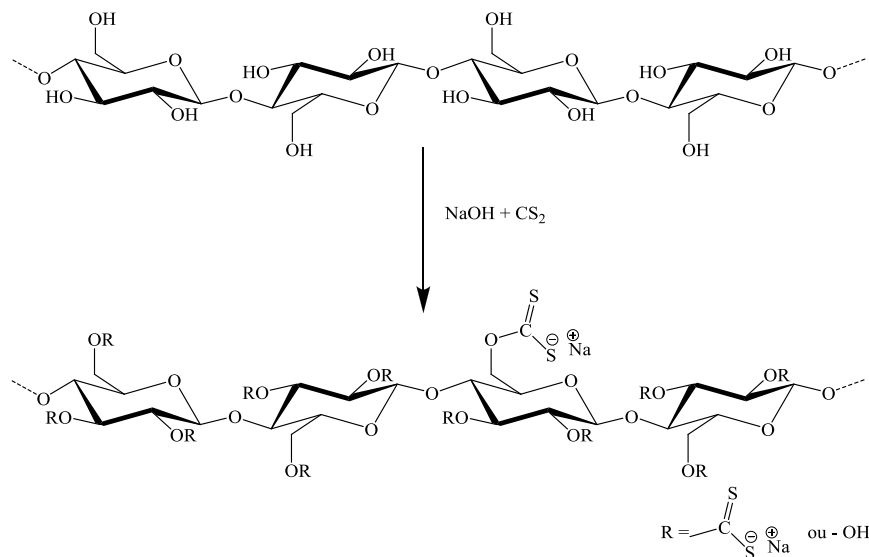


Schéma 1.2.4.a : Synthèse de la viscose.

Le xanthate de cellulose est ensuite extrudé ou filé pour produire des filaments (viscose) ou un film (cellophane). Sur la photo 1.2.4.b, on peut clairement voir que les fibres de viscose sont uniformes et pleines contrairement aux fibres de cellulose initiales. Même si elle est largement concurrencée par les fibres synthétiques issues des produits pétroliers, la viscose redevient aujourd'hui un produit de substitution intéressant car le xanthate de cellulose permet aussi la fabrication d'éponges végétales ou de boyaux de dialyses. Ce regain d'intérêt est valable pour de nombreux matériaux issus des végétaux.

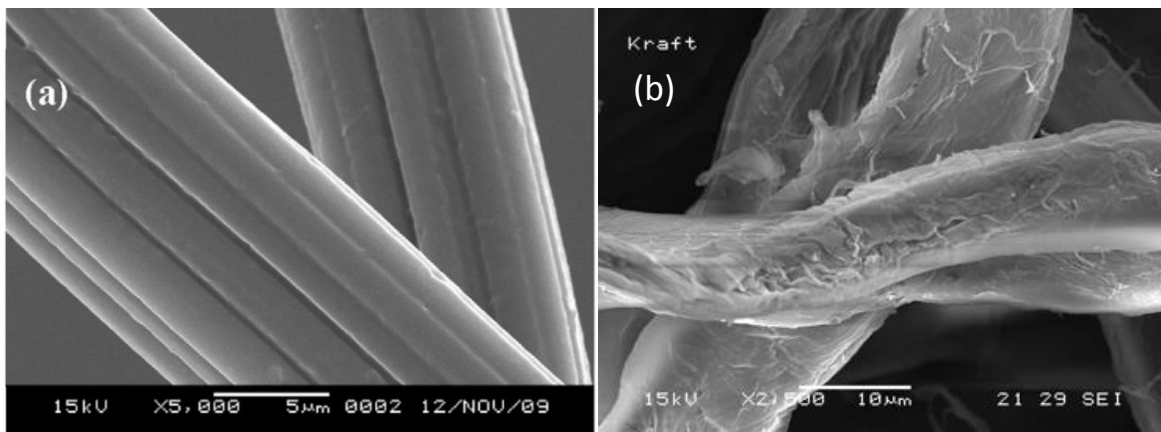


Photo 1.2.4.b : Clichés MEB de fibres de viscose X 5000 (a) et de fibre papetière X 2500 (b) réalisés au CRML.

La poursuite du développement de nouveaux matériaux lignocellulosiques comme substituts aux dérivés pétroliers se fait d'autant plus pressante que les ressources pétrolières disparaissent. Afin de se substituer à ces derniers, les matériaux lignocellulosiques subissent différentes modifications. L'une d'entre elles s'appuie sur des réactions de réticulation entraînant la création d'un réseau tridimensionnel reliant les fibres de cellulose entre elles, améliorant ainsi les propriétés de résistance et le comportement de ces matériaux. C'est ce type de modification qui nous a particulièrement intéressés.

1.2.5. La réticulation de la cellulose

Une étude bibliographique a montré qu'une des principales applications de la réticulation des matériaux lignocellulosiques est la préparation d'hydrogels servant dans de nombreux domaines d'applications comme l'agroalimentaire ou les biomatériaux. Ces hydrogels sont constitués d'un réseau tridimensionnel qui piège une grande quantité d'eau. Les gels peuvent être divisés en deux catégories²⁵ basées sur le type des liens formant le réseau : les gels physiques, formés par liaisons ioniques ou hydrogène, et les gels chimiques formés par création de liaisons covalentes. C'est ce dernier type de liaison qui nous intéresse. Parmi tous les exemples de préparation d'hydrogels covalents à partir de matériaux lignocellulosiques on peut citer le travail de Ma et coll.²⁶ qui utilisent une méthode de polymérisation radicalaire. Ils développent un hydrogel super-absorbant (schéma 1.2.5.a) en incluant des particules de montmorillonite (MMT) dans un réseau créé par copolymérisation de carboxyméthylcellulose (CMC), d'acide acrylique (AA), d'acrylamide (AM), d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique (AMPS) et de *N,N'*-méthylène-*bis*-acrylamide (MBA).

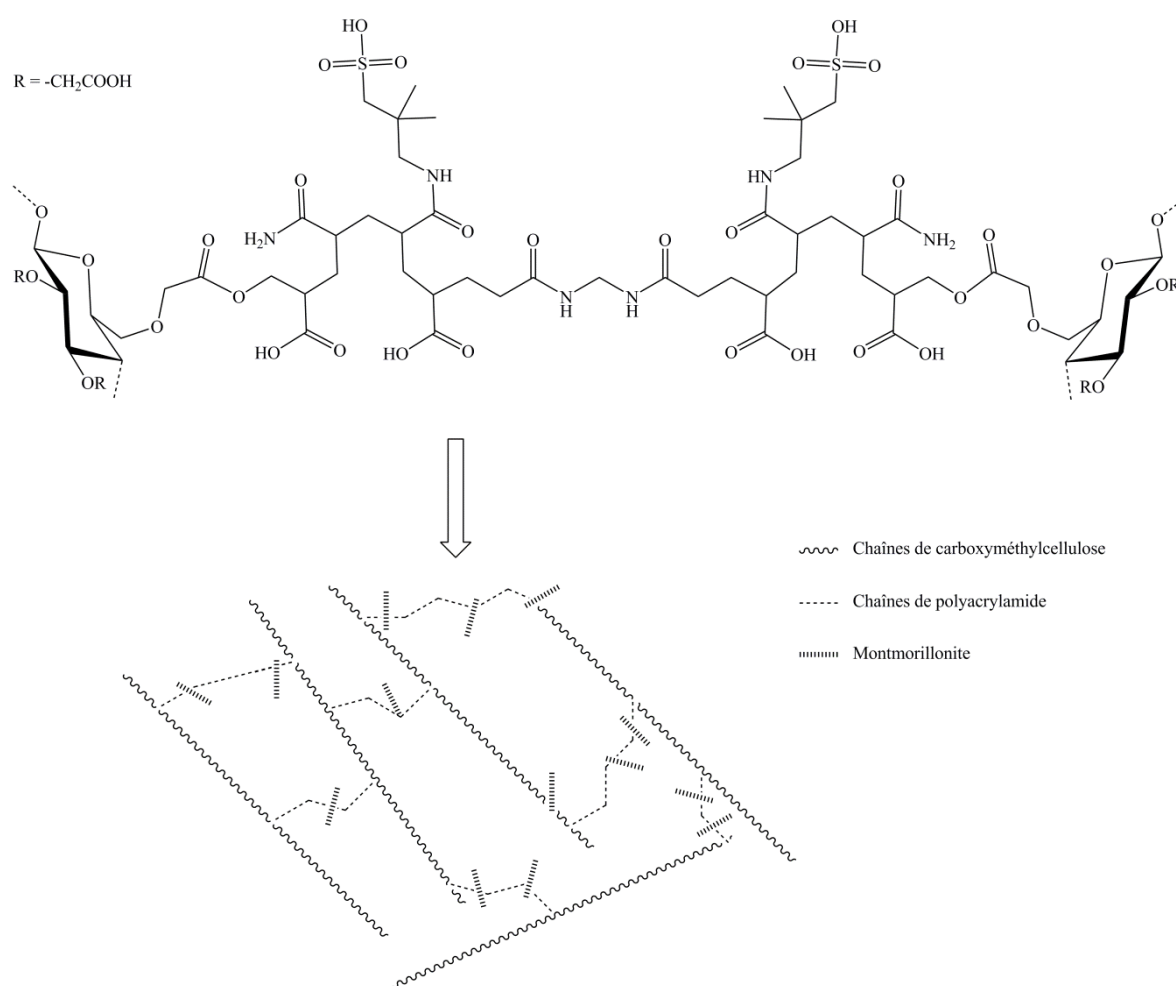


Schéma 1.2.5.a : Hydrogel super-absorbant.

²⁵ Chang C., Zhang L., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *84*, 40-53.

²⁶ Bao Y., Ma J., Li N., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *84*, 76-82.

Lawal et coll.²⁷ ont choisi d'utiliser des di- ou des polyglycidyles de longueurs différentes pour transformer en esters les groupements carboxylate de la carboxyméthylcellulose afin de préparer un hydrogel dans le but de l'utiliser pour la distribution de substances bioactives (schéma 1.2.5.b). Il est possible de faire varier les propriétés d'absorption du gel obtenu en faisant varier la longueur de la chaîne et le nombre de fonctions époxyde dans le cas des polyglycidyles. En effet une chaîne plus longue et une plus faible quantité d'époxydes conduisent à une plus grande capacité d'absorption et à l'inverse une diminution de la capacité de relargage des composés absorbés.

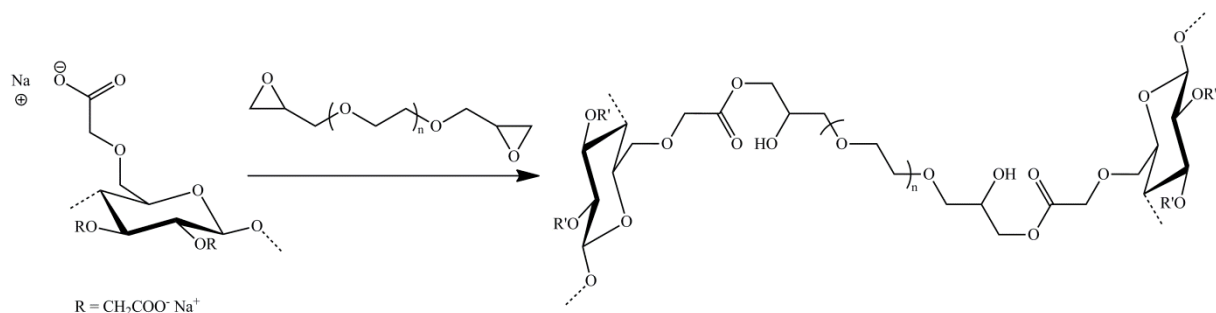


Schéma 1.2.5.b : Hydrogel distributeur de substances bioactives (exemple avec un diglycidyle).

Zhang et coll.²⁸ décrivent quant à eux la préparation d'un hydrogel combinant deux réseaux tridimensionnels similaires aux exemples précédents. Le premier formé par réaction de poudre de cellulose avec l'épichlorhydrine (ECH), puis le deuxième par polymérisation radicalaire des monomères de *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) après leur absorption par le gel de cellulose conduisant à une réticulation croisée. L'hydrogel résultant de ce processus montre une structure homogène et une bonne propriété d'absorption.

La réticulation a également été utilisée à d'autres fins. Venditti et coll.²⁹ ont par exemple obtenu une mousse superabsorbante en réticulant les hémicelluloses et le chitosan par l'intermédiaire de l'acide citrique (schéma 1.2.5.c). Cette mousse possède notamment des propriétés supérieures à celles de les hémicelluloses réticulées par de l'acide citrique, comme une augmentation du pouvoir absorbant ou la diminution de la perte de matière en milieu aqueux.

²⁷ Lawal O.S., Yoshimura M., Fukae R., Nishinari K., *Colloid Polym. Sci.*, **2011**, 289, 1261-1272.

²⁸ Chang C., Han K., Zhang L., *Polym. Adv. Technol.*, **2011**, 22, 1329-1334.

²⁹ Salama A., Vendittia R.A., Pawlaka J.J., El-Tahlawy K., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 84, 1221-1229.

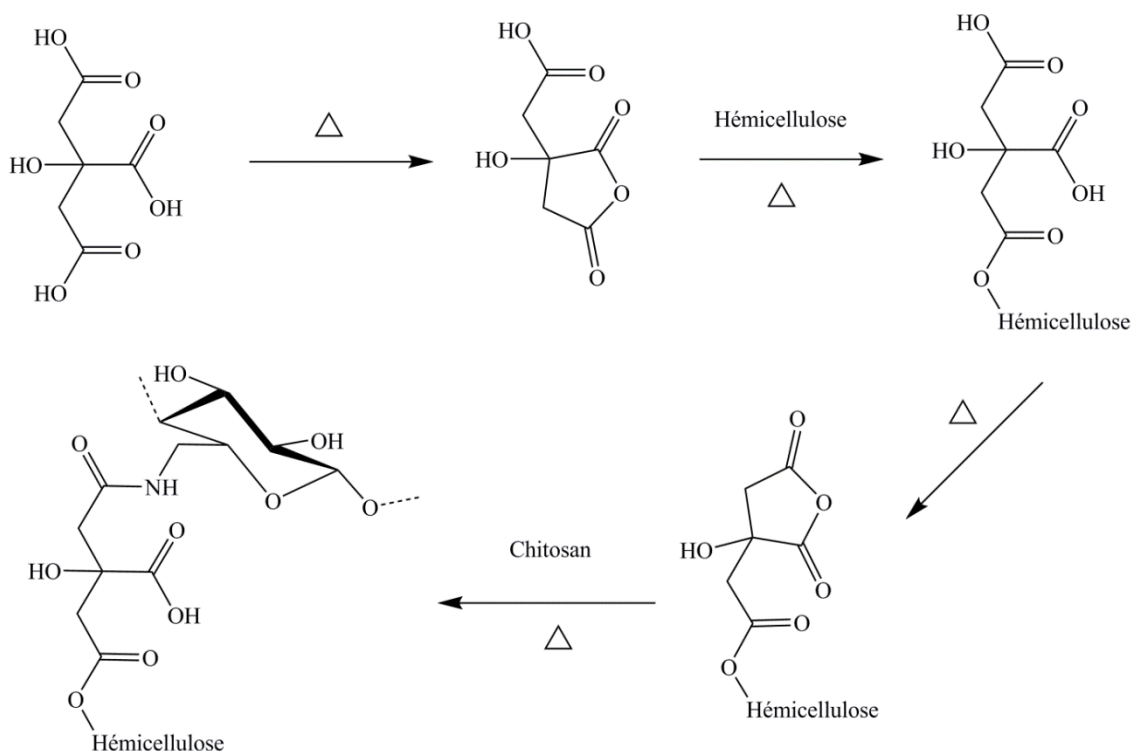


Schéma 1.2.5.c : Mousse super-absorbante.

Toujours en utilisant l'acide citrique comme agent de réticulation, Yang et coll.³⁰ ont obtenu des films d'amidon avec une meilleure résistance à la tension, à la dissolution dans l'eau ou dans l'acide formique, et une stabilité thermique accrue.

Bordély et coll.³¹ se sont quant à eux intéressés à la synthèse de nanoparticules à partir d'acide hyaluronique réticulé par l'intermédiaire de la 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine). L'étude réalisée a permis de montrer que les propriétés structurales des particules d'échelle nanométrique obtenues ont pu être contrôlées en variant les quantités de diamine, d'acide hyaluronique ainsi que les paramètres du milieu réactionnel.

Le dernier exemple³² concerne l'augmentation de la force humide du papier. La réticulation est réalisée par l'intermédiaire d'une diamine (dihydrasid d'acide adipique) qui réagit avec les groupements carboxylates de la carboxyméthylcellulose adsorbée à la surface des fibres de pâte Kraft. Tejado et coll. constatent une augmentation allant jusqu'à 500 % de la force humide des feuilles de papier formées en laboratoire.

Le développement de nouveaux matériaux à partir de polysaccharides est donc un sujet de recherche contemporain comme le montrent les exemples précédents et les domaines d'applications possibles sont très vastes.

³⁰ Reddy N., Yang Y., *Food Chem.*, **2010**, *118*, 702-711.

³¹ Maroda M., Bodnár M., Berkó S., Bakó J., Erős G., Csányi E., Szabó-Révész P., Hartmann J.F., Kemény L., Borbély J., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *83*, 1322-1329.

³² Tejado A., Antal M., Liu X., van de Ven T.G.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, *50*, 5907-5913.

1.3. Objet du travail

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction générale, l'industrie papetière canadienne subit une crise économique importante et doit par conséquent trouver de nouveaux débouchés pour la pâte à papier. C'est dans cette optique que nous avons travaillé à la modification chimique des fibres de pâte à papier dans le but de développer des matériaux plus résistants. La réticulation à différents taux des fibres de pâte à papier et la maîtrise de ces taux de réticulation, permettrait de créer des réseaux tridimensionnels renforcés et conduirait ainsi à de nouveaux matériaux présentant des caractéristiques physiques différentes (Schéma 1.3.a).

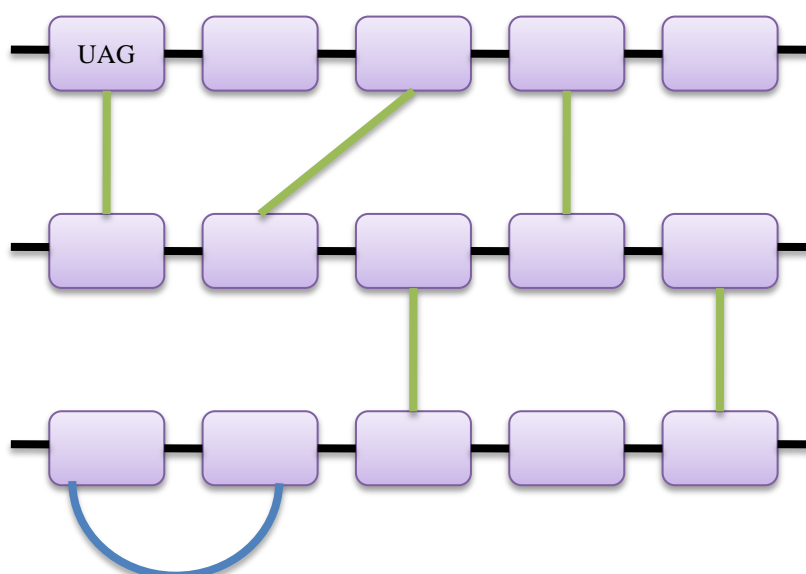


Schéma 1.3.a : Réticulation des fibres cellulosiques de la pâte à papier.

Au cours de notre étude, nous nous sommes penchés sur les principes de la « click chemistry » et nous avons choisi d'utiliser la réaction de cycloaddition 1-3 dipolaire de Huisgen³³ pour procéder à la réticulation des fibres lignocellulosiques. Cette réaction est réalisée par condensation d'un alcyne vrai et d'un azoture pour former un cycle triazole reliant les deux chaînes de polysaccharides. La condensation des deux fonctions différentes, va nous permettre d'éviter les réactions intra-chaîne (Schéma 1.3.a, en bleu) lors de la réticulation et donc de favoriser la création du réseau tridimensionnel (Schéma 1.3.a, en vert).

1.4. La réaction de « click chemistry » et la cellulose

L'émergence du concept de « click chemistry » et plus particulièrement la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un alcyne et un azoture catalysée par le cuivre (CuAAC) ont eu un impact sur la chimie des polysaccharides et ce dans plusieurs domaines

³³ Huisgen R., *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, 1984.

d'applications.³⁴ Parmi les exemples d'applications de la CuAAC à la cellulose on peut citer plus particulièrement le travail de Hafrén et coll.³⁵ qui décrivent l'estérification d'un morceau de papier par l'acide 5-hexynoïque puis la fixation de l'azidocoumarine par réaction de click chemistry. Une fois le lien triazole créé, le système coumarine/triazole va devenir fluorescent, prouvant l'efficacité de la réaction de CuAAC.

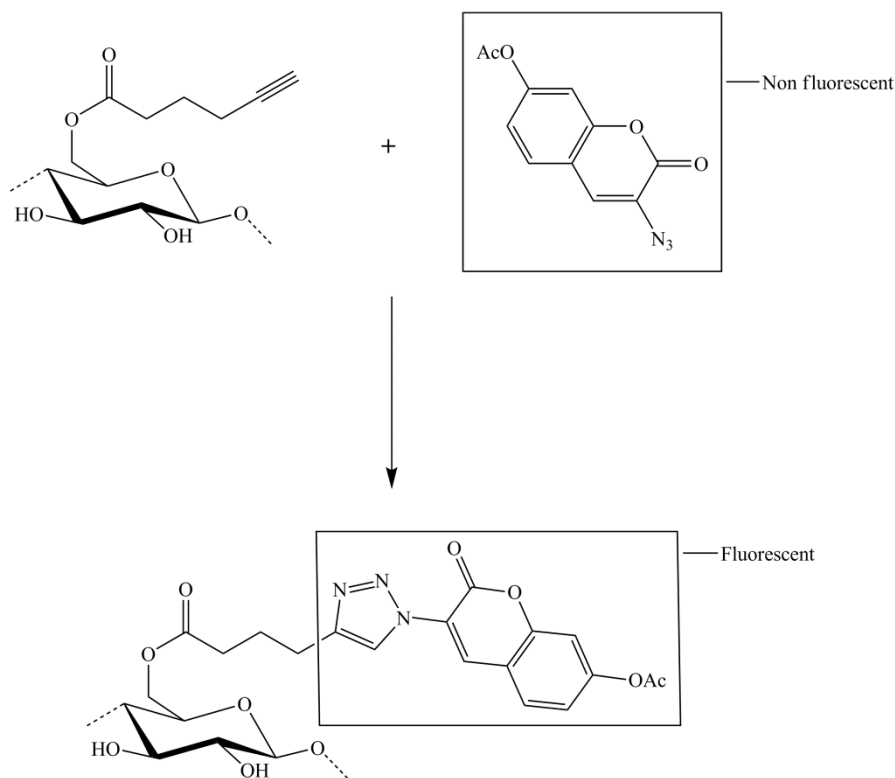


Schéma 1.4.a : Papier fluorescent.

La CuAAC a également été utilisée afin de réticuler la cellulose. Argyropoulos et coll. ainsi que Heinze et coll.³⁶ ont utilisé cette réaction dans le but de développer une nouvelle méthode de préparation d'hydrogel de cellulose. Les premiers auteurs ont travaillé sur des nanocristaux de cellulose dont le groupement hydroxyle primaire a été oxydé par du TEMPO afin de permettre d'une part la fixation de la propargylamine et d'autre part celle de la 11-azido-3,6,9-trioxaundecan-1-amine par l'intermédiaire de réactions d'amidation (Schéma 1.4.b, A). Heinze et coll. ont quant à eux substitués par des groupements carboxyméthyle sodiques les fonctions alcool libres des substrats portant les fonctions alcyne et azoture afin de pouvoir travailler en milieu aqueux lors de la réaction de click chemistry et ainsi obtenir en quelques minutes un hydrogel (Schéma 1.4.b, B).

³⁴ a) Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Boëns B., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R., *Polymers*, **2011**, 3, 1607-1651. b) Faugeras P.-A., Elchinger P.-H., Boëns B., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R., *Euro. J. Org. Chem.*, **2012**, 22, 4087-4105.

³⁵ Hafrén J., Zou W., Córdova A., *Macromol. Rapid Comm.*, **2006**, 27, 1362-1366.

³⁶ a) Filpponen I., Argyropoulos D.S., *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 1060-1066. b) Koschella A., Hartlieb M., Heinze T., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 86, 154-161.

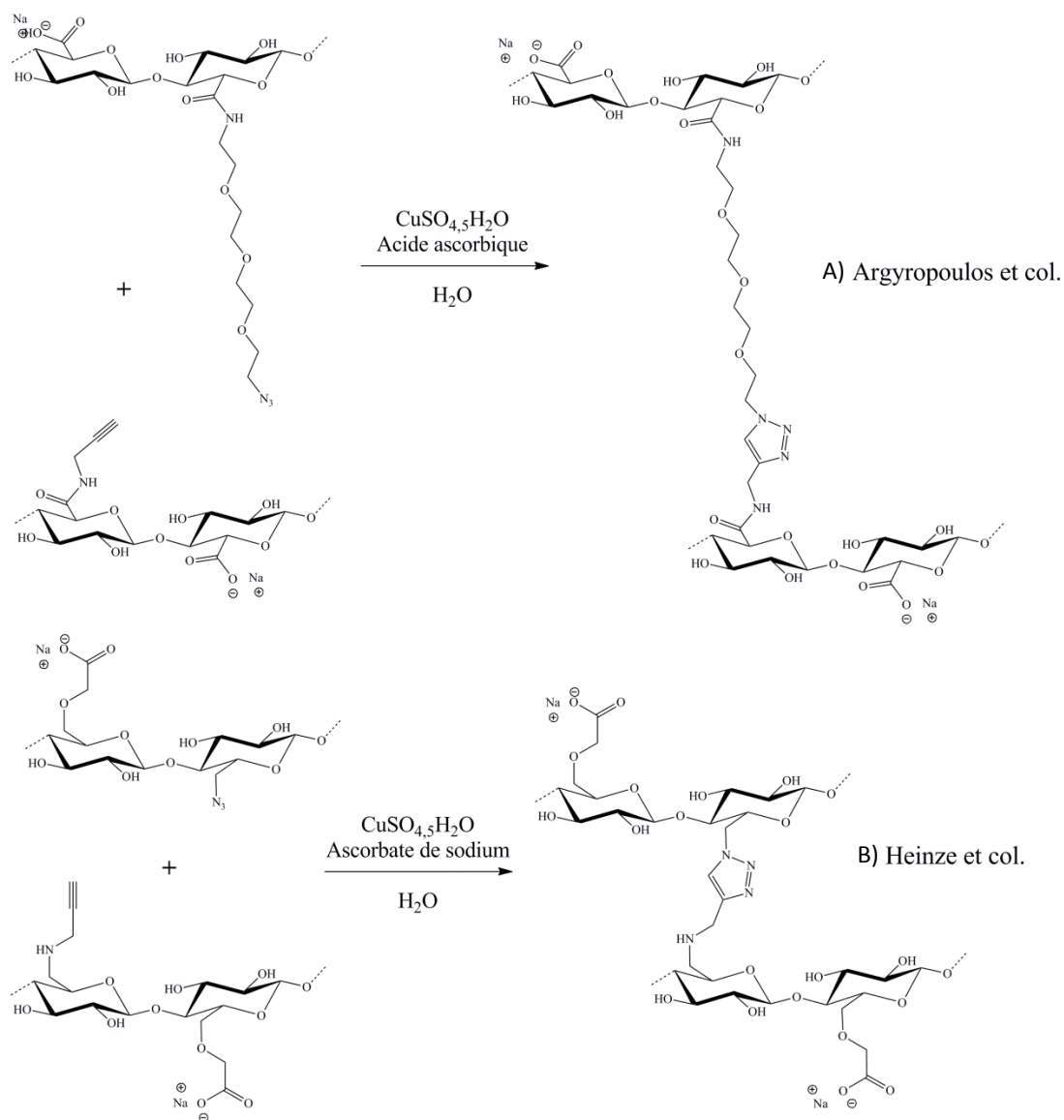


Schéma 1.4.b : Hydrogels préparés par CuAAC.

La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre est donc tout à fait applicable au domaine de la chimie de la cellulose. De plus, il existe plusieurs méthodes de fonctionnalisation de celle-ci permettant de greffer les fonctions alcynes et azotures. Nous nous sommes donc proposé d'utiliser cette réaction afin de réticuler les fibres de la pâte à papier.

Chapitre 2

Réticulation de la cellulose microcristalline par « click chemistry »

L'étude de la faisabilité de la réticulation par « click chemistry » ainsi que la mise au point de cette dernière ont été réalisés en utilisant la cellulose microcristalline comme substrat modèle. La réticulation est réalisée entre la cellulose azidée d'une part et la cellulose propargylée d'autre part (Schéma 2.a).

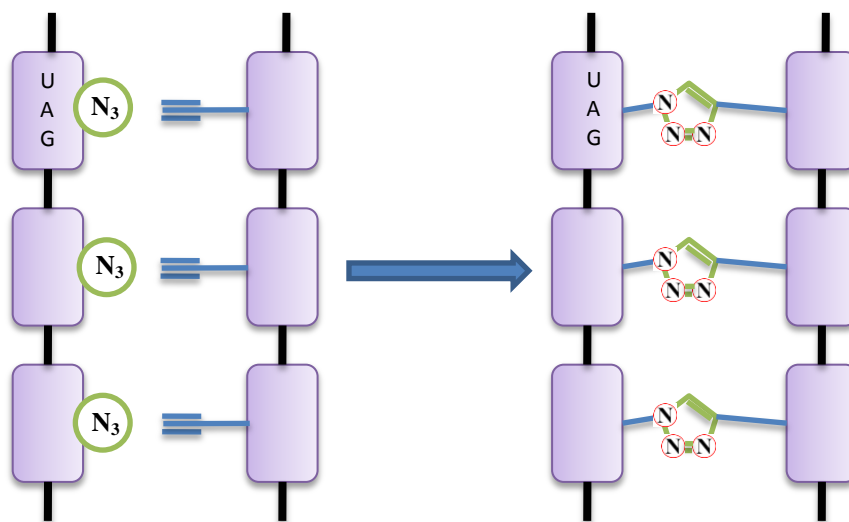


Schéma 2.a : Réticulation par click chemistry de fibres cellulosiques.

Pour cela la cellulose est d'une part propargylée et d'autre part tosylée puis azidée avant de procéder à la réaction de réticulation (Schéma 2.b).

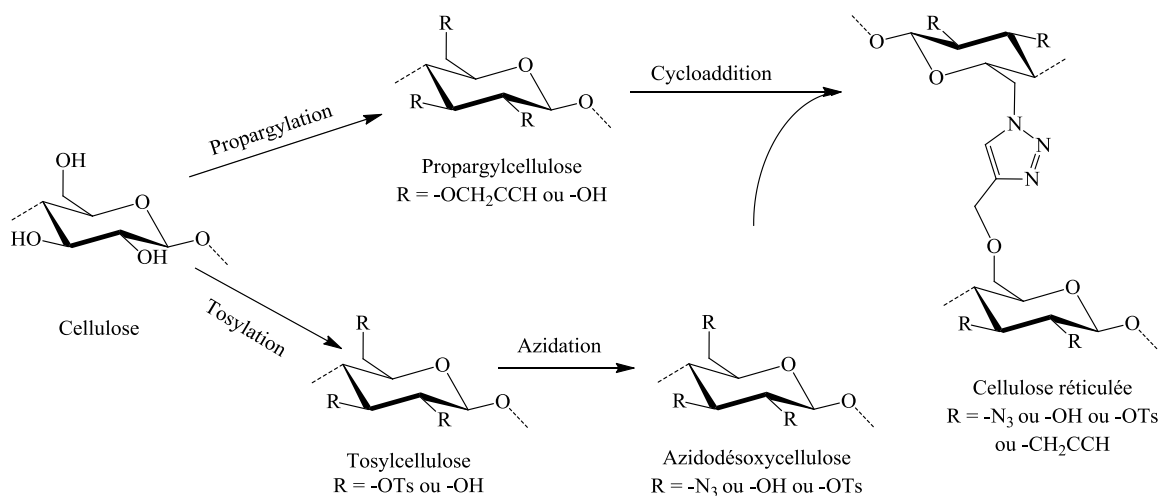


Schéma 2.b : Schéma réactionnel de la méthode de réticulation directe.

2.1. Préparation de la propargylcellulose

L'étude de la littérature montre que Heinze et coll. ont réalisé la propargylation de la 2,6-di-O-thexyldiméthylsilylcellulose dans le THF, en présence d'hydrure de sodium (Schéma 2.1.a).³⁷

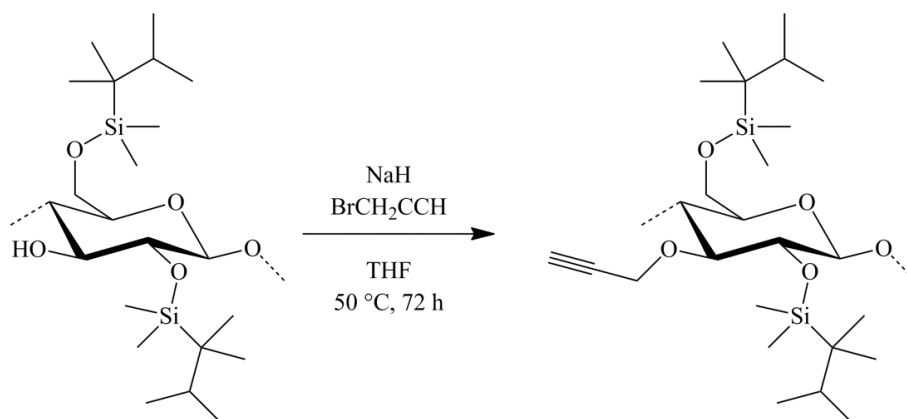


Schéma 2.1.a : Propargylation de la 2,6-di-O-thexyldiméthylsilylcellulose dans le THF.

Pour réaliser les premiers essais de propargylation de la cellulose, nous nous sommes inspirés de ce mode opératoire. Ces premiers essais ont été réalisés en utilisant une solution de cellulose dissoute dans le système de solvant DMAc/LiCl afin de travailler en milieu homogène, la cellulose n'étant pas soluble dans le THF. A cette solution sont ajoutés 5 équivalents d'hydrure de sodium dans le but de déprotoner les fonctions hydroxyles de la cellulose pour augmenter leur nucléophilie et ainsi faciliter la réaction avec le bromure de propargyle.

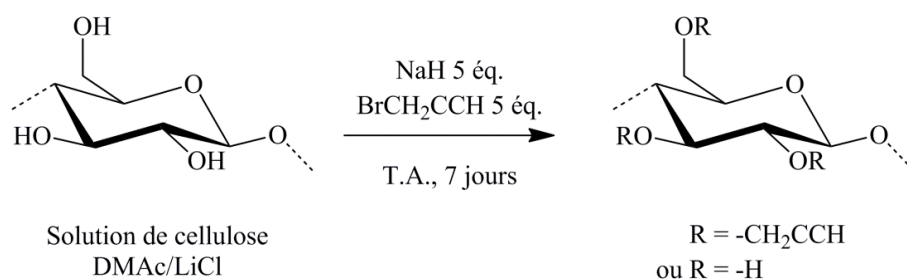


Schéma 2.1.b : Propargylation d'une solution de cellulose dissoute dans le DMAc/LiCl.

Après 7 jours de réaction à température ambiante, l'excès d'hydrure de sodium est neutralisé avec de l'eau, puis le mélange réactionnel est précipité. Une filtration et plusieurs lavages à l'eau et à l'éthanol, ainsi qu'un séchage au dessiccateur ont permis d'obtenir la propargylcellulose avec un rendement massique de 45 %. L'analyse du composé par spectroscopie infrarouge révèle la présence de fonctions alcools à 3460 et 3291 cm^{-1} ainsi qu'une très faible bande à 2119 cm^{-1} caractéristique du groupement propargyle (Figure 2.1.c, B).

³⁷ Fenn D., Pohl M., Heinze T., *React. Funct. Polym.*, **2009**, 69, 347–352.

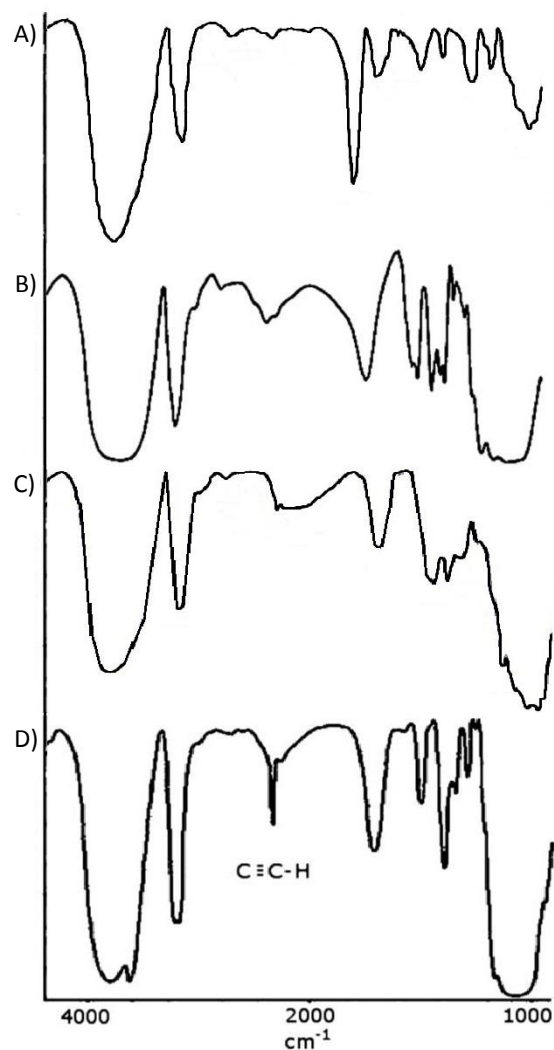


Figure 2.1.c : Spectre infrarouge de : A) la cellulose microcristalline ; B) la propargylcellulose de D.S. 0,09 ; C) la propargylcellulose de D.S. 0,45 ; D) la propargylcellulose de D.S. 1,26.

L'analyse par spectrophotométrie à rayons X confirme la faible substitution de la cellulose avec un D.S. de 0,09. La variation du temps de réaction ou de la quantité de bromure de propargyle n'a pas donné d'amélioration. Le degré de substitution très bas, le faible rendement et le temps de réaction trop long nous ont conduits à réaliser une étude plus poussée de cette réaction. Dans un premier temps, nous avons donc utilisé un autre mode d'activation : l'irradiation microonde, connu pour réduire les temps de réaction et augmenter les rendements.

La solution de cellulose dissoute dans le système LiCl/DMAc est mise à réagir en présence de 5 équivalents d'hydrure de sodium puis activée 2 minutes à 300 W, avec une température maximale fixée à 75 °C. Par la suite, 5 équivalents de bromure de propargyle sont ajoutés avant d'activer le mélange pendant 8 minutes. L'utilisation de cette méthode d'activation nous a permis d'obtenir la cellulose propargylée avec un D.S. de 0,45 en seulement 10 minutes de réaction. Le spectre infrarouge confirme le greffage des groupements propargyles avec une bande à 2116 cm^{-1} (Figure 2.1.c, C). De plus, le temps de

réaction réduit a comme prévu permis de réduire la dégradation des chaînes de cellulose, le rendement massique étant de plus de 80 % (Tableau 2.1.a, Entrée 2).

Par la suite nous avons remplacé l'hydrure de sodium par l'hydroxyde de sodium en nous appuyant sur le travail de Mischnick et coll.³⁸ En effet, les auteurs ont réussi à propargyler de l'amidon en solution dans le DMSO en utilisant l'hydroxyde de sodium et non pas de l'hydrure de sodium. Le meilleur D.S. ayant été obtenu avec 1,5 équivalents de soude par fonction hydroxyde, c'est sur cette base que nous avons réalisé un essai en utilisant toujours la solution de cellulose dans le DMAc/LiCl, 5 équivalents de bromure de propargyle et l'activation par irradiations microonde. 4,5 équivalents de soude ont donc été dispersés dans la solution de cellulose puis une première activation par irradiation microonde est réalisée (1 min, 300 W, 130 °C) avant d'ajouter le bromure de propargyle à la solution. Après 10 minutes d'activation dans les mêmes conditions que précédemment, traitement et séchage, la propargylcellulose est obtenue avec un rendement massique de 75 % et un D.S. de 0,33. Aux vues de ces résultats, la soude semble être un compromis intéressant à l'utilisation d'un hydrure, le degré de substitution et le rendement massique étant proches de la réaction avec l'hydrure de sodium (Tableau 2.1.a, entrées 1 à 3).

Tableau 2.1.a : Premiers résultats des réactions de propargylation de la cellulose.

Entrée	Solvant	Base	Conditions de réaction	D.S.	Rendement massique
1	DMAc/LiCl	NaH	T.A., 7 jours	0,09	45 %
2	DMAc/LiCl	NaH	300 W, 75 °C 10 min	0,45	82 %
3	DMAc/LiCl	NaOH	300 W, 75 °C 10 min	0,33	75 %
4	H ₂ O	NaOH	200 W, 75 °C, 13 min	1,26	91 %
5	H ₂ O	NaOH	75 °C, 13 min	0,47	87 %
6	H ₂ O	NaOH	T.A., 7 jours	1,36	120 %
7	H ₂ O	-	T.A., 7 jours	0,02	96 %
8*	H ₂ O	NaOH	T.A., 7 jours	0,3	89 %

* Solution préparée sans l'étape de congélation.

Le fait que la soude soit très peu soluble dans le DMAc, place la réaction dans des conditions hétérogènes ce qui peut nuire à son bon déroulement. Pour améliorer ces résultats il est donc nécessaire de trouver un autre solvant, capable de dissoudre la cellulose et la soude.

³⁸ Tankam P.F., Müller R., Mischnick P., Hopf H., *Carbohydr. Res.*, **2007**, 342, 2049-2060.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre mise au point bibliographique, il existe des solutions aqueuses permettant de solubiliser la cellulose. C'est l'utilisation d'une solution aqueuse de soude à 5 % qui a retenu notre attention de par sa simplicité de mise en œuvre et de par le fait qu'elle contient déjà la soude nécessaire à la réaction de propargylation. Pour ce faire la cellulose microcristalline est dispersée dans une solution aqueuse de NaOH à raison de 2,5 g de NaOH et 26,9 mL d'eau par gramme de cellulose. Cette dispersion est ensuite congelée à -18 °C jusqu'à solidification totale. Une fois décongelée et diluée avec 20,1 mL d'eau, la solution limpide de cellulose peut être utilisée.

La première réaction de propargylation de la cellulose en milieu sodique aqueux (Tableau 2.1.a, entrée 4) a été réalisée en mettant la solution de cellulose en présence de 5 équivalents de bromure de propargyle, puis la réaction est activée par irradiation microonde 13 minutes, à une puissance et une température maximum fixées de 200 W et 75 °C. Après refroidissement, le milieu réactionnel est traité et le produit final filtré, lavé et séché au dessiccateur. Le rendement massique est de 91 %. L'analyse par spectroscopie infrarouge confirme la propargylation de la cellulose grâce à l'apparition à 2120 cm⁻¹ d'une fine bande d'intensité moyenne sur le spectre (Figure 2.1.c, D), de plus, l'analyse par XPS nous a permis de déterminer un D.S. de 1,26.

Le rendement massique de 91 % est principalement dû à la réaction de « peeling » ou dépolymérisation de la cellulose en milieu basique agissant à partir des extrémités des chaînes de cellulose et produisant des unités d'acide isosaccharidique éliminées lors de la précipitation et de la filtration de la cellulose modifiée.³⁹

Afin de corroborer l'effet positif des microondes sur cette réaction, un essai a été réalisé par chauffage classique (Tableau 2.1.a, entrée 5) à la même température que la température maximale fixée pour l'activation microonde (75 °C) et pendant la même durée (13 minutes). Le D.S. obtenu (0,47) est inférieur à celui de la réaction activée par irradiations microonde, ceci nous permet bien d'affirmer que les microondes ont un effet positif sur la réaction de propargylation et que cette réaction ne subit pas uniquement l'effet d'une activation thermique. Le rendement massique est quant à lui similaire pour ces deux méthodes d'activation (91 % et 87 %). Cette information nous permet de dire que la réaction de dégradation de la cellulose est aussi activée par l'effet microonde.

Aux vues de ces résultats, nous avons réalisé la réaction de propargylation à température ambiante pour limiter les réactions de dégradations de la cellulose (Tableau 2.1.a, entrée 6). Les 5 équivalents de bromure de propargyle sont donc introduits dans la solution de cellulose aqueuse, puis la réaction est placée sous agitation, à température ambiante, pendant 7 jours. Après le traitement, les analyses révèlent l'apparition d'une bande à 2120 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge et un degré de substitution de 1,36. Ce D.S. est proche de celui de la réaction activée par irradiation microonde (Tableau 2.1.a, entrée 4). En

³⁹ Young R.A., Sarkanen K.V., Johnson P.G., Allan G.G., *Carbohydr. Res.*, **1972**, 21, 111-122.

procédant à température ambiante les réactions de dégradation de la cellulose sont limitées puisque le rendement massique de cette réaction est de 120 %.

Enfin, deux réactions ont été réalisées dans le but d'appuyer l'intérêt de la congélation de la cellulose en milieu NaOH/H₂O. Les deux réactions ont été accomplies en utilisant 5 équivalents de bromure de propargyle. Pour la première (Tableau 2.1.a, entrée 7), la réaction est réalisée dans l'eau sans NaOH. Après 7 jours de réactions à température ambiante, la propargylcellulose est isolée avec un D.S. de 0,02 et un rendement massique de 96 %. La deuxième réaction (Tableau 2.1.a, entrée 8) a été réalisée dans une solution aqueuse de soude à 5 % mais sans l'étape de congélation. Après 7 jours de réaction à température ambiante et traitement, la propargylcellulose a été isolée avec un rendement massique de 89 % et un D.S. de 0,3. Ces réactions ont permis de montrer que l'utilisation d'une solution de soude permettait l'augmentation du degré de substitution, il passe de 0,02 à 0,3 (Tableau 2.1.a, entrée 7 et 8). Il en est de même pour l'étape de congélation qui va permettre d'atteindre un D.S. de 1,36.

Une étude a été réalisée par la suite afin de déterminer les meilleures conditions réactionnelles et d'obtenir des produits avec des degrés de substitution variés qui seront utiles pour obtenir différents taux de réticulation et donc des matériaux aux propriétés différentes. Les résultats les plus significatifs sont résumés dans les tableaux 2.1.b et 2.1.c.

Tableau 2.1.b : Résultats des réactions de propargylation de la cellulose à température ambiante.

Entrée	Temps	Bromure de propargyle Eq/UAG	Conditions de réaction	D.S.	Rendement massique
1	7 jours	5	T.A.	1,36	120 %
2	20 h	5	T.A.	1,40	125 %
3	20 h	7.5	T.A.	1,48	126 %
4	7 jours	7.5	T.A.	1,57	124 %
5	20 h	10	T.A.	1,88	126 %

Nous avons commencé par réduire le temps de réaction à température ambiante. Il s'avère qu'un temps de réaction de 20 heures au lieu de 7 jours conduit à des résultats comparables, avec un degré de substitution de 1,40 et un rendement massique de 125 % (Tableau 2.1.b, entrées 1 et 2). L'utilisation de 7,5 équivalents de bromure de propargyle (Tableau 2.1.b, entrées 3 et 4) conduit à la cellulose modifiée avec un D.S. de l'ordre de 1,5 et un rendement massique de 125 %, confirmant ainsi qu'à température ambiante, un temps de réaction de 20 heures est suffisant pour obtenir un D.S. maximal. Un large excès de bromure de propargyle (10 équivalents) et un temps de réaction de 20 heures à température ambiante (Tableau 2.1.b, entrée 5) ont conduit au produit propargylé avec un D.S. plus élevé de 1,88 et un rendement massique comparable aux essais précédents.

Tableau 2.1.c : Résultats des réactions de propargylation de la cellulose activées par irradiations microonde.

Entrée	Temps	Bromure de propargyle Eq/UAG	Conditions de réaction	D.S.	Rendement massique
1	10 min	2.5	M.O.	0,35	93 %
2	10 min	5	M.O.	0,95	89 %
3	10 min	10	M.O.	1,37	91 %
4	13 min	5	M.O.	1,26	91 %
5	16 min	5	M.O.	1,36	91 %
6	20 min	5	M.O.	1,35	90 %

Conditions d'activation par irradiations microonde : 200 W, 75 °C

De même qu'à température ambiante, nous avons fait varier les quantités de bromure de propargyle et le temps de réaction en utilisant l'irradiation microonde pour activer la réaction. Avec des quantités de bromure de propargyle comprises entre 2,5 et 10 équivalents nous avons obtenu des D.S. entre 0,35 et 1,37 en 10 minutes d'activation (Tableau 2.1.c, entrées 1 à 3). Ces D.S. sont inférieurs à ceux obtenus à température ambiante après 20 heures de réaction. Nous avons ensuite étudié l'influence du temps d'activation sur le D.S. et le rendement de la réaction. Les réactions sont réalisées en utilisant 5 équivalents de bromure de propargyle (Tableau 2.1.c, entrées 4 à 6). Les résultats montrent que le D.S. maximal est de 1,36 et que le temps d'activation nécessaire pour l'atteindre est de 16 minutes. Dans le cas de l'activation par irradiation microonde, les rendements sont plus faibles, 90 % au lieu de 120 % à température ambiante.

L'utilisation de cellulose de faible degré de polymérisation nous a permis de réaliser une analyse par spectroscopie de RMN sur les échantillons obtenus. Les spectres de RMN correspondant à un échantillon de propargylcellulose de D.S. de 1,36 sont réalisés dans un mélange LiCl/DMSO- d_6 . Tous les protons sont présents entre 5,5 ppm et 1,5 ppm sur le spectre RMN ^1H , les protons du groupement propargyle résonnant dans la zone des protons des unités anhydroglucose. L'étude du spectre de RMN ^{13}C nous a permis de confirmer la présence de tous les carbones du produit (Figure 2.1.f). Sur ce spectre on peut en effet voir la présence du C-6 qui résonne à 59 ppm influencé par la propargylation de la fonction hydroxyle primaire, l'épaulement de celui-ci appartenant au C-6 des groupements hydroxyles primaires non modifiés. Les signaux correspondant aux C-2, C-3, C-4 et C-5 résonnent entre 68 ppm et 77 ppm. Le dédoublement du signal du C-1 (101 ppm et 103 ppm) montre qu'une partie de la cellulose a été propargylée sur la position 2, influençant ainsi le déplacement chimique du carbone anomérique. Enfin les signaux des carbones de la fonction propargyle sont visibles à 58 ppm et 80 ppm.

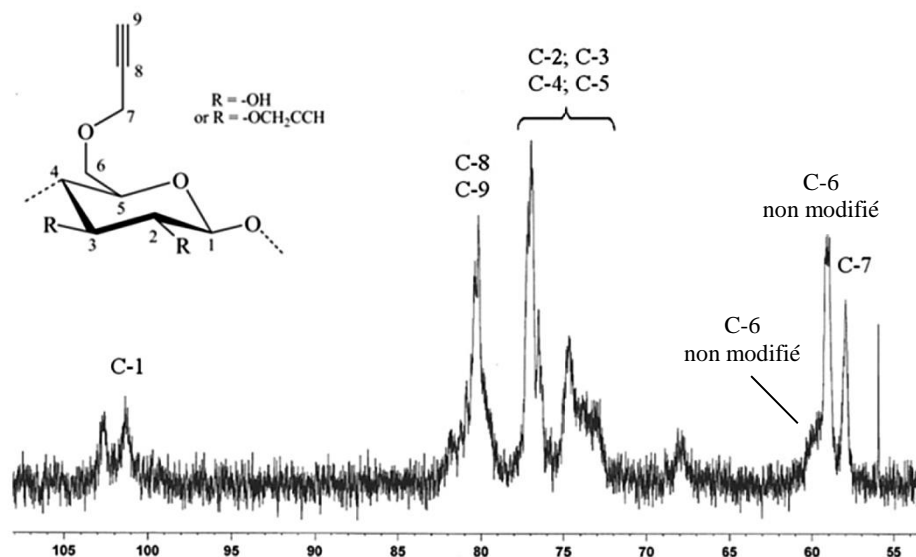


Figure 2.1.f : Spectre RMN ^{13}C de la propargylcellulose de D.S. 1,36.

La propargylation de la cellulose microcristalline dissoute dans une solution aqueuse de soude est donc un moyen d'obtenir la propargylcellulose avec un D.S. allant de 0,35 à 1,88 et ce dans l'eau. Le tableau 2.1.d regroupe les principaux travaux concernant la propargylation de polysaccharides :

Tableau 2.1.d : Comparatif des différentes méthodes de propargylation de polysaccharides.

	Fenn. ^{27c}	Tankam. ²⁸	Heinze. ^{27d}	Ce travail ⁴⁰	Ce travail
Polysaccharide	2,6-di-O-thexyldimethylsilyl cellulose	Amidon	Tosylcellulose	Cellulose	Cellulose
Solvant	THF	LiCl/DMAc	DMSO	H₂O	H₂O
Conditions	50 °C	T.A.	80 °C	T.A.	200 W, 75 °C
HC≡CCH ₂ X (éq./OH)	HC≡CCH ₂ Br 2,4	HC≡CCH ₂ Br 1,75	HC≡CCH ₂ NH ₂ 3,1	HC≡CCH ₂ Br 1,7	HC≡CCH ₂ Br 1,7
Base	NaH	NaOH	-	NaOH	NaOH
Temps de réaction	96 h	72 h	24 h	20 h	16 min
Synthèse	2 étapes	1 étape	1 étape	1 étape	1 étape
DS	1	1,76	0,58	1,40	1,36

Comparée aux travaux de la littérature, la méthode de propargylation en milieu aqueux que nous avons développée permet d'obtenir des D.S. dans la gamme de ceux

⁴⁰ Faugeras P.-A., Elchinger P.-H., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., *Green Chem.*, **2012**, *14*, 598-600.

obtenus en milieu organique, de plus ces D.S. sont obtenus avec des quantités de réactifs inférieures et dans des temps de réaction réduits.

2.2. Préparation de la tosylcellulose

Nous avons choisi de préparer l'azidodésoxycellulose à partir d'une cellulose substituée par un bon groupement nucléofuge : le groupement tosyloxy. Ce groupement est très utilisé dans de nombreuses synthèses de dérivés cellulosiques^{41,33} et notamment dans le cadre de réactions de substitution par l'azoture de sodium.

Classiquement la tosylcellulose est obtenue à partir d'une solution de cellulose dissoute dans le système LiCl/DMAc, en utilisant de la triéthylamine comme base et agent activant et ce à basse température pour limiter les réactions de chloration (Schéma 2.2.a).⁴²

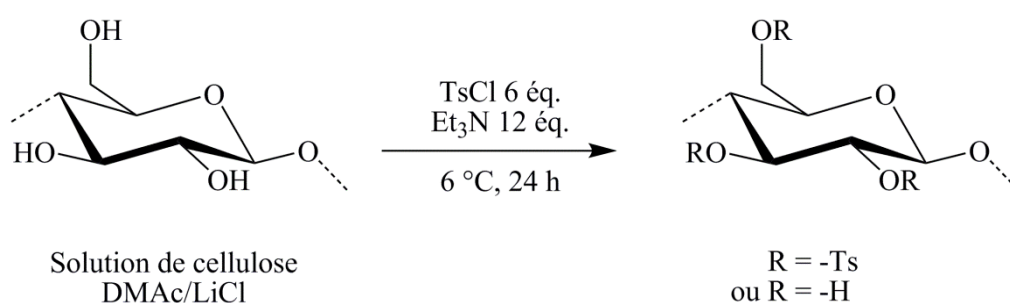


Schéma 2.2.a : Tosylation d'une solution de cellulose dissoute dans le DMAc/LiCl.

La triéthylamine est tout d'abord ajoutée à la solution de cellulose à 0 °C, puis le chlorure de tosyloxy dissout dans le DMAc est ajouté goutte à goutte (Tableau 2.2.a, entrée 1). La température est maintenue à 0 °C pendant l'addition, la réaction est ensuite laissée pendant 24 h à 6 °C avant d'être précipitée, filtrée et le solide obtenu lavé. L'analyse XPS du composé obtenu avec un rendement massique de 236 % révèle un degré de substitution des groupements tosyloxy de 2,28. Ce D.S. est confirmé par l'analyse de RMN ¹H du composé, les signaux des protons aromatiques résonnent à 7,80 ppm et 7,45 ppm montrant la présence des groupements tosyloxy et confirmant le greffage. Le spectre de spectroscopie infrarouge quant à lui présente une forte diminution de la bande à 3524 cm⁻¹ correspondant aux fonctions alcool ainsi que l'apparition d'une bande à 1362 cm⁻¹ caractéristique des groupements -SO₂.

Toujours dans le but de nous affranchir des solvants organiques nous avons choisi d'utiliser une solution aqueuse basique de cellulose pour réaliser cette réaction de tosylation.

⁴¹ Liu C., Baumann H., *Carbohydr. Res.*, **2005**, 340, 2229-2235.

⁴² (a) McCormick C.L., Callais P.A., *Polymer*, **1987**, 28, 2317-2323. (b) Dawsey T.R., Newman J.K., McCormick C.L., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1989**, 30, 191-192 (c) Heinze T., Rahn K., Jaspers M., Berghmans H., *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 4207-4224.

Nous avons commencé en utilisant 6 équivalents de chlorure de tosyle, la réaction étant laissée sous agitation, à température ambiante pendant 24 heures. Une mesure du pH du milieu réactionnel après les 24 heures de réaction nous indique une acidification du milieu jusqu'à un pH de 2. Après précipitation, filtration et lavages, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement massique de 153 %. L'analyse par XPS révèle la présence d'atomes de soufre et permet de déterminer un D.S. de 0,50 (Tableau 2.2.a, entrée 2). Le spectre infrarouge du composé montre une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des fonctions alcool à 3445 cm^{-1} et la présence de la bande à 1362 cm^{-1} caractéristique du groupement $-\text{SO}_2$. La réaction de tosylation est donc bien réalisable en milieu aqueux. De plus L'utilisation de l'eau comme solvant évite la formation de la chlorodésoxycellulose. Aucune présence de chlore n'a été détectée lors de l'analyse par XPS.

Une série d'essais a par la suite été réalisée pour déterminer l'effet du temps de réaction et de la quantité de chlorure de tosyle sur le D.S. final (Tableau 2.2.a).

Tableau 2.2.a : Résultats les plus significatifs de la réaction de tosylation de la cellulose microcristalline.

Entrée	Solvant	TsCl (éq./UAG)	Et ₃ N (éq./UAG)	Temps de réaction	D.S.	Rendement massique
1	DMAc	6	12	24 h	2,28	236 %
2	H ₂ O	6	-	24 h	0,50	153 %
3	H ₂ O	4	-	24 h	0,40	138 %
4	H ₂ O	2	-	24 h	0,30	77 %
5	H ₂ O	6	-	96 h	0,70	137 %

Nous avons commencé par diminuer la quantité de chlorure de tosyle à 4 et 2 équivalents (Tableau 2.2.a, entrées 3 et 4). Cette diminution de la quantité de chlorure de tosyle entraîne bien une diminution du D.S. ainsi que celle du rendement massique. On constate aussi que le pH après réaction est aux alentours de 7 pour l'entrée 3 et toujours à 12 pour l'entrée 4. Par la suite nous avons étudié l'influence du temps de réaction en utilisant 6 équivalents de chlorure de tosyle. Le meilleur degré de substitution (0,70) a été obtenu après 96 h de réaction, de plus un séjour prolongé dans la soude a entraîné une diminution du rendement massique (Tableau 2.2.a, entrée 5). Malgré cela les D.S. obtenus restent inférieurs à 1 et sont donc inférieurs à ceux obtenus en milieu organique (Tableau 2.2.a, entrée 1). Nous avons alors, comme dans le cas de la réaction en milieu organique, utilisé la triéthylamine comme agent activant.

En présence de 6 équivalents de chlorure de tosyle et 6 équivalents de triéthylamine et après 24 heures de réaction à température ambiante (Tableau 2.2.b, entrée 2), le degré de substitution atteint 0,91. L'augmentation du temps de réaction à 96 heures (Tableau 2.2.b, entrée 3) conduit à un D.S. similaire de 0,96 montrant qu'en présence de

triéthylamine, 24 heures de réaction sont suffisantes pour atteindre un D.S. optimal, contrairement aux essais réalisés sans triéthylamine. La variation de la quantité de chlorure de tosyloxy, toujours en présence d'une quantité équimolaire de triéthylamine (Tableau 2.2.b, entrées 2, 5 et 6) conduit à des D.S. allant de 0,40 à 1,72.

Tableau 2.2.b : Résultats les plus significatifs de la réaction de tosylation de la cellulose microcristalline en présence de triéthylamine.

Entrée	Solvant	TsCl (éq./UAG)	Et ₃ N (éq./UAG)	Temps de réaction	D.S.	Rendement massique
1	DMAc	6	12	24 h	2,28	236 %
2	H ₂ O	6	6	24 h	0,91	142 %
3	H ₂ O	6	6	96 h	0,96	140 %
4	H ₂ O	2	2	24 h	0,40	130 %
5	H ₂ O	4	4	24 h	0,60	135 %
6	H ₂ O	12	12	24 h	1,72	258 %

La préparation de la tosylcellulose, précurseur de l'azidodésoxycellulose, a été réalisée en milieu aqueux avec des D.S. élevés en comparaison des principaux travaux de la littérature présentés dans le tableau 2.2.c. De plus cette réaction ne va nécessiter aucun dispositif de chauffage ou de réfrigération énergivores.

Tableau 2.2.c : Comparatif des différentes méthodes de tosylation la cellulose.

Entrée	1	2	3	4	5
	Heinze. ^{30c}	Heinze. ^{14d}	Heinze. ^{14d}	Ce travail ⁴³	Ce travail
Solvant	LiCl/ DMAC	BMIMCl	BMIMCl	NaOH/ H ₂ O	NaOH/ H ₂ O
Co-solvant	-	pyridine	DMI	-	-
Conditions	24 h (5°C)	16 h (80°C) + 8 h (25°C)	16 h (80°C) + 8 h (25°C)	24 h (T.A.)	24 h (T.A.)
TsCl (éq./UAG)	6	4	3	6	12
Base (éq./UAG)	Et ₃ N 12	Pyridine 20	BIM 6	Et ₃ N 6	Et ₃ N 12
D.S.	2,02	1,03	1,14	0,91	1,72

⁴³ Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Montplaisir D., Brouillette F., Zerrouki R., *Green Chem.*, **2012**, *14*, 3126-3131.

2.3. Préparation de l'azidodésoxycellulose

Aux vues des bons résultats obtenus lors des réactions de propargylation et de tosylation en milieu aqueux, nous avons procédé aux premiers essais d'azidation de la cellulose microcristalline dans l'eau en utilisant de l'azoture de sodium (Schéma 2.3.a).

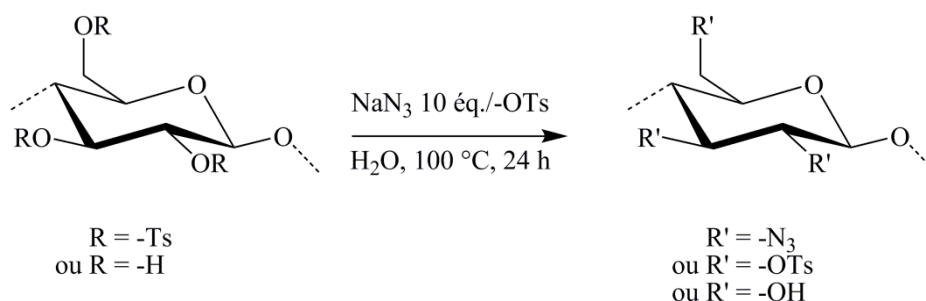


Schéma 2.3.a : Azidation de la tosylcellulose en milieux aqueux.

La tosylcellulose (D.S. 0,17) est dispersée dans l'eau distillée en présence d'un excès d'azoture de sodium (10 équivalents par groupement tosylo). Après 24 heures de réaction à reflux, le mélange réactionnel est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol afin d'éliminer l'azoture de sodium n'ayant pas réagi. La poudre blanche obtenue est analysée. Le spectre infrarouge du composé présente une faible bande à 2112 cm^{-1} révélant la présence des groupements azoture sur la cellulose. Cette observation va être confirmée par les résultats de l'analyse XPS, en effet le degré de substitution calculé (D.S. 0,05) montre que moins de 30 % des groupements tosylo ont été substitués par des groupements azoture. On constate également la présence d'atomes de soufre montrant qu'une partie des groupements tosylo n'a pas été substituée (D.S. 0,12).

Malgré plusieurs modifications des conditions expérimentales, aucune amélioration de la réaction d'azidation de la cellulose en milieu aqueux n'a été observée.

Ces résultats peu encourageants nous ont contraints à revenir vers une méthode d'azidation classique. Nous avons donc réalisé un essai dans le DMF en utilisant l'activation par irradiation microondes selon un mode opératoire mis au point au laboratoire.⁴⁴

La tosylcellulose (D.S. 1,72) est dissoute dans le DMF avant d'être mise en présence d'un excès d'azoture de sodium (10 équivalents par groupements tosyl). Après activation par irradiations microondes (10 minutes, 300 W et 120 °C) et précipitation dans l'eau, filtration et lavage à l'eau et à l'éthanol, la poudre obtenue avec un rendement massique de 60 % est analysée. Le spectre infrarouge de ce composé confirme bien la présence de groupements azoture sur la cellulose avec une bande intense à 2105 cm^{-1} (Figure 2.3.b).

⁴⁴ Lucas R., Zerrouki R., Granet R., Krausz P., Champavier, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 5467-5471.

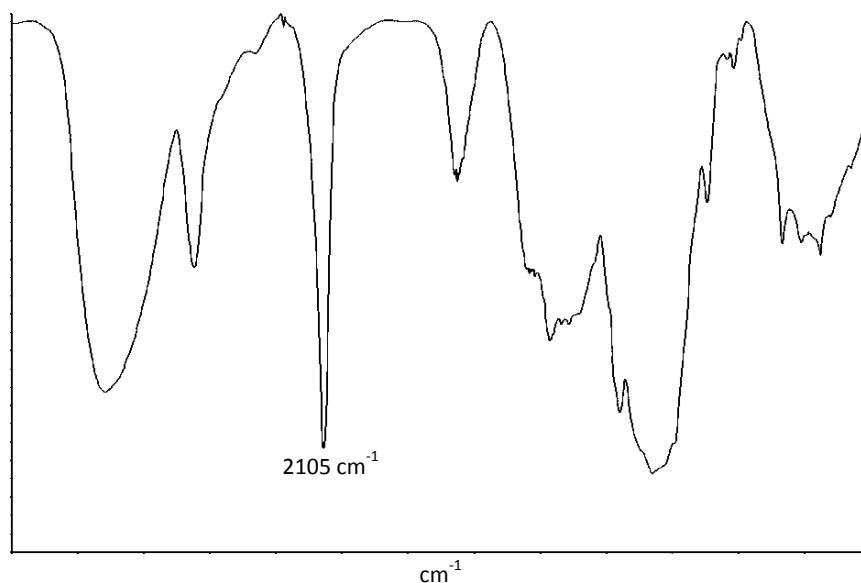


Figure 2.3.b : Spectre infrarouge de l'azidodésoxy cellulose obtenue après réaction dans le DMF.

L'analyse par XPS permet de déterminer un D.S. des groupements azoture de 0,8. Par ailleurs elle montre également la présence d'atomes de soufre. Le degré de substitution des groupements tosylo est de 0,9, le taux de conversion en milieu organique est seulement de 46 % mais néanmoins supérieur à celui obtenu en milieu aqueux.

2.4. Réticulation de la cellulose microcristalline.

La cellulose propargylée et la cellulose azidée ont été couplées par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre. Pour réaliser la réaction en milieu homogène nous avons opté pour un mélange de solvant eau/DMSO (Schéma 2.4.a).⁴⁵

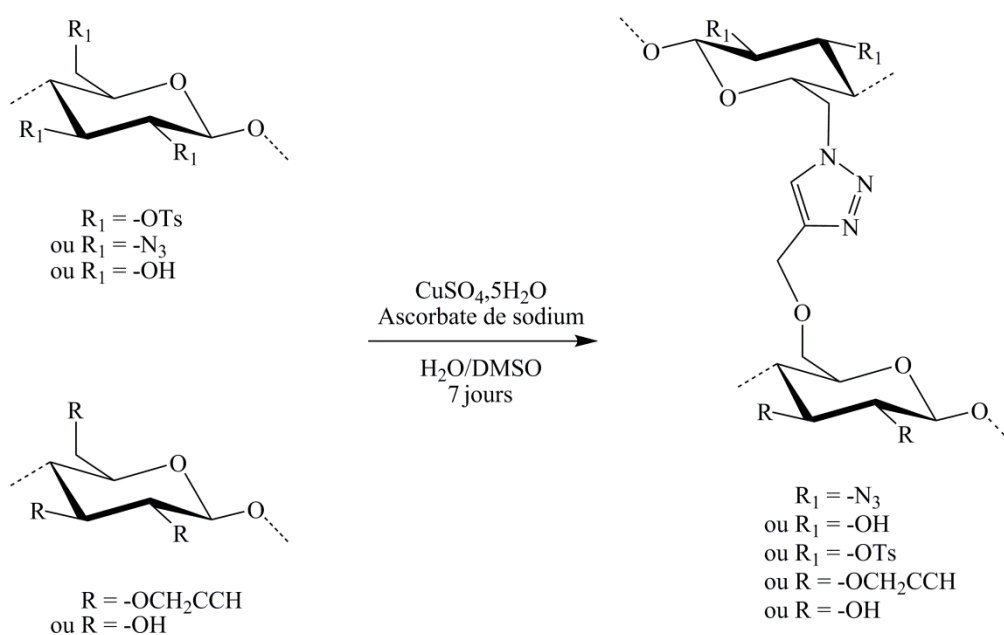


Schéma 2.4.a : Réticulation de la cellulose microcristalline.

⁴⁵ Faugeras P.-A., Brouillette F., Zerrouki R., *Carbohydr. Res.*, **2012**, 356, 247-251.

La propargylcellulose (D.S. 1,3) est donc mise en solution dans le DMSO avec l'azidodésoxycellulose (D.S._{N3} 0,8), l'ensemble formant une solution limpide et homogène. Puis le sulfate de cuivre et l'ascorbate de sodium sont dissous dans l'eau et ajoutés au mélange. Après une semaine sous agitation à température ambiante la solution est passée d'une couleur jaune à une couleur verte et s'est gélifiée. Le mélange réactionnel est ensuite précipité dans l'eau, filtré et lavé jusqu'à obtention d'une poudre colorée. Le produit obtenu est dissous dans un mélange DMSO-*d*6/LiCl pour une analyse par spectroscopie de RMN ¹H. On peut observer sur ce spectre la présence du signal correspondant au proton H-5 du cycle triazole résonnant à 7,84 ppm, à côté des signaux correspondant aux groupements tosyloxy résiduels résonnant à 7,53 et 7,17 ppm. L'analyse des clichés du composé obtenu à l'aide d'un microscope électronique à balayage vont nous permettre d'analyser sa morphologie (Figure 2.4.b).

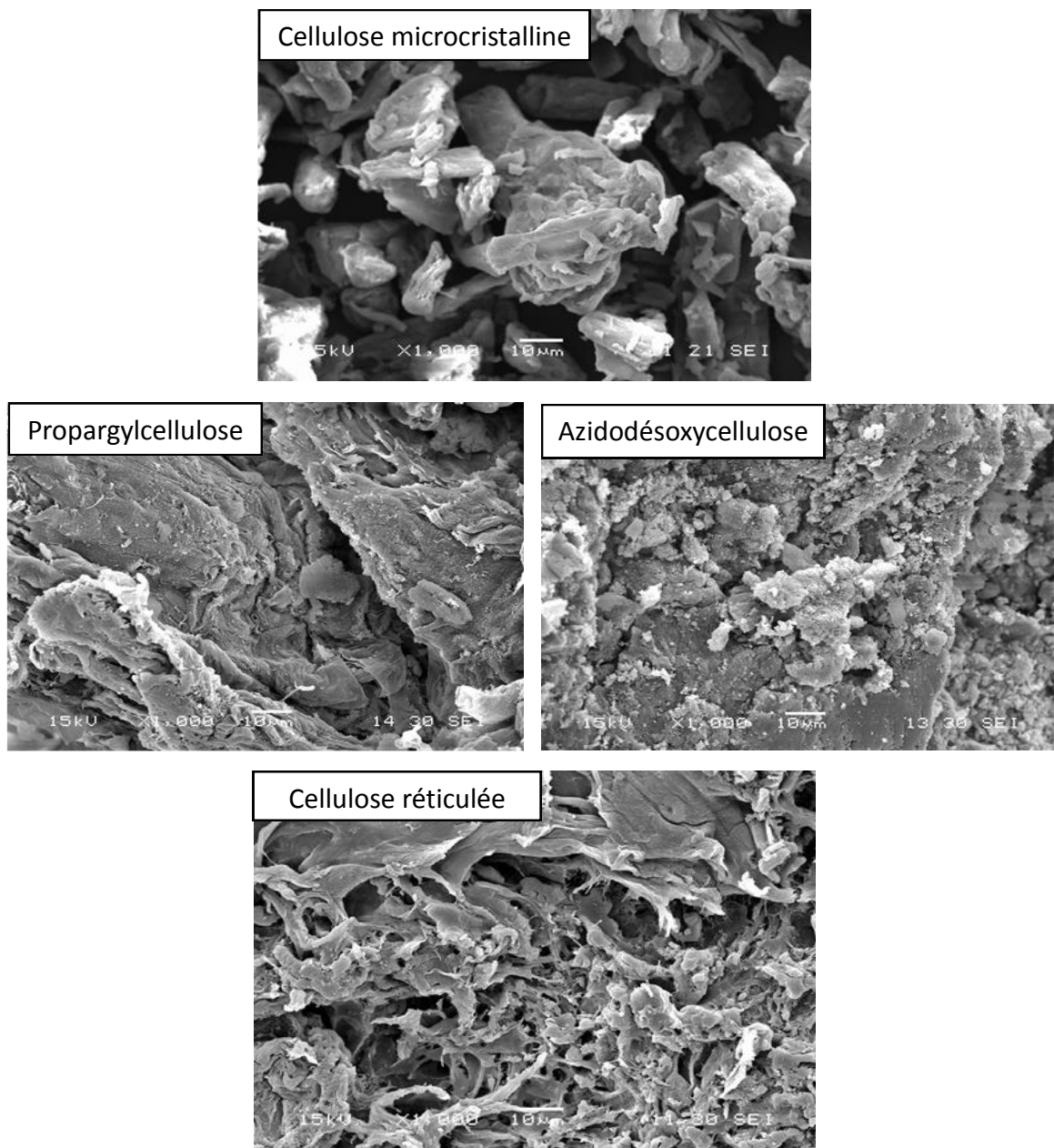


Figure 2.4.b : Clichés MEB des composés synthétisés à partir de la cellulose microcristalline (X 1000).

En comparant des clichés des produits avant et après la réaction de réticulation un changement morphologique apparaît clairement. Le produit résultant de la réaction de réticulation possède un aspect très différent des deux substrats de départ : l'apparence uniforme et poreuse du matériau suggère qu'un réseau a bien été créé entre les chaînes de cellulose.

On peut encore observer sur le spectre infrarouge du composé la bande à 2105 cm^{-1} qui n'a pas complètement disparue montrant la présence de groupements propargyle et azoture n'ayant pas réagi.

L'étude de la réticulation de la cellulose microcristalline a conduit à des résultats très encourageants. Elle nous a également permis de développer et de mettre au point les réactions de propargylation et de tosylation de la cellulose en milieu aqueux. Les taux de modifications sont supérieurs sinon similaires à ceux obtenus dans la littérature dans des solvants organiques.

Nous avons poursuivi ce travail par le transfert de ces transformations sur les fibres de la pâte à papier afin de développer de nouveaux matériaux.

Chapitre 3

Réticulation des fibres cellulósiques de la pâte à papier

Le transfert des réactions de propargylation, tosylation et azidation ont été réalisées sur des fibres d'une pâte issue du procédé kraft, ces fibres sont composées à plus de 95 % de chaînes de cellulose de degrés de polymérisation élevés (> 5000).

Pour préparer les fibres modifiées nous avons, de la même manière que pour la cellulose microcristalline, travaillé dans une solution aqueuse de soude. Dans le cas de la pâte à papier on remarque qu'après décongélation de la solution que les fibres ne sont pas solubilisées, en effet leur degré de polymérisation est trop important pour permettre une dissolution totale. Néanmoins l'utilisation d'une solution alcaline permet un gonflement intra-cristallin des fibres rendant les unités anhydroglucose internes accessibles pour les modifications chimiques.

2.1. Préparation des fibres propargylées

Plusieurs essais de propargylation des fibres de pâte à papier ont été nécessaires pour déterminer les conditions permettant d'obtenir un résultat similaire à celui obtenu avec la cellulose microcristalline. Les résultats les plus significatifs sont regroupés dans le tableau 2.1.a.

Les fibres en suspension dans la solution aqueuse de soude sont congelées, puis décongelées de la même manière que pour la cellulose microcristalline, puis le bromure de propargyle est ajouté. A la fin de la réaction, le milieu est dilué avec de l'eau pour faciliter la filtration des fibres. Celles-ci sont ensuite lavées plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol avant d'être séchées.

Un temps de réaction de 7 jours est nécessaire pour atteindre un degré de substitution de 1,32 à température ambiante, avec 5 équivalents de bromure de propargyle (Tableau 2.1.a, entrée 3). Ce résultat est proche de celui obtenu dans les mêmes conditions à partir de la cellulose microcristalline, après 20 heures de réaction (Tableau 2.1.a, entrée 1). Pour la réaction réalisée avec 10 équivalents de bromure de propargyle, après 10 jours de réaction le D.S. est de 1,55 (Tableau 2.1.a, entrée 5). Ce D.S. reste inférieur à celui obtenu avec la cellulose microcristalline (Tableau 2.1.a, entrée 4). Globalement un temps de réaction plus long est nécessaire pour atteindre des résultats proches de ceux obtenus avec la cellulose microcristalline, même dans le cas de l'utilisation de l'activation par irradiation microonde (Tableau 2.1.a, entrées 6 et 7). L'essai 3 montre que la réaction est efficace sur

des quantités de fibres de l'ordre de la centaine de grammes ce qui est encourageant pour un transfert vers une échelle semi-pilote voir pilote.

Tableau 2.1.a : Propargylation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier issue du procédé kraft.

Entrée	Substrat	Bromure de propargyle (ég./UAG)	Temps de réaction	Conditions de réaction	Masse de substrat	D.S.	Rendement massique
1	Cellulose microcristalline	5	20 h	T.A.	2 g	1,40	125 %
2	Pâte kraft	5	5 jours	T.A.	2 g	0,81	89 %
3	Pâte kraft	5	7 jours	T.A.	100 g	1,32	113 %
4	Cellulose microcristalline	10	20 h	T.A.	2 g	1,88	126 %
5	Pâte kraft	10	10 jours	T.A.	10 g	1,55	118 %
6	Cellulose microcristalline	5	16 min	M.O.	2 g	1,36	91 %
7	Pâte kraft	5	23 min	M.O.	10 g	0,78	76 %

Conditions d'activation par irradiations microonde : 200 W, 75 °C

Les fibres propargylées obtenues ont été analysées par spectroscopie infrarouge et XPS. Les spectres infrarouges des composés obtenus montrent le greffage des groupements propargyle avec l'apparition d'une bande caractéristique à 2119 cm^{-1} (Figure 2.1.a).

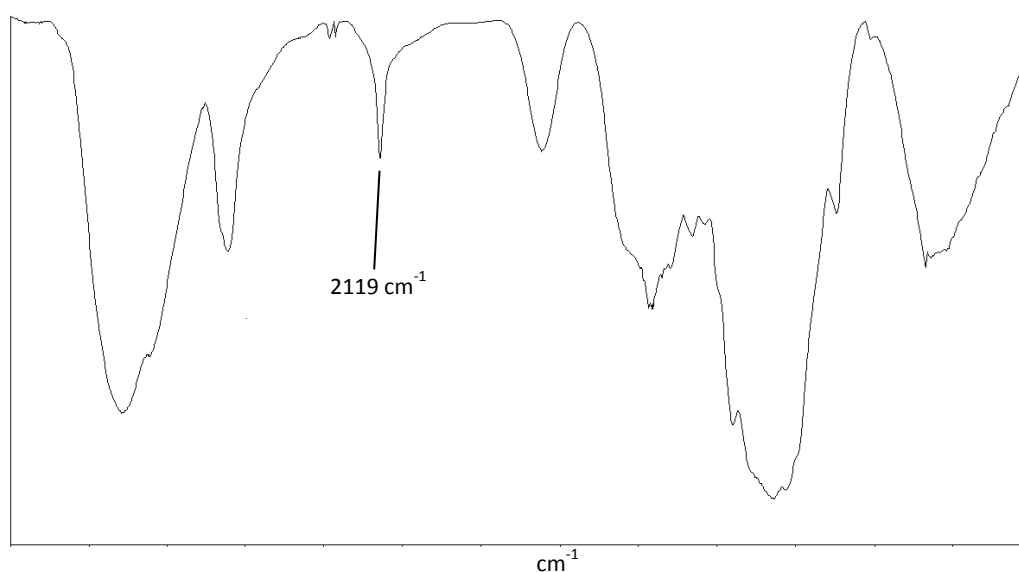


Figure 2.1.a : Spectre infrarouge de fibres propargylées de D.S. 1,32.

L'analyse par XPS a permis de déterminer les degrés de substitution des différents produits obtenus. La morphologie des fibres après modification a ensuite été analysée par microscopie électronique à balayage (Figure 2.1.b). La morphologie des fibres propargylées possède toujours un aspect fibrillaire, mais celle-ci a évolué au cours de la réaction. En effet les fibres propargylées sont plus homogènes, de section circulaire. De plus, elles ne semblent pas s'écraser comme les fibres de pâte kraft non modifiées. Une légère fibrillation en surface de ces fibres est observable, elle est due à des fibrilles de cellulose séparées lors de la rupture de certaines liaisons hydrogène inter-chaînes.

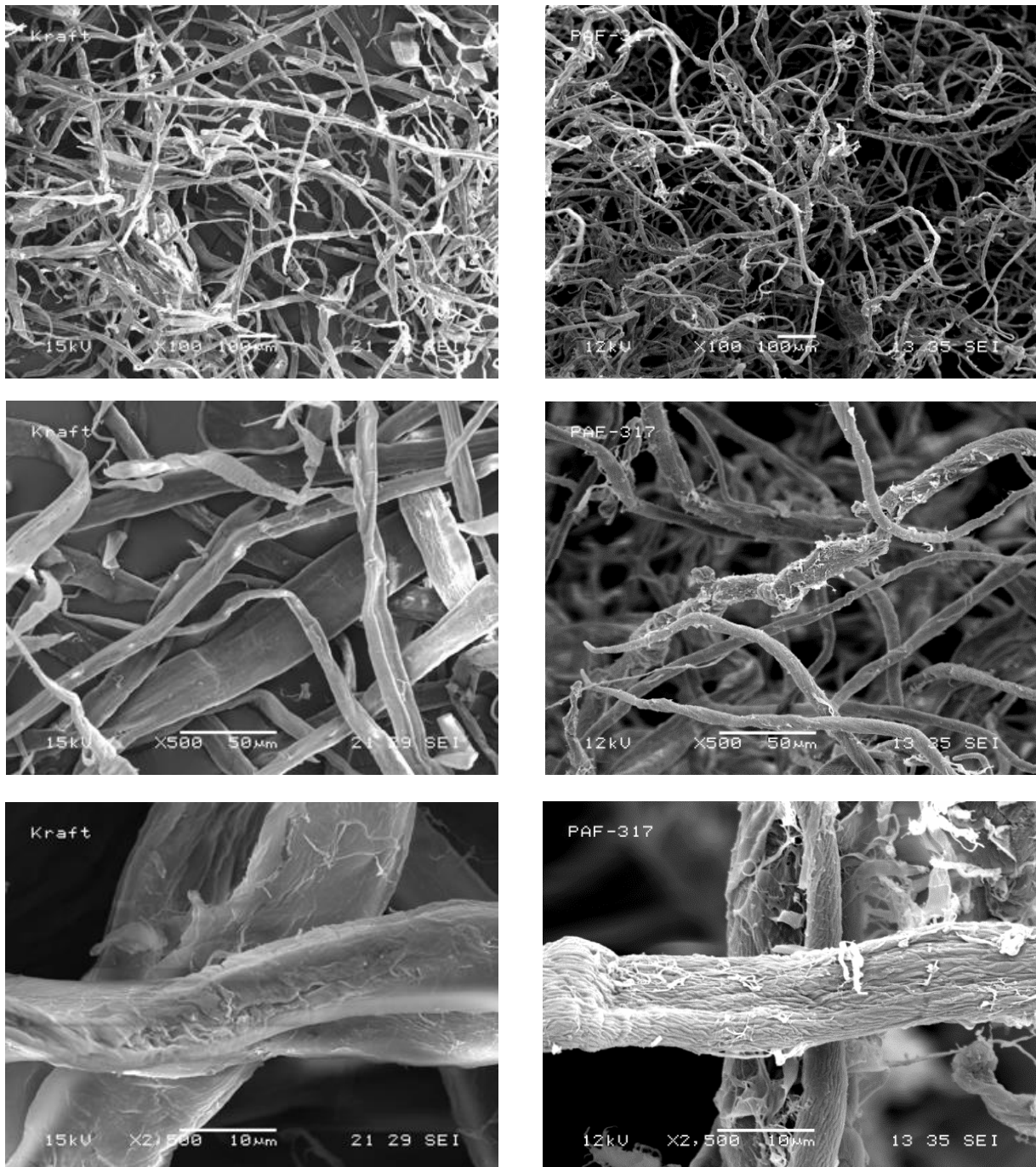


Figure 2.1.b : Clichés MEB des fibres cellulosiques : (à gauche) de la pâte kraft ; (à droite) de la pâte kraft propargylées (X 100, X 500 et X 2500 de haut en bas).

La préparation de fibres de pâte kraft propargylées est donc parfaitement réalisable, de manière homogène, avec des degrés de substitution élevés et en milieu aqueux, avec des temps de réaction plus longs que pour la modification de la cellulose microcristalline.

2.2. Préparation des fibres azidées

2.2.1. Tosylation des fibres lignocellulosiques issues du procédé kraft

La tosylation des fibres cellulosiques en milieu NaOH est réalisée avec 6 équivalents de chlorure de tosyloxy et 6 équivalents de triéthylamine, en suivant le même mode opératoire utilisé pour la tosylation de la cellulose microcristalline. Le premier essai a été réalisé sur 10 grammes de fibres. Après 5 jours de réactions, nous avons atteint un degré de substitution de 0,96, similaire à celui obtenu à partir de la cellulose microcristalline et un rendement massique de 118 %. Aux vues de ce résultat positif, nous avons réalisé l'essai suivant sur une centaine de grammes de fibres. L'analyse du produit obtenu par XPS (Schéma 2.2.1.a) confirme la présence d'atomes de soufre et permet la détermination du degré de substitution. Celui-ci est de 1,24 et le rendement massique est de 121 %.

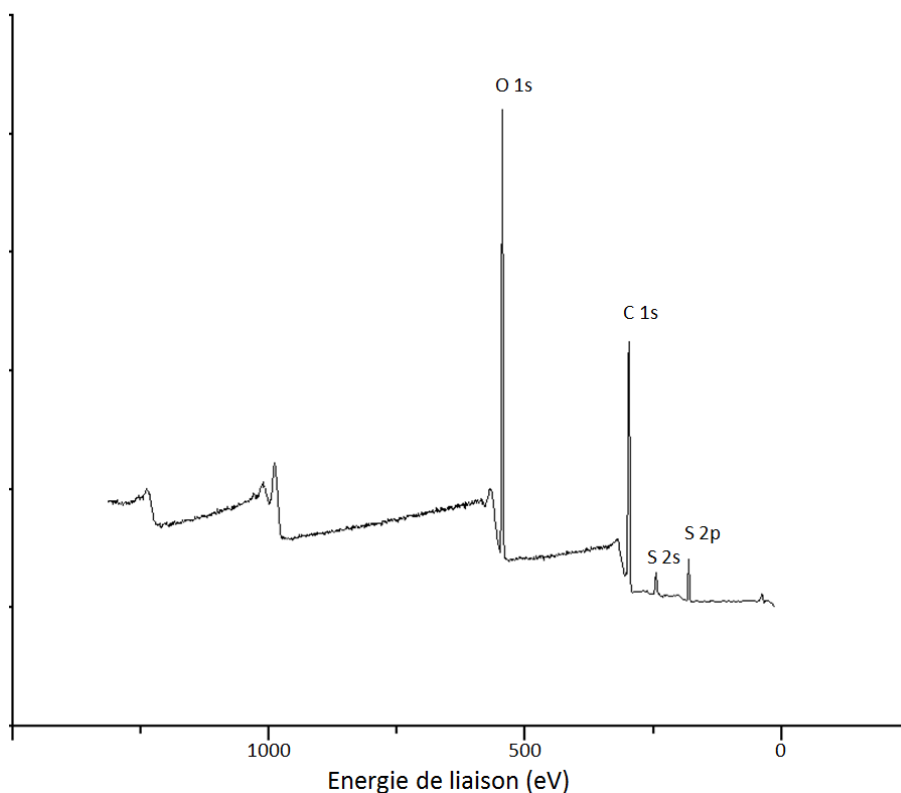


Schéma 2.2.1.a : Spectre XPS des fibres de pâte à papier tosylées (en haut) et azidées (en bas).

L'adaptation du mode opératoire de la tosylation aux fibres de pâte à papier passe là encore par une augmentation du temps de réaction pour atteindre des degrés de substitution du même ordre que ceux obtenus à partir de la cellulose microcristalline.

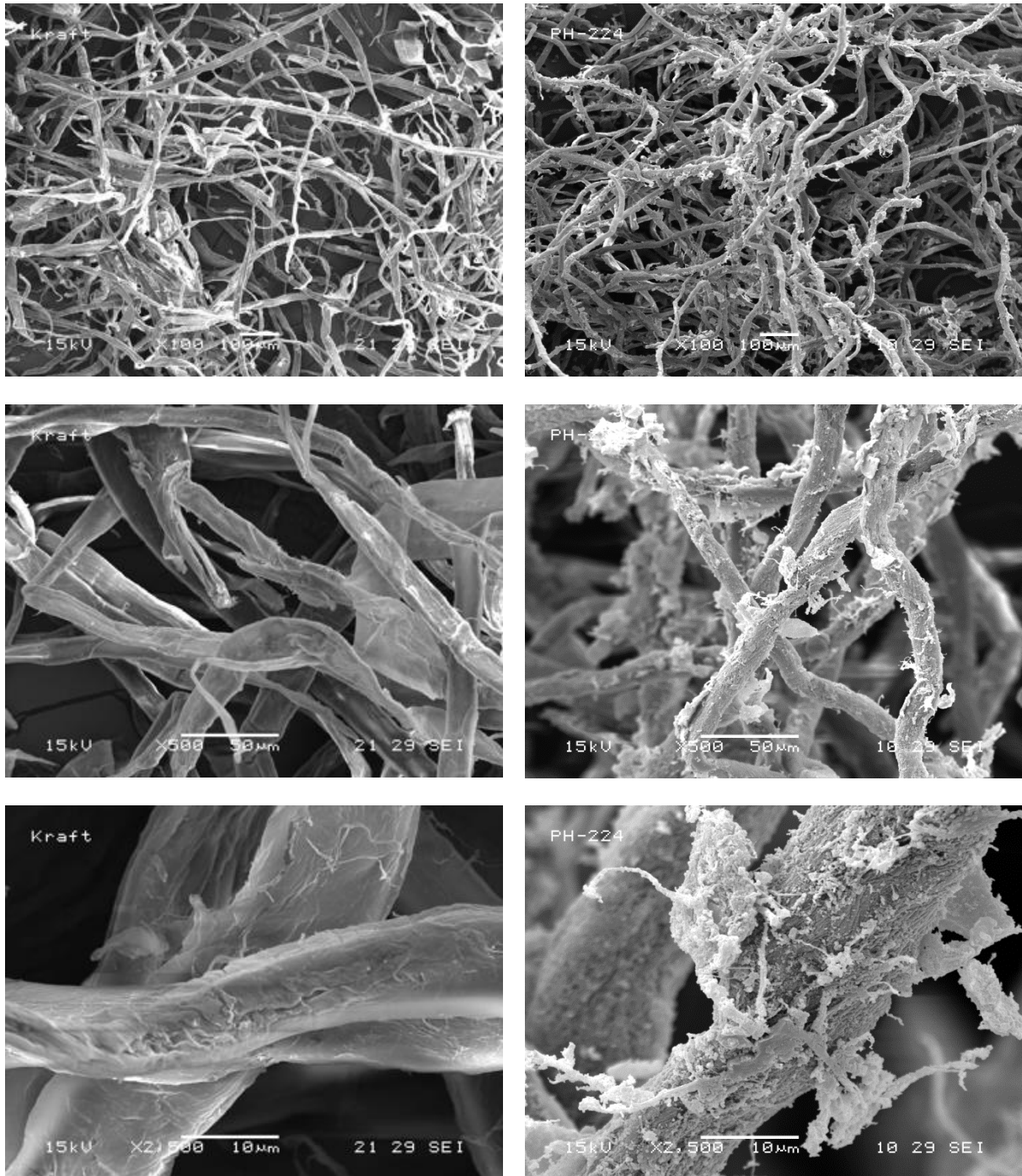


Figure 2.2.1.a : Clichés MEB des fibres cellulosiques : (à gauche) de la pâte kraft ; (à droite) de la pâte kraft tosylées (X 100, X 500 et X 2500 de haut en bas).

La morphologie des fibres tosylées, observée par MEB (figure 2.2.1.a), possède toujours un aspect fibrillaire, mais celle-ci a évolué au cours de la réaction comme pour les fibres propargylées. En effet les fibres sont plus homogènes, de section circulaire. On peut néanmoins observer de nombreuses irrégularités en surface de ces fibres, des fibrilles ou des dépôts de particules conséquences de la réaction de tosylation.

2.2.2. Azidation des fibres tosylées

Afin de s'adapter au mieux à un transfert d'échelle, la réaction d'azidation des fibres tosylées a été activée par chauffage classique. Pour se rapprocher des conditions d'activation par irradiations microonde utilisées dans le cas de la cellulose microcristalline, le premier essai a été réalisé à 120 °C. Il s'est avéré qu'à cette température élevée, on observe un brunissement important des fibres dû à leur dégradation. Nous avons donc réduit la température de réaction, plusieurs essais à différentes températures ont été réalisés. C'est finalement une température de 75 °C qui donne les meilleurs résultats de substitution sans pour autant colorer ou dégrader les fibres (Schéma 2.2.2.a).

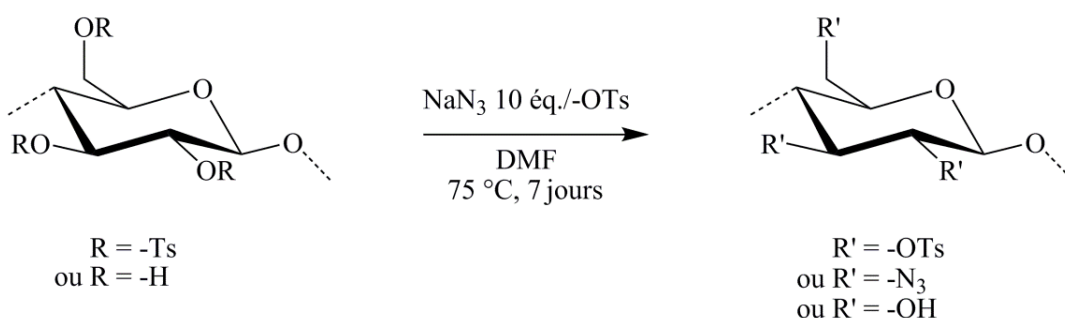


Schéma 2.2.2.a : Azidation des fibres tosylées.

L'azidation des fibres tosylées (D.S. 0,65) a donc été réalisée dans le DMF, à 75 °C pendant 7 jours, en présence de 10 équivalents d'azoture de sodium par groupement tosylé présent sur les fibres. Le milieu réactionnel est ensuite dilué avec de l'eau avant d'être filtré et lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol de manière à éliminer les résidus de la réaction. Le spectre infrarouge des fibres obtenues présente une bande à 2106 cm⁻¹ confirmant la présence de groupements azoture.

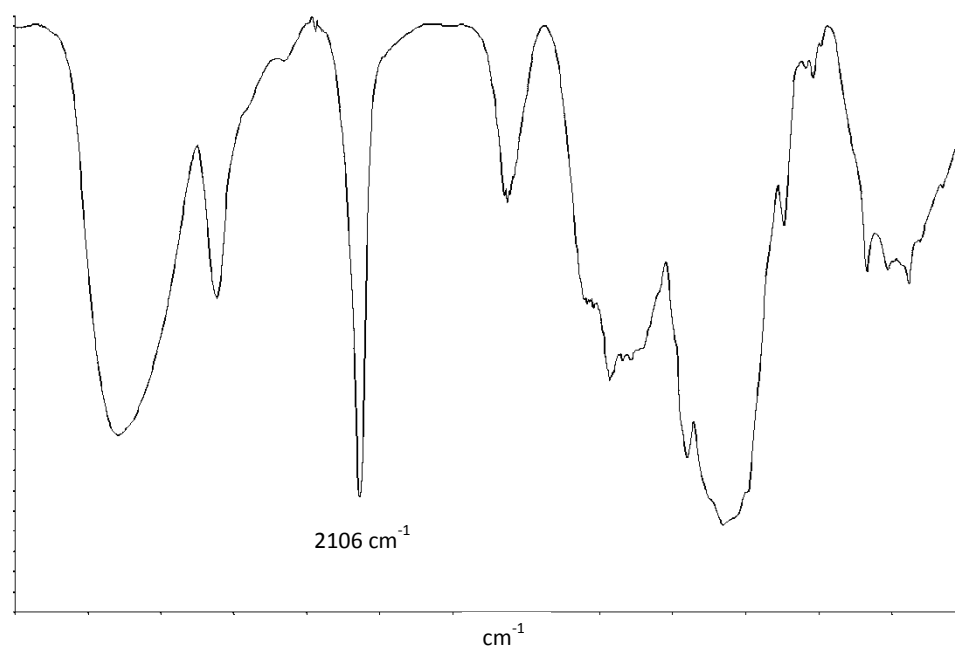


Figure 2.1.a : Spectre infrarouge de fibres azidées de D.S. 0,22.

Le spectre XPS vient quant à lui confirmer cela avec la présence d'atomes d'azote et a permis de déterminer un D.S._{N3} de 0,22 correspondant à un taux de conversion de 34 %. La présence du soufre sur le spectre montre qu'une partie des groupements tosyloxy n'a pas réagi. Une augmentation du temps de réaction n'a pas permis d'améliorer le taux de conversion.

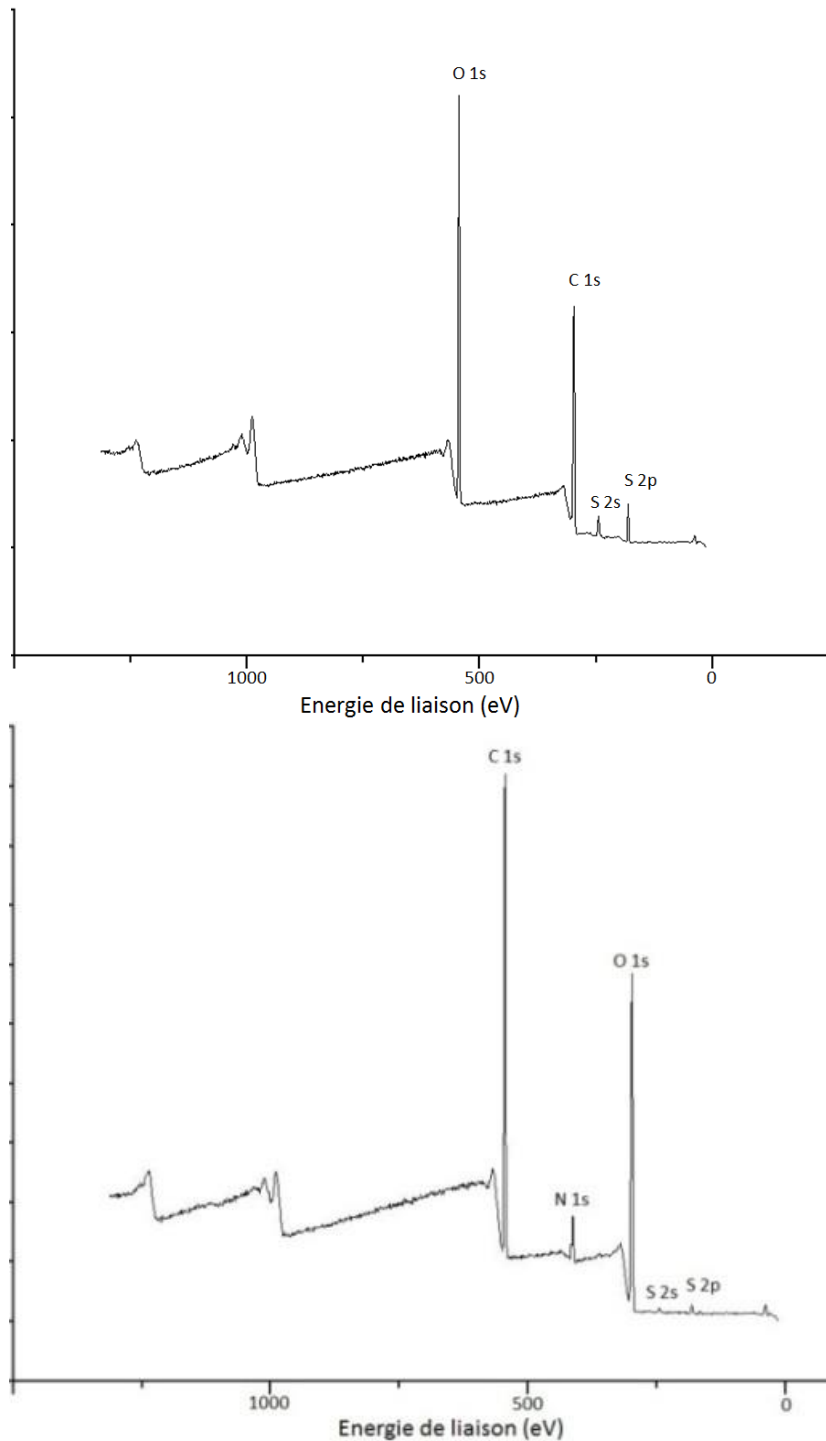


Schéma 2.2.2.b : Spectre XPS des fibres de pâte à papier tosylées (en haut) et azidées (en bas).

Par la suite nous avons examiné la morphologie des fibres azidées à partir de clichés réalisés par MEB afin d'évaluer l'effet de la réaction d'azidation sur celles-ci (Figure 2.2.2.a).

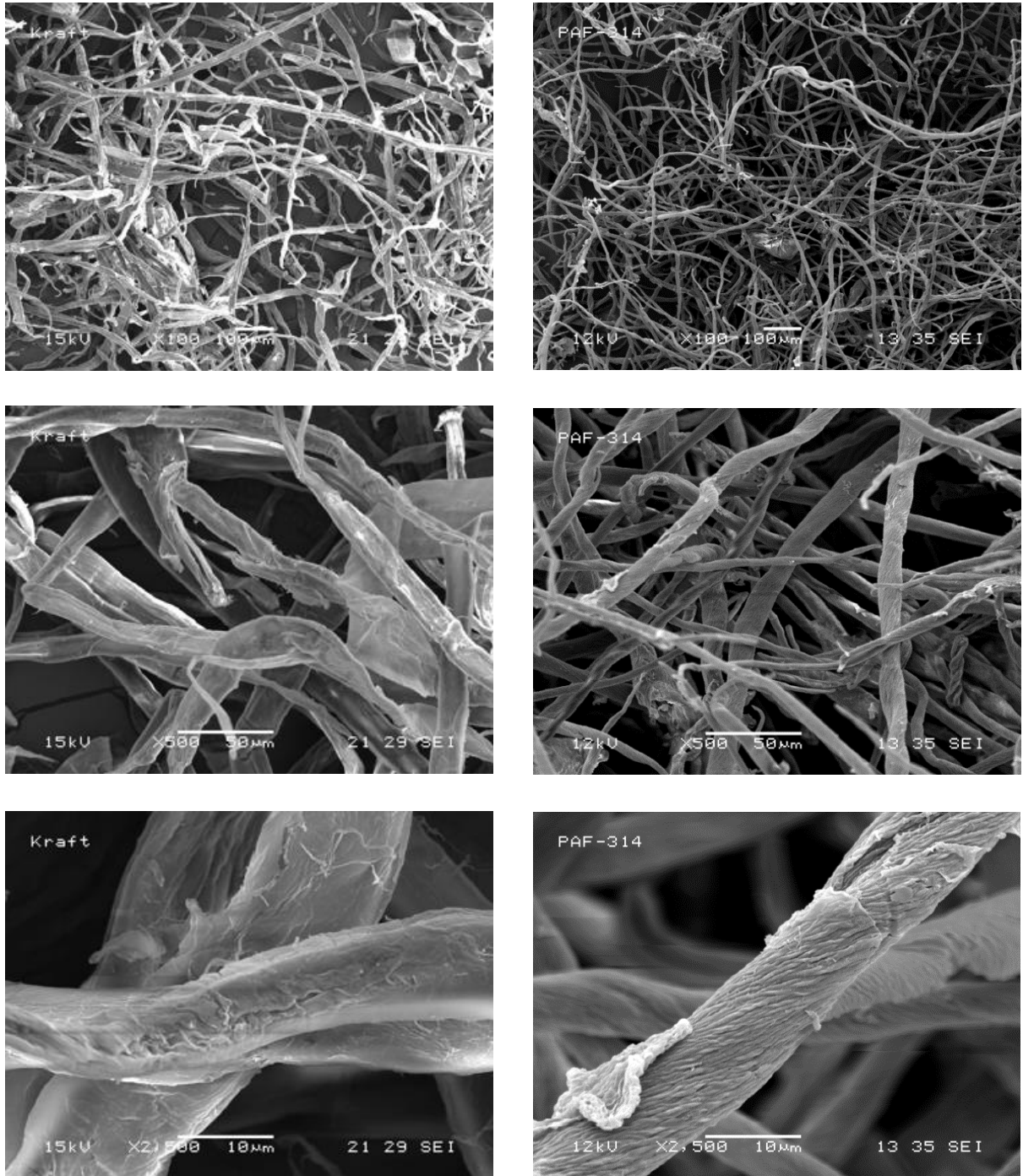


Figure 2.2.2.a : Clichés MEB des fibres cellulósiques : (à gauche) de la pâte kraft ; (à droite) de la pâte kraft azidées (X 100, X 500 et X 2500 de haut en bas).

Comme pour les fibres propargylées, les fibres azidées conservent un aspect fibrillaire mais ont également subi une modification morphologique leur donnant un aspect plus régulier que les fibres de pâte kraft. Cependant on n'observe pas de fibrillation comme pour les fibres propargylées et tosylées, la surface des fibres azidées est plus homogène, plus lisse.

2.3. Réticulation des fibres modifiées par CuAAC

La réticulation des fibres cellulosiques modifiées a été réalisée dans l'eau (Schéma 2.3.a) contrairement au cas de la réticulation de la cellulose microcristalline modifiée qui avait été réticulée dans un mélange H₂O/DMSO. Dans ce cas, les fibres modifiées ne sont pas solubles dans le DMSO.

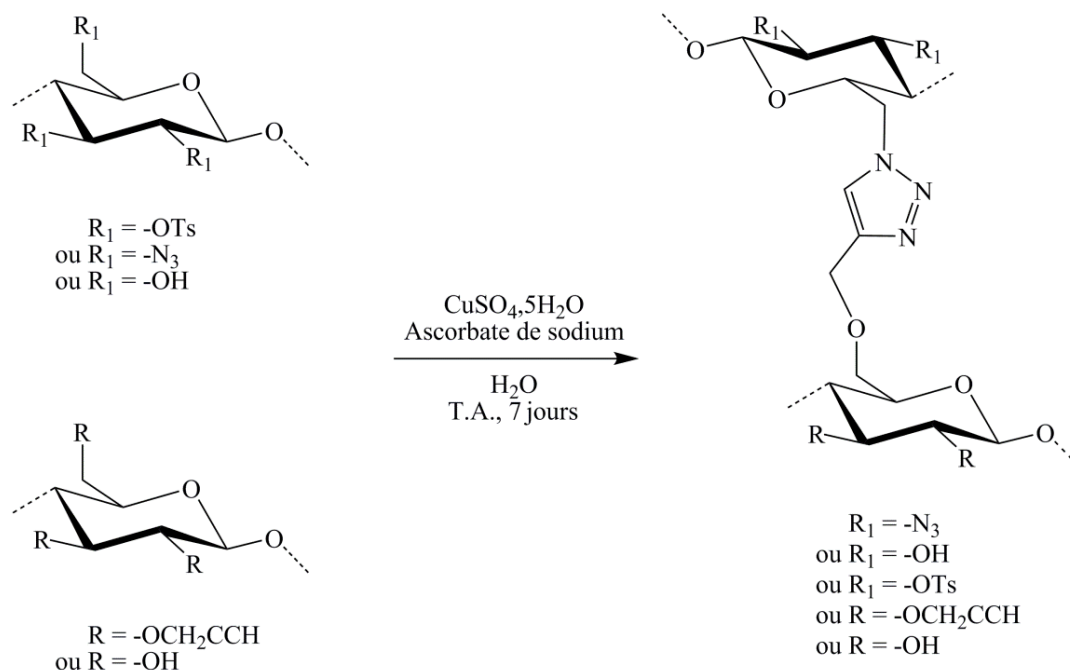


Schéma 2.3.a : Réticulation des fibres modifiées par CuAAC.

Les fibres azidées et propargylées sont mélangées et dispersées dans de l'eau, puis elles sont mises en présence de sulfate de cuivre pentahydraté et d'ascorbate de sodium. Après 7 jours de réaction, sous agitation, à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré, lavé à l'eau, séché et conduit à des fibres légèrement jaunes avec un rendement massique de 98 %. Il est intéressant de noter qu'après le même processus de filtration que pour la propargylation, la tosylation ou bien l'azidation des fibres, les fibres obtenues ici sont encore gorgées d'eau. De plus une fois sèches, elles semblent plus rigides qu'avant réticulation. L'analyse XPS du produit final révèle la présence de cuivre en faible quantité, piégé dans les fibres. L'observation de la morphologie du produit par imagerie MEB (Figure 2.3.a) ne permet pas d'affirmer qu'il y a eu réticulation.

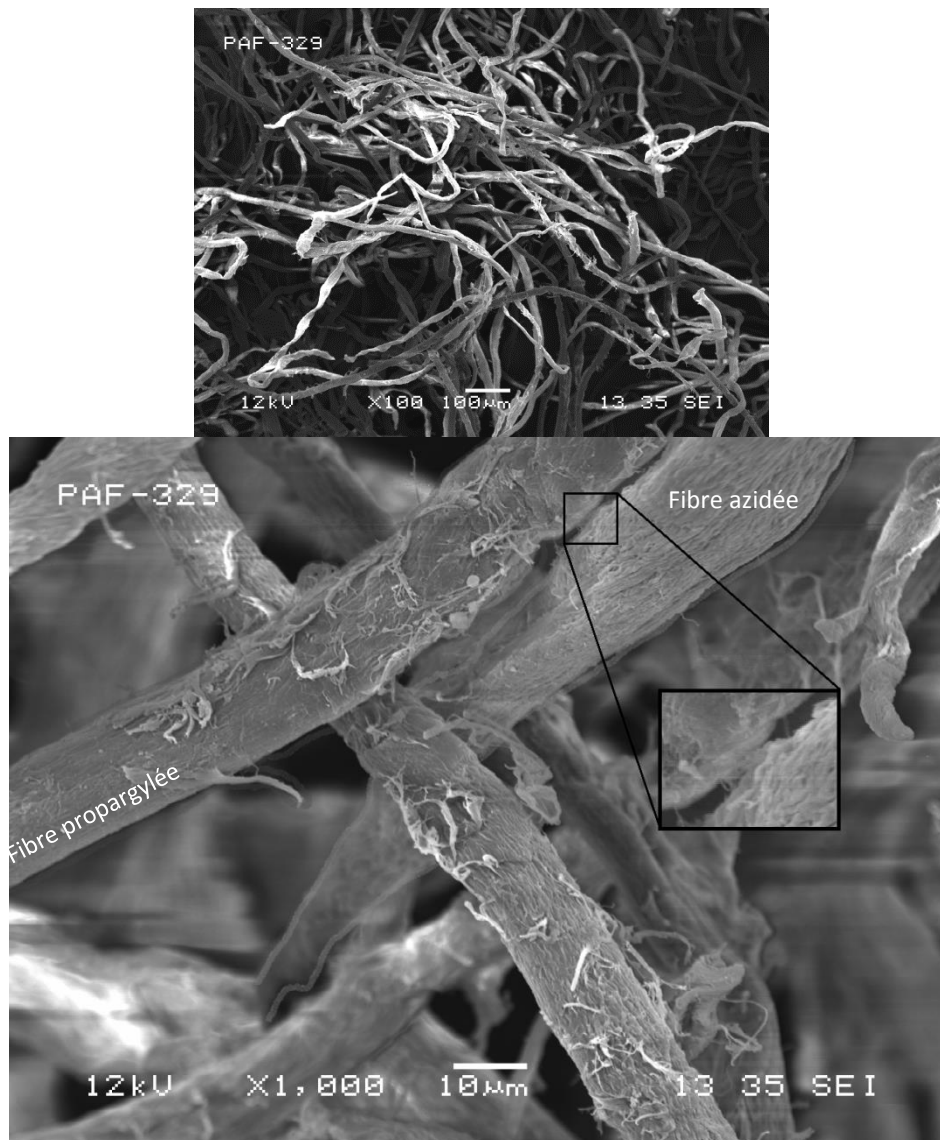


Figure 2.3.a : Clichés MEB des fibres cellulosiques après réticulation (X 100 en haut et X 1000 en bas).

On observe un mélange homogène de fibres plus (fibres propargylées) ou moins (fibres azidées) fibrillées prouvant la bonne homogénéisation des deux types de fibres dans le produit obtenu. On peut observer sur le cliché au grossissement X 1000 au niveau de la zone de contact entre deux fibres, dont une plutôt fibrillée pourrait s'apparenter à une fibre propargylée et l'autre plus lisse qui pourrait correspondre à une fibre azidée, une zone où des fibrilles de chaque fibre semblent connectées créant une continuité dans la matière. Néanmoins seule l'étude des propriétés physiques des fibres modifiées nous permettra de confirmer la réticulation.

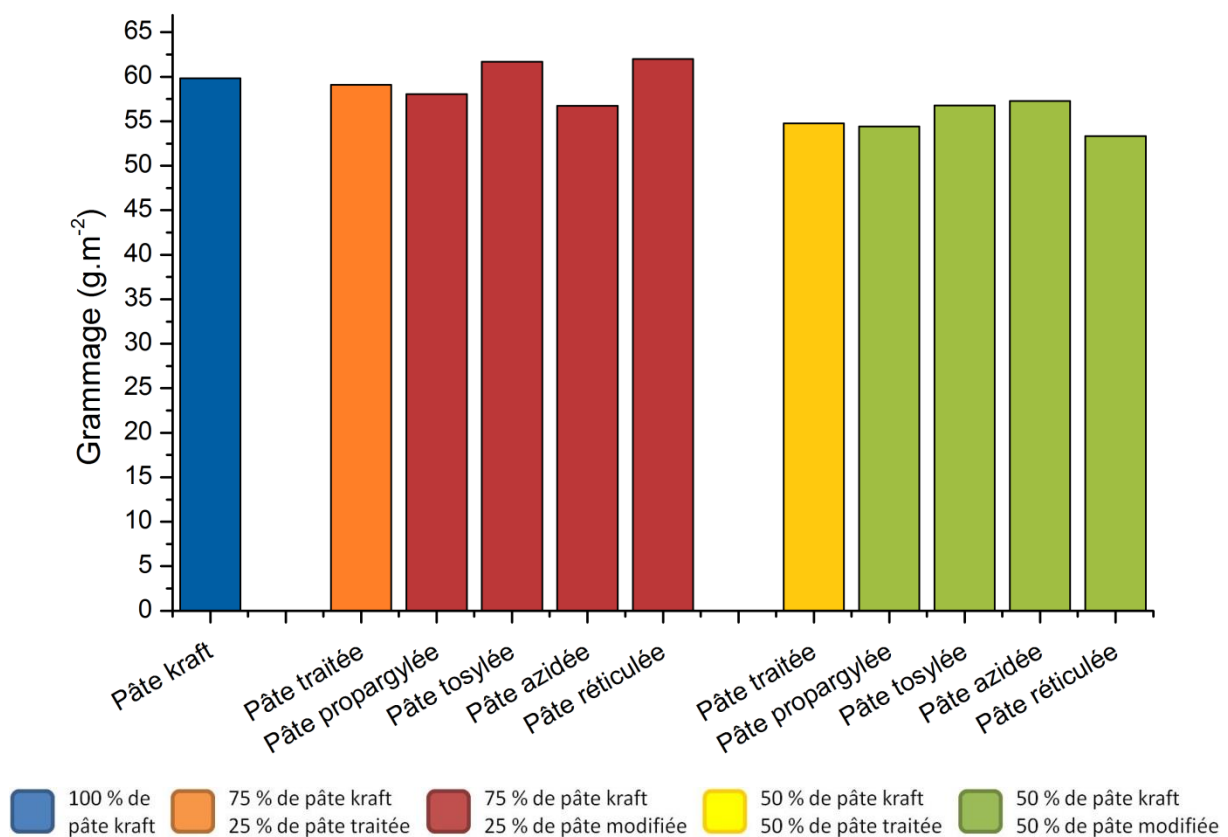
2.4. Evaluation des propriétés des fibres modifiées

L'évaluation des propriétés physiques a été réalisée en suivant méthodes d'essais normalisées de l'organisme américain Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) sur des feuilles préparées à partir de fibres modifiées ou non, en utilisant le

protocole Tappi T 205 sp-02. Ce protocole de préparation est normalisé, il permet de se rapprocher au maximum des conditions de préparation des feuilles sur des machines à papier industrielles. Les tests sont tout d'abord réalisés sur des feuilles de pâte kraft, puis sur des feuilles préparées à partir de pâte kraft traitée en milieu basique, congelée et enfin filtrée, lavée et séchée (pâte traitée). Puis ces différents tests sont réalisés sur les feuilles composées de pâte propargylée, de pâte tosylée, de pâte azidée et de pâte résultant de la réaction de « click chemistry » (pâte réticulée). Deux types de feuilles sont préparés pour chaque type de pâte, les premières contenant 25 % de pâte modifiée et 75 % de pâte kraft et les deuxièmes 50 % de pâte modifiée et 50 % de pâte kraft.

2.4.1. Propriétés structurales

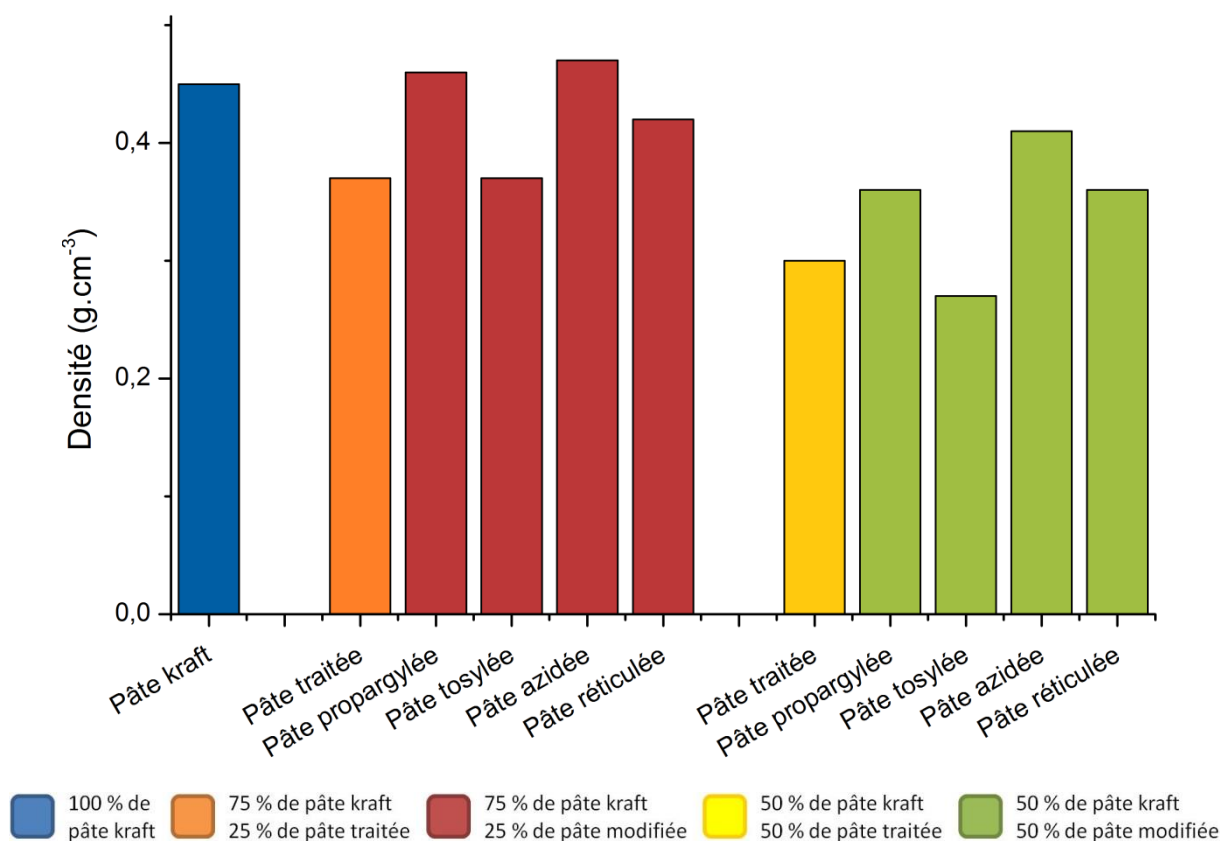
Nous avons amorcé cette série d'analyses par l'évaluation des caractéristiques structurales des échantillons : le grammage des feuilles et leur densité. Ces données sont déterminées à partir de la masse des feuilles séchées à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures, de l'épaisseur moyenne des feuilles, mesurée à l'aide d'un comparateur et bien sûr de la surface des feuilles. Ces informations vont caractériser la structure de la feuille de papier. Les graphiques 2.4.1.a et b regroupent les résultats de ces informations pour chacun des échantillons.



Graphique 2.4.1.a : Grammage des feuilles réalisées à partir des différents échantillons de fibres.

Le grammage de chaque échantillon reste compris entre 53 et 62 g/cm², celui de la pâte kraft non modifiée étant de 60 g/cm². On peut constater une tendance à la diminution du grammage avec l'augmentation de la quantité de fibres modifiées présentes dans les feuilles, à l'exception des feuilles constituées de 25 % de fibres tosylées et de celles constituées de 25 % de fibres issues de la réaction de réticulation. En effet, le grammage de ces deux échantillons est supérieur à celui des feuilles constituées à 100 % de fibres kraft non modifiées. Étonnamment ce résultat ne se retrouve pas avec les feuilles constituées à 50 % de fibres modifiées.

Pour ce qui est de la densité des échantillons testés, il est intéressant de noter que la congélation des fibres en milieu NaOH et surtout la tosylation des fibres apporte un aspect bouffant aux feuilles en diminuant leur densité par rapport aux fibres non modifiées. Le bouffant des fibres tosylées va disparaître avec la réaction d'azidation, prouvant ainsi que cet effet provient bien des groupements tosyle présents à la surface des fibres. Ceci peut être dû à l'encombrement créé par les groupements tosyle qui pourrait entraîner un éloignement des chaînes de cellulose, les unes par rapport aux autres.

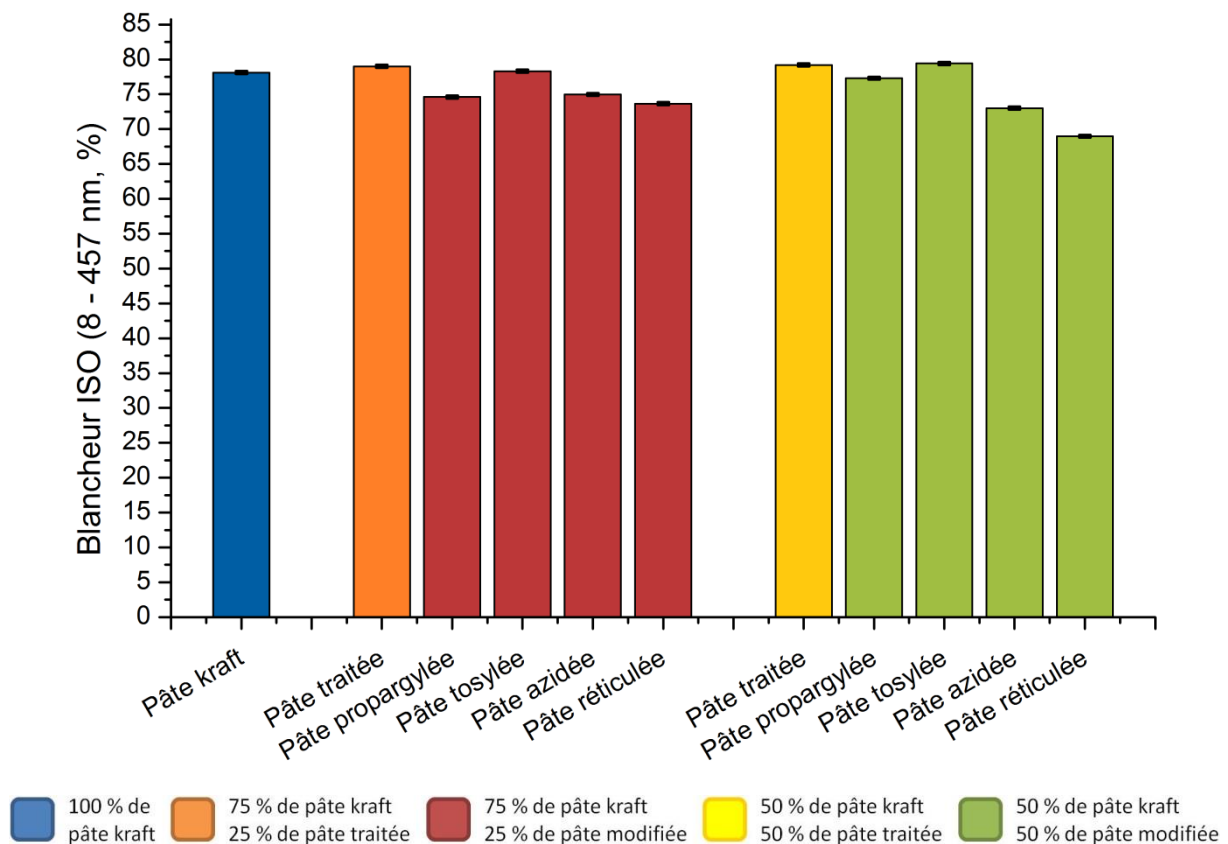


Graphique 2.4.1.b : Densité des feuilles réalisées à partir des différents échantillons de fibres.

2.4.2. Propriétés optiques

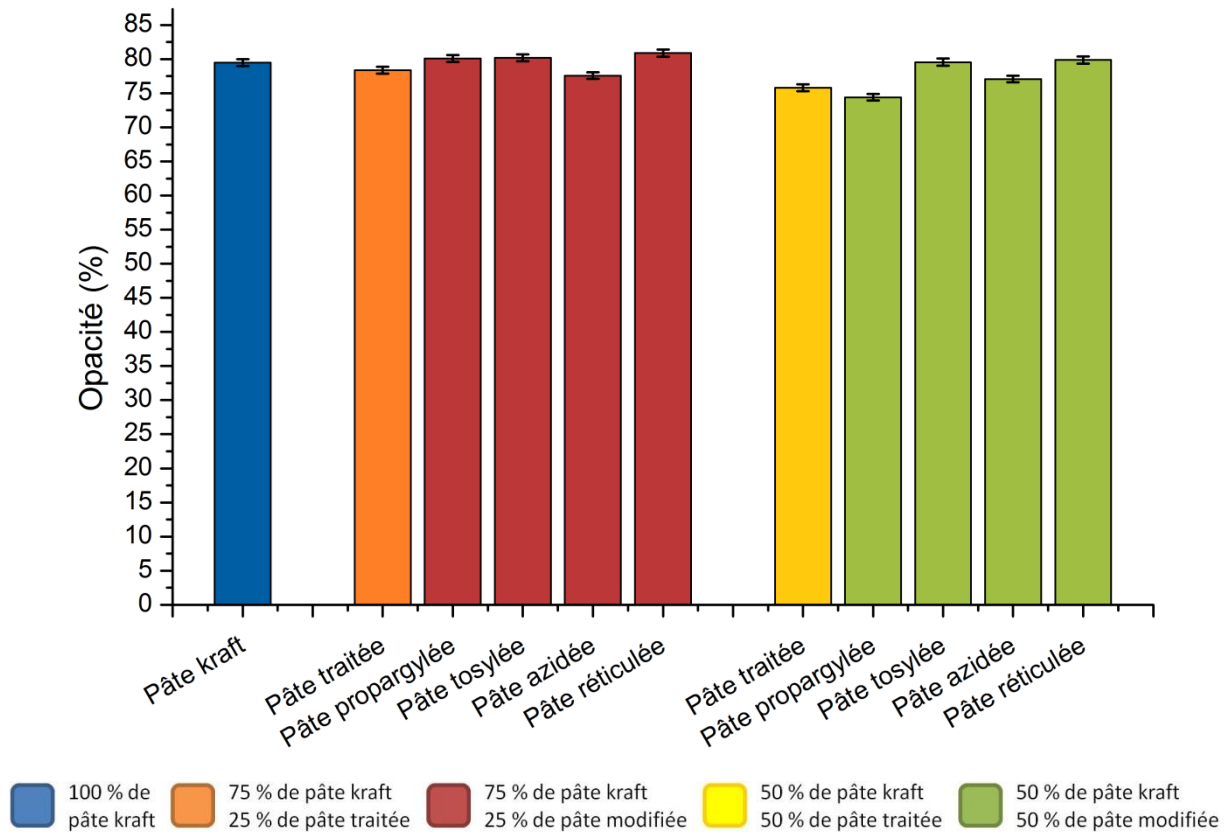
Les propriétés optiques vont indiquer le comportement de la lumière vis-à-vis des feuilles. Elles regroupent la mesure de la blancheur, de l'opacité, du coefficient de diffusion de la lumière et celui d'absorption. Toutes ces données sont obtenues selon la technique TAPPI T 452 om-98 avec un Technibrite de la marque Technidyne. Les données recueillies sont regroupées dans les graphiques 2.4.2.a, b, c et d.

Le traitement des fibres en milieu basique a permis d'améliorer leur blancheur, probablement en dissolvant des résidus de lignines ou d'hémicelluloses. Les séjours prolongés des fibres cellulosiques dans le milieu réactionnel lors des modifications chimiques entraînent une diminution de la blancheur des feuilles. Les réactions affectant le plus cette caractéristique sont les réactions de propargylation, d'azidation et de cycloaddition. Comme nous l'avons précisé auparavant, le séjour des fibres dans le DMF à 75 °C pour la réaction d'azidation a entraîné leur brunissement. Les fibres issues de la réaction de « click chemistry » doivent, quant à elles, leur perte de blancheur à la coloration verte entraînée par des résidus du système catalytique utilisé lors de cette réaction, piégés par les fibres.



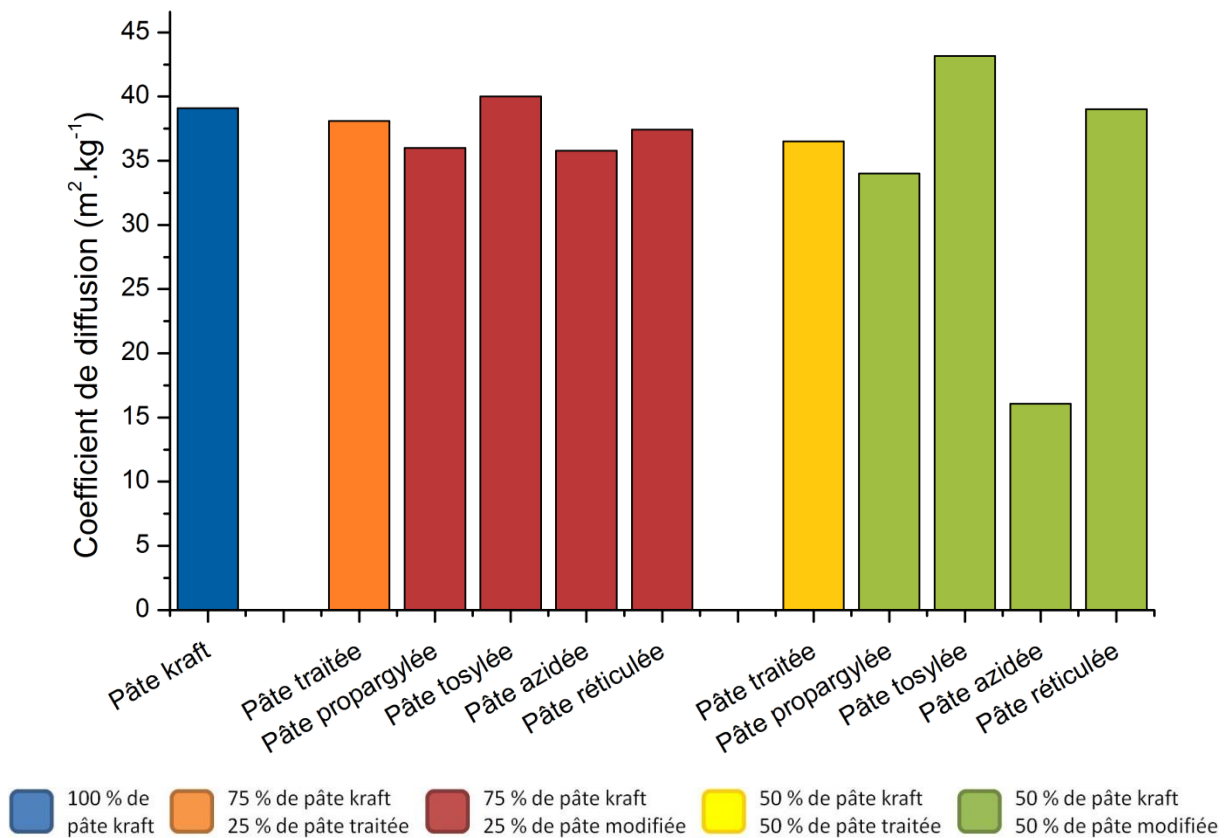
Graphique 2.4.2.a : Blancheur des feuilles réalisées à partir des différents échantillons de fibres.

Au contraire de la blancheur, la congélation des fibres va entraîner une diminution de l'opacité des feuilles et il en est de même pour la réaction d'azidation. Les fibres tosylées, les fibres propargylées et surtout les fibres réticulées améliorent l'opacité des feuilles, que ce soit celles préparées avec 25 % ou celles préparées avec 50 % de fibres modifiées.

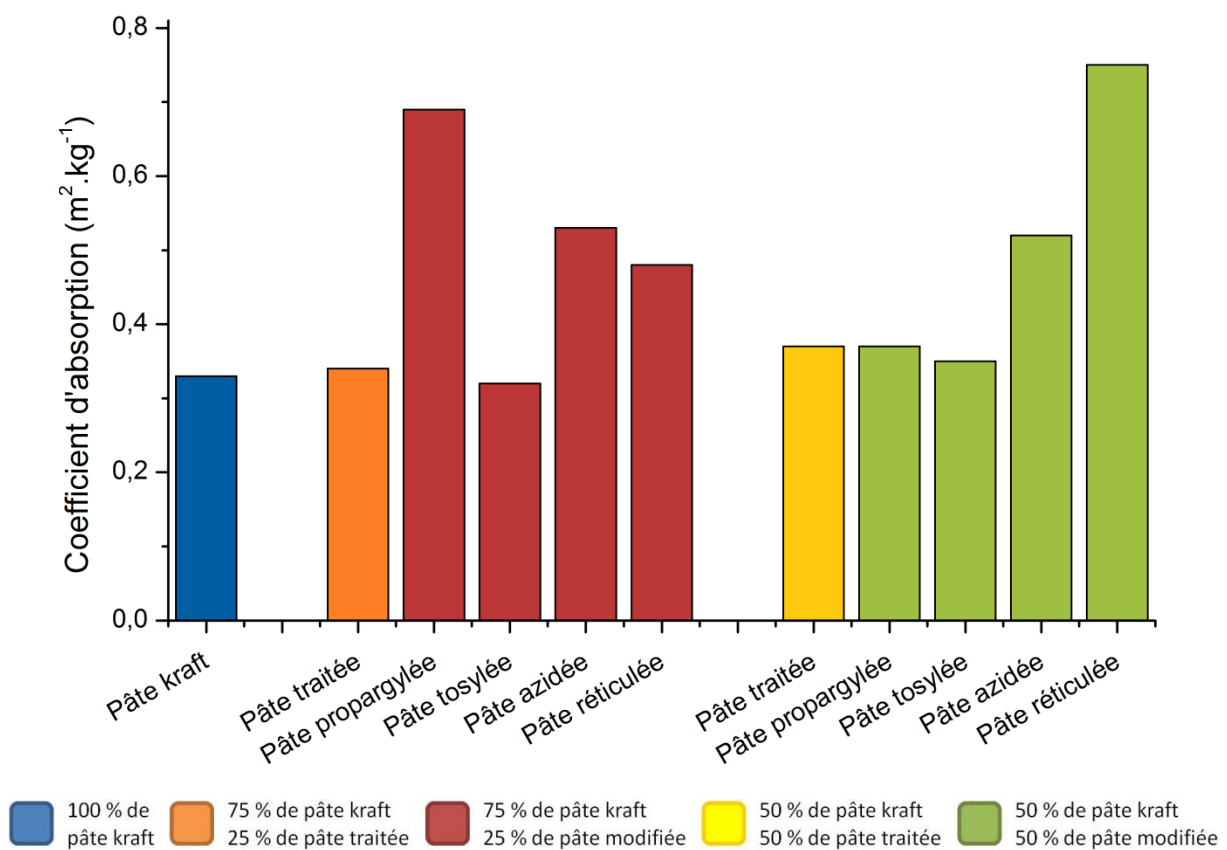


Graphique 2.4.2.b : Opacité des feuilles réalisées à partir des différents échantillons de fibres.

L'ensemble des modifications réalisées sur les fibres n'a pas fait varier de manière significative le coefficient de diffusion des feuilles de papier. Seul le greffage de groupements azoture semble diminuer la capacité de la feuille à diffuser la lumière dans le cas de la présence de 50 % de fibres modifiées dans les feuilles.



Graphique 2.4.2.c : Coefficient de diffusion des feuilles réalisées à partir des différents échantillons de fibres.



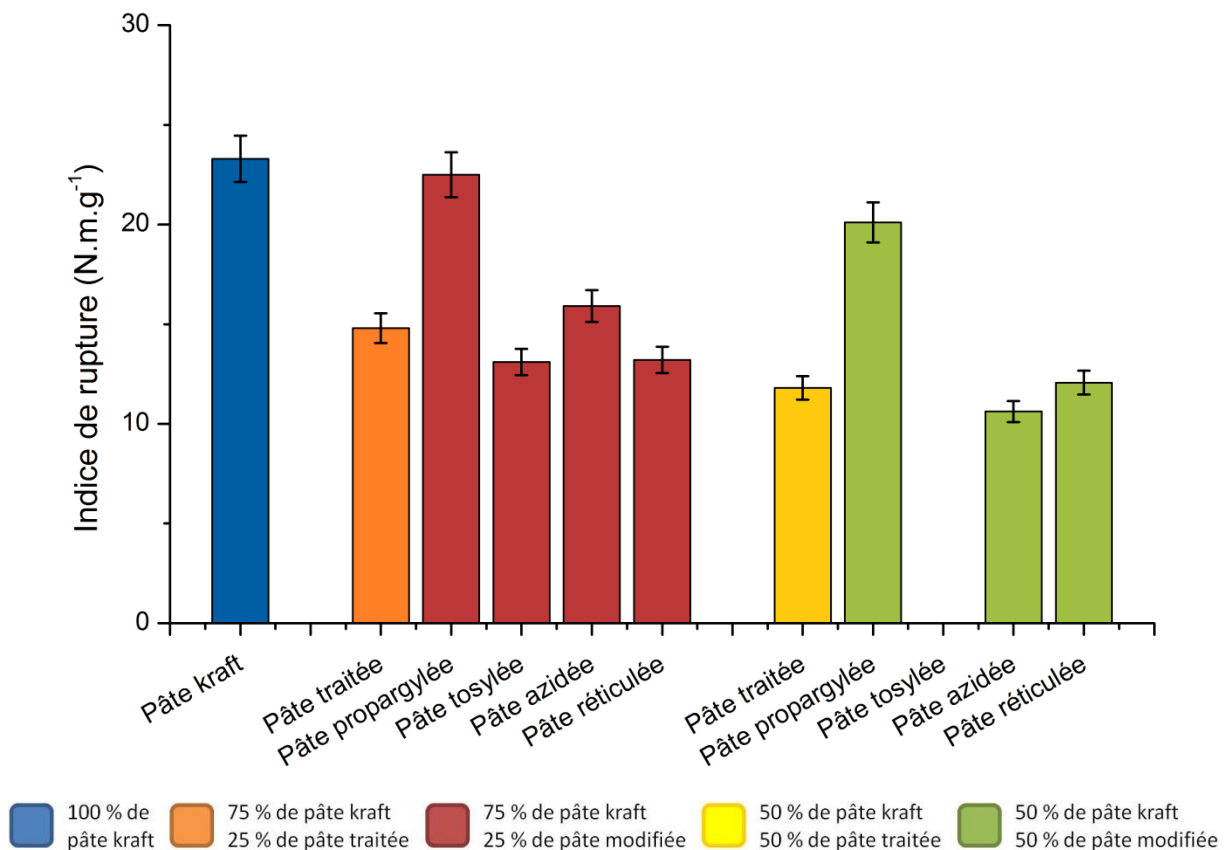
Graphique 2.4.2.d : Coefficient d'absorption des feuilles réalisées à partir des différents échantillons.

Pour ce qui est du coefficient d'absorption, la plupart des modifications chimiques augmentent la capacité d'absorption de la lumière des feuilles.

2.4.3. Propriétés de résistance

La mesure des propriétés de résistance des feuilles va regrouper les mesures de l'indice de rupture, la capacité des feuilles à s'allonger avant rupture, l'indice d'éclatement et l'indice de déchirure qui vont nous permettre d'évaluer la force des liaisons inter-fibres. Ce sont ces données qui vont nous permettre de déterminer l'effet de la réticulation des fibres.

L'indice de rupture et l'élongation (Graphiques 2.4.3.a et b) sont déterminés à l'aide d'un Instron 4201 selon la technique TAPPI T 494 om-01. Cet appareil va mesurer la force nécessaire à appliquer aux extrémités d'une bande de papier pour conduire à sa rupture.

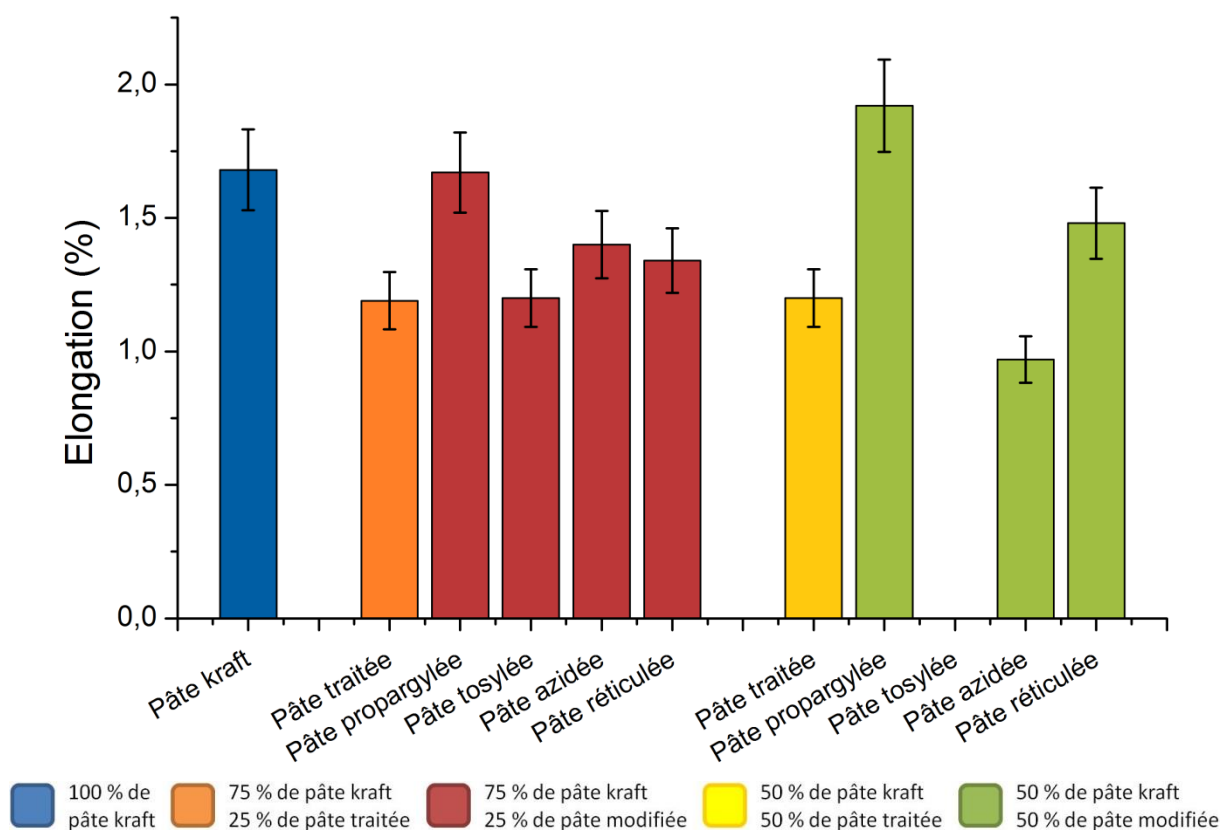


Graphique 2.4.3.a : Indice de rupture des feuilles réalisées à partir des différents échantillons de fibres.

Les résultats de mesure de l'indice de rupture montrent que le traitement en milieu basique des fibres a entraîné une diminution de la force nécessaire pour atteindre la rupture de la feuille. Les modifications chimiques ayant été réalisées à partir de fibres traitées en milieu basique, nous avons tout d'abord comparés les résultats obtenus avec les fibres modifiées à ceux obtenus avec les fibres traitées en milieu basique. Les fibres tosylées affaiblissent de manière importante les feuilles puisqu'avec 50 % de fibres tosylées l'indice

de rupture est même trop faible pour être mesuré. Avec les feuilles composées de 25 % de fibres modifiées, la réaction de réticulation n'apporte pas d'amélioration, avec un indice de rupture inférieur à celui des feuilles contenant de la pâte traitée. On constate une inversion de ce résultat avec 50 % de fibres réticulées dans les feuilles. Seules les feuilles composées de fibres propargylées possèdent un indice de rupture supérieur à celui des fibres traitées en milieu basique. Cette amélioration est telle que pour les feuilles contenant 25 % de fibres propargylées, l'indice de rupture est encore de 22,5 N.m/g ce qui est proche des 23,3 N.m/g des feuilles de pâte kraft non traitée.

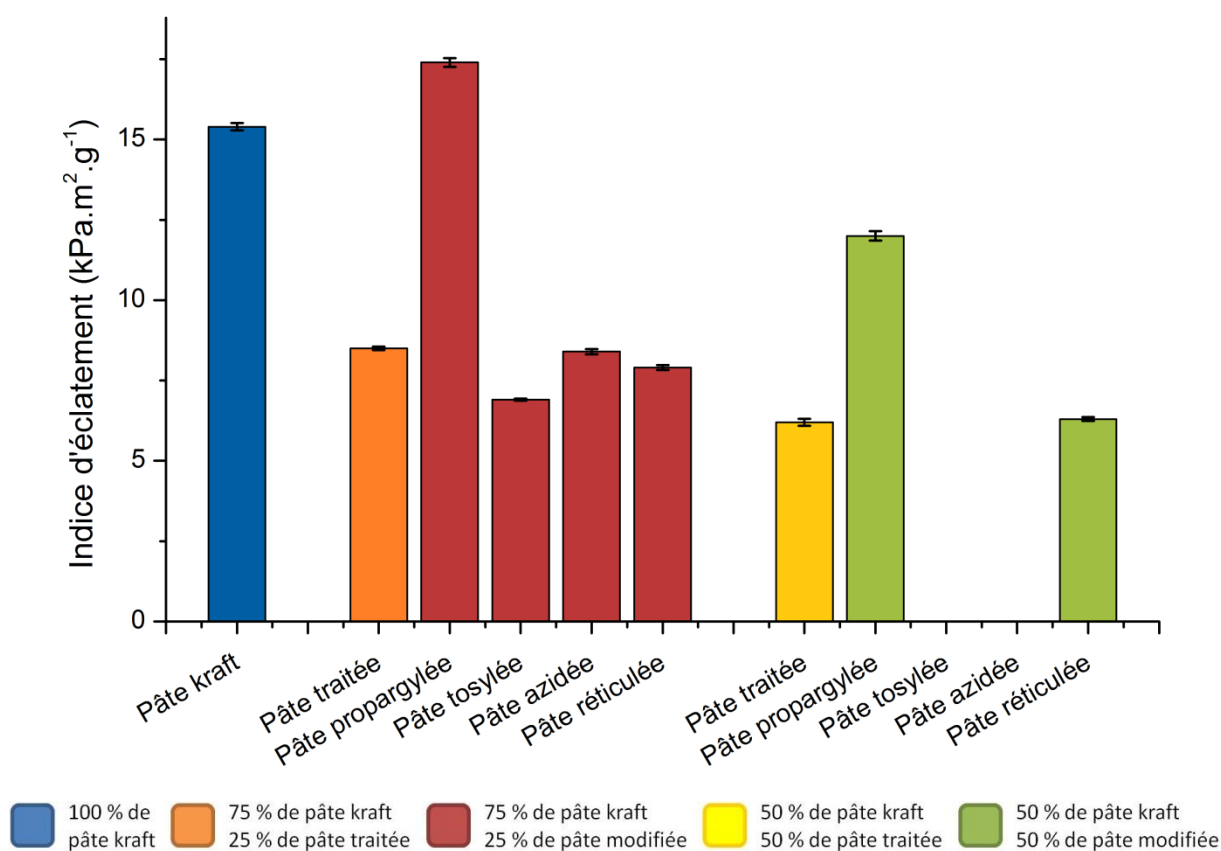
Les observations faites à partir des résultats de la mesure de la capacité des feuilles à s'allonger avant rupture (Graphique 2.4.3.b) sont similaires à celles faites pour la mesure de l'indice de rupture. En comparaison des résultats des feuilles contenant 25 % de fibres traitées, on constate une amélioration de la capacité des feuilles contenant 25 % de fibres modifiées à s'allonger sans rompre, excepté dans le cas des fibres tosylées. En revanche, avec celles contenant 50 % de fibres modifiées, seules les feuilles contenant des fibres propargylées et celles contenant les fibres réticulées sont plus élastiques que les feuilles contenant les fibres traitées. Les résultats des feuilles contenant 25 % de fibres propargylées sont tels qu'ils sont équivalents à ceux des feuilles de pâte kraft et supérieurs quand le pourcentage de fibres modifiées dans les feuilles monte à 50 %.



Graphique 2.4.3.b : Elongation des feuilles réalisées à partir des différents échantillons de fibres.

L'indice d'éclatement (Graphique 2.4.3.c) représente la pression que peut supporter le papier avant de rompre, il est mesuré à l'aide d'un éclatomètre dont la bulle en

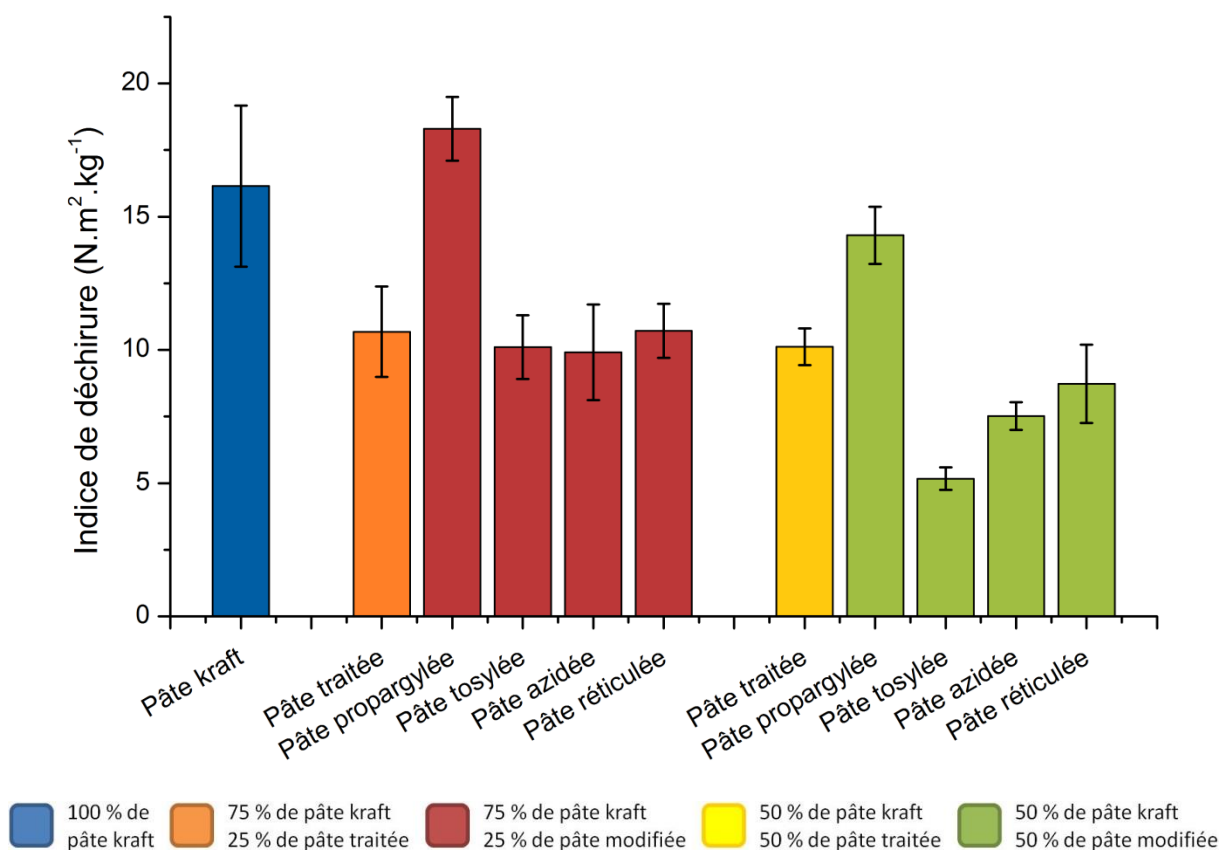
caoutchouc va gonfler contre la feuille à tester y appliquant une pression croissante jusqu'à la rupture de celle-ci.



Graphique 2.4.3.c : Indice d'éclatement des feuilles réalisées à partir des différents échantillons de fibres.

Pour les feuilles contenant 25 % de fibres modifiées, seules celles contenant des fibres tosylées sont moins résistantes que les feuilles contenant les fibres traitées en milieu basique. A 50 % de fibres modifiées dans les feuilles, on peut constater que les feuilles contenant les fibres tosylées ainsi que celles contenant les fibres azidées sont trop peu résistantes pour que l'indice d'éclatement puisse être mesuré. Les feuilles composées de fibres réticulées ne sont pas plus, ni moins, résistantes que celles composées de fibres traitées en milieu basique. Encore une fois, la présence de fibres propargylées dans les feuilles leur confère une bonne résistance à l'éclatement toujours en comparaison des feuilles composées de fibres traitées. Cette résistance est telle qu'avec 25 % de fibres propargylées dans les feuilles, elle est supérieure à celle des feuilles composées uniquement de pâte kraft non traitée.

Enfin l'indice de déchirure (Graphique 2.4.3.d) indique la force nécessaire pour déchirer une feuille de papier, il est utile pour évaluer la qualité des liaisons inter-fibres. Il est calculé à l'aide de la force nécessaire pour déchirer une feuille, rapportée au grammage.



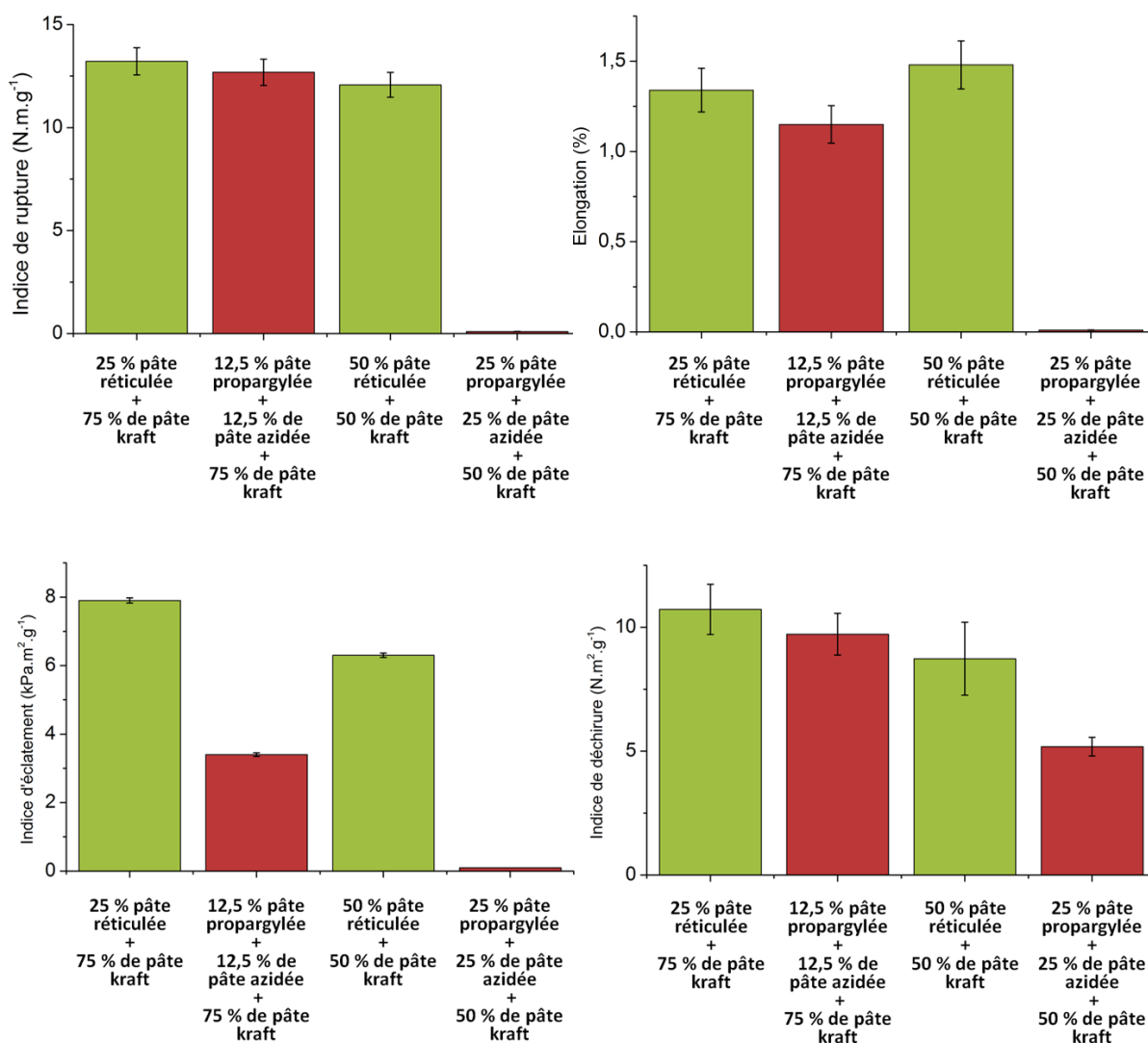
Graphique 2.4.3.d : Indice de déchirure des feuilles réalisées à partir des différents échantillons de fibres.

Les feuilles contenant 25 % de fibres modifiées conserve un indice de déchirure au moins similaire à celui des feuilles contenant les fibres traitées. L'augmentation du pourcentage de fibres modifiées dans les feuilles jusqu'à 50 % va entraîner une diminution de l'indice de déchirure pour les feuilles contenant des fibres tosylées, azidées et de celles contenant des fibres réticulées par rapport aux feuilles composées de fibres traitées. Comme pour la mesure de l'indice d'éclatement, les fibres propargylées apportent une meilleure résistance aux feuilles, allant même jusqu'à surpasser les feuilles composées uniquement de pâte kraft dans le cas des feuilles contenant 25 % de fibres propargylées.

Le traitement en milieu basique ainsi que les modifications chimiques réalisées entraînent une modification de la morphologie des fibres comme nous l'avons déjà décrit. Dans le cas des fibres propargylées, le constat est le même, pourtant les résultats des mesures des propriétés de résistance sont différents. Les résultats obtenus dans le cas des feuilles contenant des fibres propargylées sont meilleurs que ceux des feuilles contenant les autres types de fibres traitées et modifiées. Ces résultats sont même parfois supérieurs à ceux des feuilles composées à 100 % de pâte kraft non traitée. Il serait intéressant de modifier le traitement subi par les fibres afin de conserver leur structure initiale et d'éviter les réactions de dégradation basique. Pour cela une substitution de l'hydroxyde de sodium par le chlorure de sodium pourrait fonctionner. Celui-ci devrait nous permettre de conserver l'effet intercalant des ions Na⁺ tout en évitant le caractère basique de la solution de soude.

Les fibres tosylées apportent du bouffant au papier, mais en contrepartie les forces de cohésion interne des feuilles sont extrêmement diminuées, au point de ne plus être détectées dans certains cas lors des tests de rupture et d'éclatement. Ce bouffant peut provenir de la répulsion existant entre les fibres substituées par le groupement tosylo. Cette caractéristique est atténuée par la substitution des groupements tosylo par les groupements azoture, mais le taux de conversion étant de l'ordre de 30 % lors de la réaction d'azidation, les feuilles contenant des fibres azidées sont également peu résistantes car elles contiennent encore des groupements tosylo n'ayant pas réagi.

Aux vues des résultats des tests réalisés, il est difficile d'estimer l'effet de la réticulation par rapport aux fibres propargylées d'un côté et azidées de l'autre. C'est pour cela que nous avons réalisé une nouvelle série de feuilles contenant les mêmes proportions de fibres propargylées et azidées que celles utilisées lors de la réaction de réticulation (Graphiques 2.4.3.e).



Graphique 2.4.3.e : Comparaison des propriétés de résistance des feuilles contenant des fibres réticulées et un mélange de fibres propargylées et azidées.

Globalement et à pourcentage égal, les fibres issues de la réaction de CuAAC apportent une plus grande résistance aux feuilles que le simple mélange des fibres propargylées et azidées.

Finalement, la réaction de réticulation a donc bien eu lieu entre les fibres propargylées et les fibres azidées. Même si la congélation des fibres en milieu NaOH entraîne une diminution des propriétés de résistance des feuilles, certaines modifications réalisées sur les fibres ont données des résultats intéressants. C'est surtout le cas des fibres propargylées, qui, mélangées dans des proportions de 25 % à des fibres non traitées apportent une amélioration de la résistance des feuilles par rapport aux feuilles composées uniquement de fibres de pâte kraft, ce qui est d'autant plus intéressant quand on voit l'effet de la congélation sur la résistance des feuilles.

Deuxième partie

Association d'agents antibactériens aux fibres lignocellulosiques de la pâte à papier

Chapitre 1

Les antibactériens, les porphyrines et la photochimiothérapie dynamique antimicrobienne

Depuis bien longtemps, les maladies infectieuses sont un problème majeur de santé publique, elles représentent la première cause de mortalité dans le monde. A leur prolifération de plus en plus importante, s'ajoute un phénomène de résistance aux antibiotiques provoquée par des souches multirésistantes ayant hérité de gènes mutants. Il s'avère ainsi essentiel de trouver de nouvelles voies thérapeutiques pouvant freiner la multiplication de ces souches bactériennes. C'est ainsi que la photothérapie dynamique (PDT), technique en plein essor appliquée entre autres au traitement des cancers, a particulièrement retenu l'attention des chercheurs ces dernières années. Cette technique est basée sur l'utilisation de photosensibilisateurs tels que les porphyrines, molécules cytotoxiques après irradiation lumineuse.

Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à fixer par un lien triazole ces molécules photosensibles sur des supports celluloseux.

1.1. Les traitements antibactériens

La problématique antibactérienne fait l'objet d'un important regain d'attention du fait de l'apparition de nombreuses maladies infectieuses persistantes. De nombreux traitements existent déjà mais l'apparition de ces maladies résistantes fait de la synthèse de nouveaux agents antibactériens une thématique de recherche prioritaire. Nous allons brièvement décrire certaines familles de composés connues pour leurs propriétés antibactériennes parmi les nombreuses existantes.

1.1.1. Les sels d'ammonium quaternaires

Depuis la fin des années 1960, les propriétés antibactériennes des sels d'ammonium quaternaires sont connues.⁴⁶ Ces composés font toujours l'objet de recherches du fait de leur efficacité antibactérienne et surtout de leur faible toxicité.⁴⁷

⁴⁶ (a) Salton M.R.J., *J. Gen. Physiol.*, **1968**, 52, 227S-252S. (b) Hugo W.B., Frier M., *Appl. Microbiol.*, **1969**, 17, 118-127. (c) Tomlison E., Brown M.R., Davis S.S., *J. Med. Chem.*, **1977**, 20, 1277-1282. (d) Denyer S.P., *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **1995**, 36, 227-245. (e) Mc Donnell G., Russel A.D., *Clin. Microbiol. Rev.*, **1999**, 12, 147-179.

⁴⁷ (a) Abel T., Iolani J.L., Engel R., Filshtinskaya M., Melkonian A., Melkonian K., *Carbohydr. Res.*, **2002**, 337, 2495-2499. (b) Hou A., Zhou M., Wang X., *Carbohydr. Polym.*, **2009**, 75, 328-332. (c) Bakhshi H., Yeganeh H., Mehdipour-Ataei S., Shokrgozar M.A., Yari A., Saeedi-Eslami S.N., *Materials Science and Engineering C*, **2012**, Article in Press. (d) Bu G., Wang C., Fu S., Tian A., *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 125, 1674-1680. (e) Imazato S., Chen J.-H., Ma S., Izutani N., Li F., *Japanese Dental Science Review*, **2012**, 48, 115-125.

L'activité antibactérienne des sels d'ammonium quaternaires va dépendre de la structure globale de la molécule ainsi que de la longueur des chaînes formant le sel. C'est justement le caractère hydrophobe de ces chaînes qui va rendre la molécule compatible avec la bicouche phospholipidique de la membrane cytoplasmique bactérienne et qui va permettre au mécanisme de rupture de la membrane bactérienne de se mettre en place. Ce mécanisme d'action est connu de manière générale et peut être décrit en quatre étapes :

- Adsorption des charges positives des ammoniums sur les charges négatives à la surface cellulaire des microorganismes, par interactions électrostatiques,
- Diffusion au sein de la paroi bactérienne grâce à la longue chaîne alkyle lipophile,
- Liaison puis désorganisation de la membrane cytoplasmique,
- Perte des constituants cytoplasmiques causant la mort de la bactérie.

1.1.2. Les métaux

Certains métaux sont connus pour leurs propriétés antibactériennes comme le cuivre, le cobalt, le zinc, le titane et plus particulièrement l'argent dont les propriétés sont connues depuis l'antiquité.

L'argent est efficace sur un large panel de microorganismes allant jusqu'aux champignons et aux virus. Le mécanisme d'action des ions Ag^+ est connu et va dépendre de leur concentration. A des concentrations micromolaires, ils inhibent les enzymes de la chaîne respiratoire ou agissent au niveau de la membrane cytoplasmique en interférant sur sa perméabilité vis-à-vis des protons et des ions phosphates. A de plus fortes concentrations, ces ions vont plutôt interagir avec les constituants internes des microorganismes et même avec les acides nucléiques.⁴⁸

Récemment une nouvelle utilisation de l'argent sous forme de nanoparticules a fait son apparition. Ces nanoparticules d'argent possèdent elles aussi des propriétés antibactériennes et sont employées dans le textile, les déodorants, les ustensiles de cuisine, les jouets,...⁴⁹ mais aussi dans le domaine médical comme agent de vectorisation, pour l'imagerie médicale, ...⁵⁰

⁴⁸ (a) Bragg P.D., Rainnie D.J., *Can. J. Microbiol.*, **1974**, 228, 883-889. (b) Schreurs W.J., Rosenberg H., *J. Bacteriol.*, **1982**, 152, 7-13. (c) Semeykina A.L., Skulachev V.P., *FEBS Lett.*, **1990**, 269, 69-72. (d) Ghandour W., Hubbard J.A., Deistung J., Hughes M.N., Poole R.K., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **1994**, 28, 559-565. (e) Feng Q.L., Wu J.L., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.O., *J. Biomed. Mater. Res.*, **2000**, 52, 662-668. (f) Dibrov P., Dzioba J., Gosink K.K., Hase C.C., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2002**, 46, 2668-2670. (g) Bard A.J., Holt K.B., *Biochemistry*, **2005**, 44, 13214-13223. (g) Jung W.K., Koo H.C., Kim K.W., Shin S., Kim S.H., Park Y.H., *Appl. Environ. Microbiol.*, **2008**, 74, 2171-2178.

⁴⁹ Varner K.E., El-Badawy A., Feldhake D., Venkatapathy R., *State-of-the-science review: everything nanosilver and more*. Washington, DC, US: U.S. Environmental Protection Agency; **2010**.

⁵⁰ (a) Skirtach A.G., Oz J.A., Kreft O., Hler K., Piera Alberola A., Hwald H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, 45, 4612-4617. (b) Tai S.P., Wu Y., Shieh B.D., Chen L.J., Lin K.J., Yu C.H., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 4520-4523. (c) Bayston R., Ashraf W., Fisher L.J., *Hosp. Infect.*, **2007**, 65, 39-42. (d) Galiano K., Pleifer C., Engelhardt K., Brossner G., Lackner P., Huck C., *Neurol. Res.*, **2007**, 30, 285-287. (e) Elechiguerra J.L., Burt J.L., Morones J.R., Camacho-Bragado A., Gao X., Lara H.H., *Nanobiotechnol.*, **2005**, 28, 5059-5061. (g) Shin S.H., Ye M.K., Kim H.S., Kang H.S., *Int. Immunopharmacol.*, **2007**, 7, 1813-1818. (h) Cohen M.S., Stern J.M., Vanni A.J., Kelley R.S., Baumgart E., Field D., *Surg. Infect. (Larchmt)*, **2007**, 8, 397-403. (i) Sibbald R.G., Contreras-Ruiz J., Coutts P., Fierheller

Tous ces métaux ont conduit au développement de nombreux matériaux cellulotiques antibactériens et ont fait l'objet de publications et de brevets.⁵¹

1.1.3. Les antibiotiques

Les antibiotiques sont maintenant largement répandus dans le milieu médical dans le cadre de la lutte contre les infections bactériennes. Malgré plus d'une dizaine de milliers de molécules connues présentant des effets antibiotiques, seule une centaine d'entre elles est vraiment efficace et utilisée. Beaucoup de ces molécules sont des molécules naturelles ou dérivent de molécules naturelles. Cet intérêt pour la synthèse de nouvelles molécules a permis de progresser dans la lutte contre de nombreuses maladies autrefois incurables.

La classification de ces molécules antibiotiques a été établie selon leur nature chimique, appuyé par leur mode d'action :

- action sur la paroi bactérienne en bloquant la synthèse de celle-ci (cas des β -lactames comme les pénicillines et céphalosporines).
- action sur la membrane cellulaire en agissant avec les lipides membranaires causant la désorganisation de la bicouche phospholipidique membranaire (cas des polymyxines).
- action sur l'ADN en empêchant sa réplication (cas des sulfamides et des quinolones).
- action sur le ribosome bactérien interagissant sur l'ARN ribosomique, bloquant ainsi la synthèse des protéines bactériennes (cas des aminosides, des phénicolos, des cyclines ou encore des macrolides).

Une utilisation trop prononcée de ces molécules (comme c'est le cas actuellement dans les traitements thérapeutiques modernes) entraîne deux problèmes, la manifestation d'effets secondaires indésirables (réactions allergiques, troubles digestifs, ou encore une toxicité rénale ou sanguine) et l'apparition de phénomènes de résistances de la part des microorganismes. Cette résistance aux antibiotiques intervient ainsi par les biais d'un ensemble de mécanismes non exclusif :

- **La mutation de la cible de l'antibiotique.** Chaque antibiotique agit en se fixant sur une cible précise dans la cellule : paroi, ribosome... La présence d'une modification consécutive à une mutation modifie le site de fixation et empêche ainsi la liaison de l'antibiotique. C'est un des mécanismes de résistance à la streptomycine, l'un des premiers antibiotiques utilisés pour traiter la tuberculose.

M., Rothman A., Woo K., *Adv. Skin Wound Care*, **2007**, 20, 549-558. (j) Alt V., Bechert T., Steinrücke P., Wagener M., Seidel P., Dingeldein E., *Biomaterials*, **2004**, 25, 4383-4391.

⁵¹ (a) Antelman M.S., United States, Patent no 6,228,491, **2001**. (b) Daoud W., Xin J.H., Zhang Y-H., *Surf. Sci.*, **2005**, 599, 69-75. (c) Yadav A., Prasad V., Kathe A.A., Raj S., Yadav D., Sundaramoorthy C., Vigneshwaran N., *Bull. Mater. Sci.*, **2006**, 29, 641-645. (d) Charbonneau T., Rochat S., United States, Patent no 20060208390, **2006**. (e) Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Wehrschetz-Sigl E., Hasman A., Guebitz G.M., Gedanken A., *Appl. Mat. Inter.*, **2009**, 2, 361-366. (f) Drogat N., Granet R., Sol V., Memmi A., Saad N., Klein Koerkamp C., Bressollier P., Krausz P., *J. Nanopart. Res.*, **2011**, 4, 1557-1562.

- **La modification de l'antibiotique.** De nombreuses souches résistantes fabriquent une enzyme qui modifie ou qui clive la molécule d'antibiotique, la rendant inactive.
- **La réduction de la perméabilité membranaire.** La bactérie "ferme" les pores par lesquels l'antibiotique pénètre dans la cellule. Ces pores sont normalement constitués par des protéines qui forment des canaux et que l'on appelle des porines. Les bactéries résistantes réduisent leur nombre de porines.
- **L'efflux des antibiotiques.** Les bactéries sont capables d'éliminer les antibiotiques par pompage actif hors de la cellule, qui « recrache » littéralement les composés toxiques vers l'extérieur. C'est l'un des principaux mécanismes de résistance du staphylocoque doré *S. aureus* qui, comme *E. coli*, est un pathogène majeur pour l'homme causant des infections nosocomiales et épidémiques en milieu hospitalier.

De nombreuses alternatives à la prescription d'antibiotiques ont été mises en œuvre pour répondre efficacement à cette résistance. Les vaccins par exemple ne souffrent pas de problème de résistance et renforcent, contrairement aux antibiotiques, les défenses naturelles de l'organisme. Les traitements antiviraux y participent aussi de par leur efficacité sur les maladies virales. Par ailleurs, d'autres applications telles que la photo-chimiothérapie antimicrobienne (PACT) s'avèrent prometteuses pour l'inactivation de microorganismes dont certains sont multirésistants.⁵²

1.1.4. Les photosensibilisateurs et la photo-chimiothérapie antimicrobienne

Les molécules photosensibilisatrices telles que les dérivés phénothiazinium (bleu de toluidine O, bleu de méthylène, vert de méthylène, ...), les dérivés de la fluorescéine (rose de Bengale) ou encore les dérivés de macrocycles tétrapyrroliques (porphyrines, chlorines, ...) sont connues pour leurs propriétés antibactériennes.⁵³

Ces agents ont la particularité de produire des radicaux libres et/ou de l'oxygène singulet sous l'action de la lumière visible (Figure 1.1.4.a). Le processus photochimique commence par l'illumination du photosensibilisateur par une lumière visible. Cette irradiation induit l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par le photosensibilisateur puis entraîne son passage du niveau d'énergie fondamentale S_0 à un état singulet excité noté S_1 . A partir de là, deux possibilités s'offrent au photosensibilisateur, retour à l'état fondamental S_0 avec émission de fluorescence ou bien, si la durée de vie de l'état singulet excité est suffisamment longue, passer dans un état excité triplet (noté T_1) par inversion de spin électronique au cours d'un processus appelé conversion intersystème. Dans ce cas, le retour à l'état fondamental, transition théoriquement impossible, est très lent. Le

⁵² Sol V., Branland P., Chaleix V., Granet R., Guilloton M., Lamarche F., Verneuil B., Krausz P., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, *14*, 4207.

⁵³ (a) Devanathan S., Dahl T.A., Midden W.R., Neckers D.C., *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **1990**, *87*, 2980-2984. (b) Wilson M., *Int. Dent. J.*, **1994**, *44*, 181-189. (c) Wainwright M., Phoenix D.A., Marland J., Wareing D.R.A., Bolton F.J., *FEMS Immunol. Med. Mic.*, **1997**, *19*, 75-80.

photosensibilisateur peut se désactiver par phosphorescence ou en réagissant avec son environnement selon le mécanisme radicalaire photo-induit (de type I) ou le mécanisme photochimique (de type II) et de ce fait revenir à son état fondamental. Ces espèces très réactives sont extrêmement toxiques pour toutes les cellules vivantes. Leur mécanisme d'action est basé sur le stress oxydatif que vont provoquer les radicaux libres et l'oxygène singulet, entraînant la mort cellulaire.

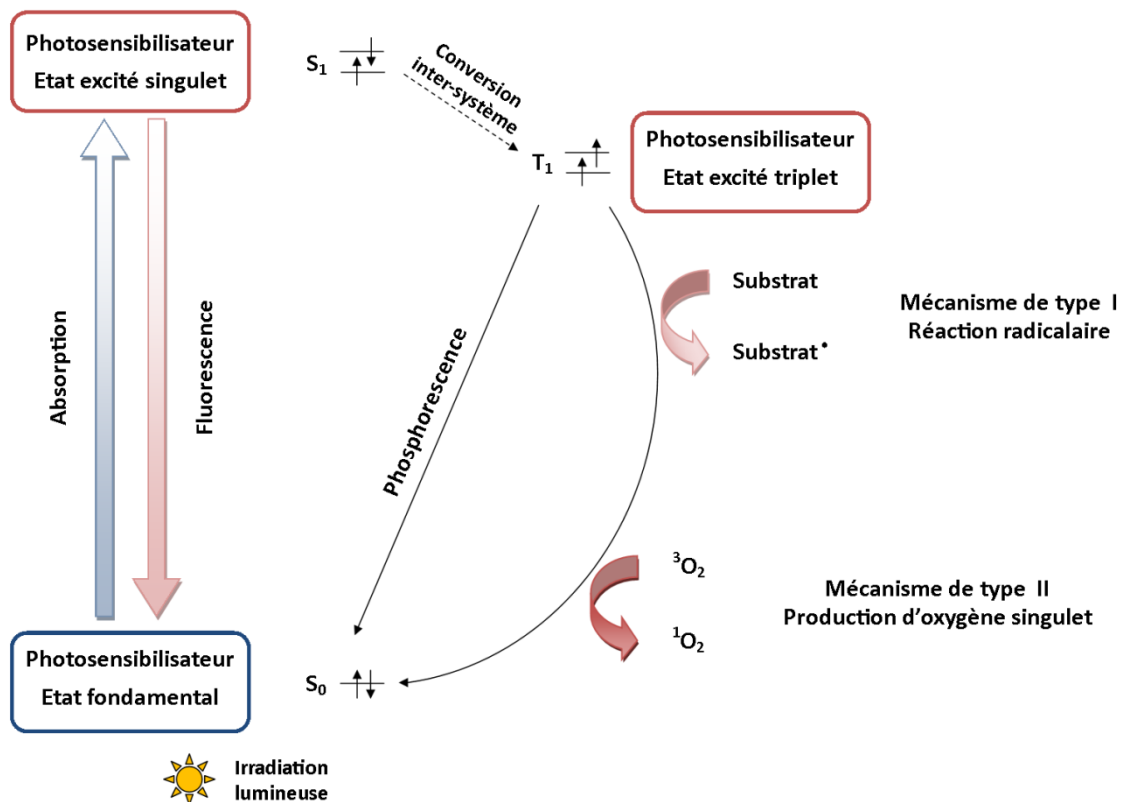


Figure 1.1.4.a : Mécanisme de la photothérapie.

De nombreux travaux⁵⁴ sur l'étude des mécanismes de photosensibilisateurs ont montré que des bactéries Gram+ en phase exponentielle de croissance, traitées par de faibles doses de porphyrine et de lumière sont inhibées. Alors que plus de 99% des bactéries sont détruites en présence de porphyrines et de lumière après 2 heures et que plus une seule n'est viable après 10 heures, aucun effet significatif n'a été observé en présence de porphyrines à l'obscurité. Ainsi, la combinaison des deux facteurs lumière et porphyrine est nécessaire. Il a été également démontré que les bactéries anaérobies sont sensibilisées même en absence d'oxygène dans le système. Ceci permet de prouver l'importance des radicaux libres impliqués au cours du processus photodynamique.⁵⁵ En revanche les

⁵⁴ (a) Malik Z., Gozhansky S., Nitzan Y., *Microbiol. Lett.*, **1982**, *21*, 103-112. (b) Nitzan Y., Gozhansky S., Malik Z., *Curr. Microbiol.*, **1983**, *8*, 279-284. (c) Bertoloni G., Dall'Acqua M., Vazzoler M., Salvato B., Jori G., *Porphyrins in Tumor Phototherapy*, Plenum, New York, **1983**, 177-183.

⁵⁵ Venezio F.R., Di Vincenzo C., Sherman R., Reichman R., Origitano T.C., Thompson K., Reichman O.H., *J. Infect. Dis.*, **1985**, *151*, 166-169.

bactéries Gram-, se montrent résistantes aux dommages photoinduits à moins que leur membrane externe vienne à être désorganisée.⁵⁶

Les travaux d'Ehrenberg et coll.⁵⁷ et de Nitzan et coll.⁵⁸ ont permis de comprendre un peu mieux le mécanisme de la photoinactivation bactérienne et l'importance du contact entre les porphyrines et la membrane cytoplasmique des bactéries, corroborant la résistance des bactérie Gram- vis-à-vis du processus, leur paroi les protégeant. Leur inhibition est habituellement possible en associant au photosensibilisateur un agent désorganisant de la membrane tel qu'un nanopeptide cationique issu de la polymixine⁵⁹ (PMNP). Des travaux récents ont montré que des photosensibilisateurs cationiques ou polyaminés, en l'absence de PMNP, avaient une importante activité antimicrobienne vis-à-vis de Gram-.⁶⁰

Nitzan et coll. ont proposé un mécanisme décrivant la photoinactivation des cellules bactériennes, comportant quatre étapes (Figure 1.1.4.b) :⁵⁶

- Absorption de la porphyrine au niveau de la paroi bactérienne,
- Fixation de la porphyrine à la membrane interne cellulaire. Cette fixation peut être réalisée à l'obscurité et n'est pas toxique pour les bactéries,
- La porphyrine subit par la suite une translocation dans le cytoplasme,
- La photoinactivation des bactéries est réalisée ensuite par les porphyrines liées à la membrane interne ou par celles présentes dans le cytoplasme.

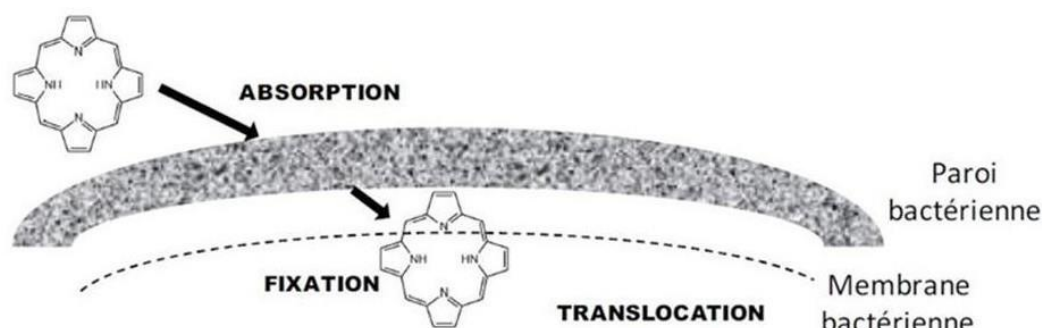


Figure 1.1.4.b : Mécanisme proposé pour la photoinactivation des bactéries.

Le premier effet noté dans les cultures traitées par les porphyrines après illumination est une baisse du taux de propagation des cellules bactériennes, suivie d'une rapide mort cellulaire et d'une baisse notable de la formation de colonies.^{60b} Cette inhibition des bactéries s'accompagne également d'une baisse rapide de la consommation du glucose

⁵⁶ (a) Boye E., Moan J., *Photochem. Photobiol.*, **1980**, 31, 223-228. (b) Ehrenberg B., Malik Z., Nitzan M., *Photochem. Photobiol.*, **1985**, 41, 429-435.

⁵⁷ Gross E., Malik Z., Ehrenberg B., *J. Membr. Biol.*, **1987**, 97, 215-221.

⁵⁸ Malik Z., Hanania J., Nitzan Y., *J. Photochem. Photobiol., B: Biol.*, **1990**, 5, 281-293.

⁵⁹ Nitzan Y., Gutterman M., Malik Z., Ehrenberg B., *Photochem. Photobiol.*, **1992**, 55, 89.

⁶⁰ (a) Merchat M., Bertolini G., Jori G., *J. Photochem. Photobiol. B.*, **1996**, 32,153-157. (b) Merchat M., Spikes J.D., Bertolini G., Jori G. *J. Photochem. Photobiol. B.*, **1996**, 35,149-157.

marqué au ^{14}C . De plus durant le processus de mort cellulaire la synthèse de l'ADN est immédiatement stoppée au début de l'interaction porphyrine-bactérie. Par conséquent, l'inhibition engendrée par les porphyrines affecte également la synthèse de l'ARN et donc des protéines.

Un autre site touché par le traitement photodynamique est l'enveloppe bactérienne. En effet, il a été démontré que les réactions oxygène-dépendantes accrues par la photosensibilisation due aux porphyrines, induisent des désordres dans la synthèse de la membrane et de la paroi.⁶¹

1.1.5. Les surfaces photobactéricides

En 1978, Bezman et coll.⁶² ont démontré que des suspensions de cultures bactériennes d'*Escherichia Coli* sont détruites en présence de billes de polystyrène imprégnés de rose Bengale, lorsque celles-ci sont illuminées par de la lumière visible. Le phénomène responsable de cette photoinactivation bactérienne repose sur la diffusion de l'oxygène singulet dans l'air, mise en évidence par Kautsky.⁶³

Depuis, Midden et coll.⁶⁴ ont démontré que l'oxygène singulet peut diffuser jusqu'à 200 nm dans l'eau et jusqu'à 1 mm dans l'air. En s'appuyant sur le phénomène de diffusion de l'oxygène singulet, Dahl et coll.⁶⁵ ont démontré que le contact physique entre les bactéries et le photosensibilisateur n'était pas une nécessité. Pour ce faire ils ont prouvé que des bactéries (*Salmonella typhimurium* et *Escherichia coli*) déposées sur une membrane filtrante à moins d'un millimètre de rose Bengale immobilisé sur des billes de verre pouvaient être détruites après irradiation lumineuse. De cette observation a découlé une définition du concept de surfaces photobactéricides, formulé par Bonnett et coll. en 1994.⁶⁶ Ce concept dit que si un photosensibilisateur est incorporé dans une surface solide et mis en présence de lumière visible, de l'oxygène singulet devrait être généré à sa surface. L'oxygène singulet réagit avec un grand nombre de biomolécules et dans ce cas, il endommage ou détruit les cellules et les microorganismes présents à la surface. Si l'oxygène singulet ne réagit pas avec une biomolécule environnante, il retourne à son état fondamental et ce de manière inoffensive. Ce concept permettrait de réduire la population des bactéries au contact de telle surface comme le montre le schéma ci-dessous (Figure 1.1.5.a).

⁶¹ a) Bertolini G., Salvato B., Dall'Acqua M., Vazzoler M., Jori G., *Photochem. Photobiol.*, **1984**, 39, 811-816. b) Malik Z., Ladan H., Nitzan Y., *Curr. Microbiol.*, **1988**, 16, 321-328.

⁶² Bezman S.A., Burtis P.A., Izod T.P.J., Thayer M.A., *Photochem. Photobiol.*, **1978**, 28, 325-329.

⁶³ a) Kautsky H., de Bruijn H., *Naturwiss.*, **1931**, 19, 1043. b) Kautsky H., de Bruijn H., Neuwirth R., Baumeister W., *Berichte*, **1933**, 66, 1588-1600. c) Kautsky H., *Trans. Faraday Soc.*, **1939**, 35, 216-219.

⁶⁴ Midden W.R., Wang S.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4129-4135.

⁶⁵ Dahl T.A., Midden W.R., Hartman P.E., *Photochem. Photobiol.*, **1987**, 46, 345-352.

⁶⁶ Bonnett R., Buckley D.G., Galia A.B.B., Burrow T., Saville B., *PDT sensitizers: a new approach to clinical applications in Biologic Effects of Light 1993*, Jung E.G., Holick M.F. (Eds.), de Gruyter, Berlin, **1994**, 303-311.

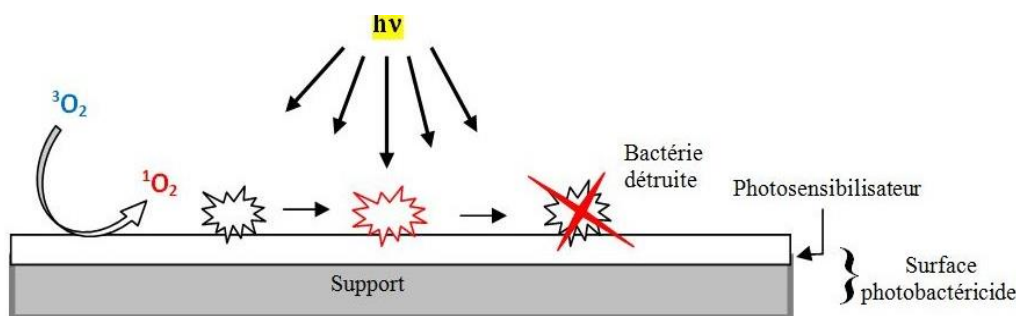


Figure 1.1.5.a : Concept des surfaces photobactéricides.

Plusieurs surfaces de ce type ont été développées en utilisant des porphyrines greffées de manière covalente au support. Bozja et coll.⁶⁷ ont décrit en 2003 la synthèse de fibre synthétique photobactéricide ; un dérivé aminé de la protoporphyrine IX a été greffé sur des fibres de nylon 6,6 modifiées par l'acide polyacrylique (augmentant ainsi le taux de greffage en photosensibilisateur) par l'intermédiaire d'un lien amide. Après irradiation lumineuse, les fibres protoporphyriniques sont capables de détruire la souche *S. aureus*.

Dans le même ordre d'idée, des films plastiques photobactéricides ont été élaboré récemment au sein de notre laboratoire à partir de la cellulose.⁶⁸ La fixation de porphyrines fonctionnelles sur le polysaccharide modifié a permis l'obtention de films plastiques. Des laurates de cellulose *méso*-arylporphyriniques et protoporphyriniques ainsi que des chloroacétates de cellulose pyridylporphyriniques cationiques ont montré une activité photobactéricide vis-à-vis des souches *E. coli* et *S. aureus*. La figure 1.1.5.b présente les structures chimiques ainsi que les photographies des films réalisés.

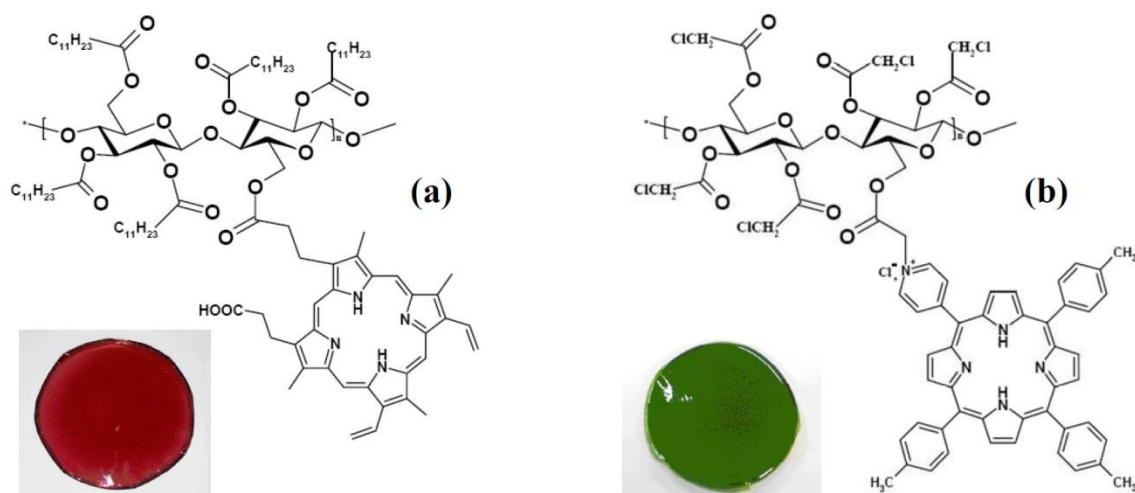


Figure 1.1.5.b : Films plastiques photobactéricides, (a) laurate de cellulose protoporphyrinique et (b) chloroacétate de cellulose pyridylporphyrinique cationique.

⁶⁷ Bozja J., Sherrill J., Michielsen S., Stojiljkovic I., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2003**, *41*, 2297-2303.

⁶⁸ (a) Krouit M., Granet R., Branland P., Verneuil B., Krausz P., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 1651-1655. (b) Krouit M., Granet R., Krausz P., *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, *16*, 10091-10097. (c) Krouit M., Granet R., Krausz P., *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 1250-1259.

Toujours au sein de notre laboratoire des porphyrines cationiques ont été greffées sur du papier filtre dans le but de développer un matériau antibactérien⁶⁹ en utilisant la 1,3,5-triazine comme agent de liaison (Figure 1.1.5.c). Les papiers obtenus ont été testés afin d'évaluer leurs propriétés antibactériennes sur deux souches, *E. coli* et *S. aureus*. Le matériau ne présente aucune activité antibactérienne du moment qu'il est placé dans l'obscurité, en revanche une fois éclairé il se révèle très efficace sur ces deux souches bactériennes en éliminant totalement les bactéries présentes à sa surface.

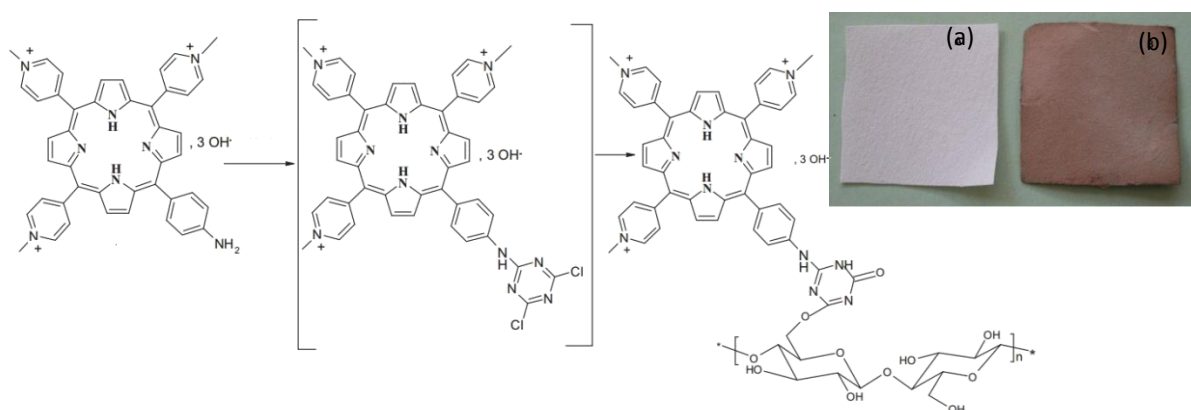


Figure 1.1.5.b : Papier photobactéricide, (a) papier filtre avant modification et (b) papier filtre fonctionnalisé avec la porphyrine.

1.2. Les porphyrines

Basé sur le savoir-faire du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles dans les domaines des porphyrines et des polysaccharides, nous avons entrepris d'élaborer des matériaux antibactériens en fixant des porphyrines sur de la pâte à papier par réaction de « click chemistry ».

1.2.1. Structure

Les porphyrines sont des macrocycles fortement conjugués, constituées de quatre unités pyrroliques liées entre elles par des ponts méthines. Le squelette de base de ces composés est constitué d'un système conjugué aromatique de 18 électrons π qui leur confère une stabilité importante et une forte absorption dans le visible. De plus, ces structures hétérocycliques se comportent comme des diacides ou des dibases, et peuvent être métallées par presque tous les métaux. Dans le premier cas, la molécule est dite base « libre », dans le second cas, elle est dite « métallée » (Figure 1.2.1.a).

⁶⁹ Mbakidi J.P., Herke K., Alvès S., Chaleix V., Granet R., Krausz P., Leroy-Lhez S., Ouk T.-S., Sol V., *Carbohydr. Polym.*, **2013**, 2, 333-338.

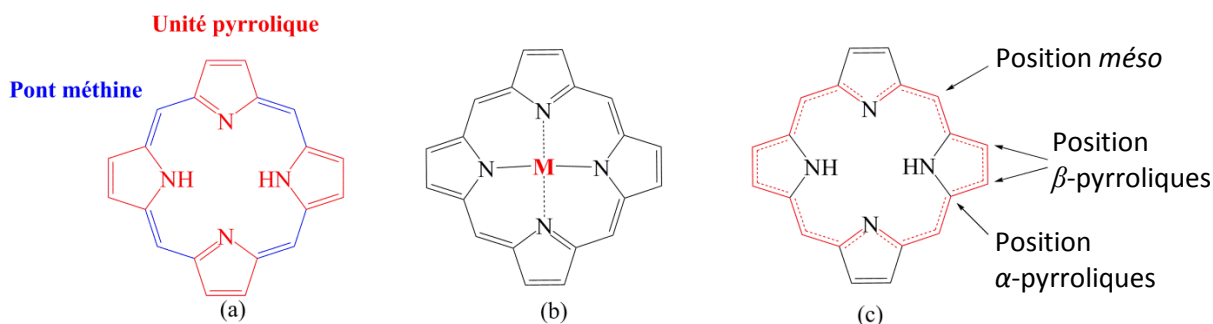


Figure 1.2.1.a : (a) Porphyrine base libre ; (b) Porphyrine base métallée ; (c) Représentation du système de 18 électrons π aromatiques.

Une numérotation systématique du macrocycle a été adoptée en 1987 afin de simplifier la nomenclature de ces molécules.⁷⁰ Les carbones *méso* portent alors les numéros 5, 10, 15, 20, les positions α et β des cycles pyrroliques sont notées respectivement 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19 et 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 et enfin les numéros 21, 22, 23, 24 ont été attribués aux quatre atomes d'azote.

1.2.2. Caractérisation

1.2.2.1. Spectroscopie UV-visible

L'intense coloration des porphyrines provient de leur système fortement conjugué à 18 électrons π , ces molécules absorbent dans le domaine du visible. Elles présentent un spectre d'absorption très caractéristique résultant de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et qui est fonction de la structure et de la présence ou non d'un métal. Le spectre UV-visible des porphyrines non métallées se compose d'une bande intense ($\epsilon > 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) entre 390 et 430 nm (proche UV) appelée bande de Soret ou bande B et de quatre bandes Q entre 480 et 700 nm d'intensité dix fois plus faible, notées respectivement IV, III, II, et I (Figure 1.2.2.1.a).

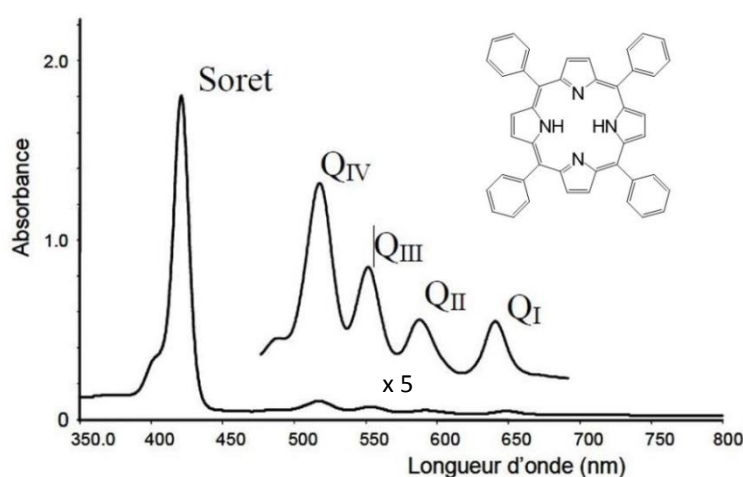


Figure 1.2.2.1.a : Spectre UV-visible caractéristique d'une porphyrine base « libre » : la TPP (dans CHCl₃).

⁷⁰ Dixon H.B.F., Cornish-Bowden A., Liebecq C., Loening K.L., Moss G.P., Reedijk J., Velick S.F., Venetianer P., Vliegthart J.F.G., *Pure Appl. Chem.*, **1987**, 59, 779-832.

L'allure de toutes ces bandes peut varier selon la nature des substituants et la présence ou non d'un cation métallique. La région du spectre située dans le domaine du visible, généralement sensible aux variations de structure, renseigne sur la substitution du macrocycle. En effet, les quatre bandes Q, numérotées de I à IV en partant des énergies les plus basses, voient leurs intensités relatives varier en fonction de la nature et de la position des substituants.⁷¹

1.2.2.2. Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire du proton appliquée aux macrocycles porphyriniques fournit des spectres très caractéristiques. En effet, le courant de cycle induit par le champ magnétique imposé par l'appareil génère un important cône d'anisotropie dont l'axe est perpendiculaire au plan du macrocycle. De ce fait, les protons situés à l'intérieur de ce cône sont blindés alors que les protons situés à l'extérieur, dans le plan de la molécule, sont déblindés. Le spectre RMN ¹H est alors étendu sur une large zone de plus de 15 ppm (Figure 1.2.2.2.a).⁷²

Le spectre RMN ¹H de la porphine (porphyrine sans aucun substituant), est constitué de 3 singulets à -3,76 ; 9,74 et 10,50 ppm. Ces signaux sont attribués respectivement aux protons liés aux atomes d'azote, aux protons des positions β -pyrroliques et aux protons méthine (position *méso*). Puisque ces derniers sont liés à des carbones essentiellement déficients en électrons, ils sont plus déblindés que les protons β -pyrroliques. De plus l'unicité des signaux des protons β -pyrroliques s'explique par la tautomérisation des protons NH internes.

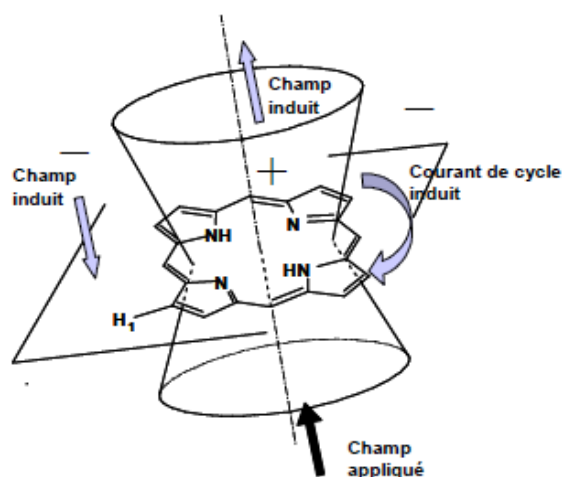


Figure 1.2.2.2.a : Cône d'anisotropie magnétique d'une porphyrine.

Dans le cas de porphyrines *méso*-substituées, les substituants affectent davantage les déplacements chimiques des protons du macrocycle que dans le cas de porphyrines β -substituées. Il y a un blindage des protons périphériques et un déblindage des protons

⁷¹ (a) Gouterman M., *J. Mol. Spectrosc.*, **1961**, 6, 138-163. (b) Smith K.M., *Porphyrins and Metalloporphyrins*, **1975**, 910, Elsevier Amsterdam.

⁷² Craig J.M., *The Porphyrins Handbook*, vol. 5, Ed. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., **1999**.

internes dus à une diminution du courant de cycle. L'introduction d'un métal modifie également sensiblement le spectre. On observe ainsi des variations de déplacements chimiques des protons périphériques (β -pyrroliques ou *méso*) selon la nature, le degré d'oxydation du métal.

Chapitre 2

Greffage par « click chemistry » de porphyrines sur les fibres lignocellulosiques

La stratégie de synthèse mise en place lors de ces travaux est présentée sur le schéma 2.a ci-dessous. La première partie est la synthèse de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine suivie de la réduction du groupement nitro pour donner une fonction amine. Après formation d'un sel de diazonium, on procède à une substitution nucléophile pour fixer un groupement azoture. La porphyrine obtenue est alors métallée par du zinc. Par ailleurs, le groupement propargyle est fixé sur de la pâte kraft avant de procéder au couplage de la porphyrine azidée et de la pâte propargylée par réaction de CuAAC.

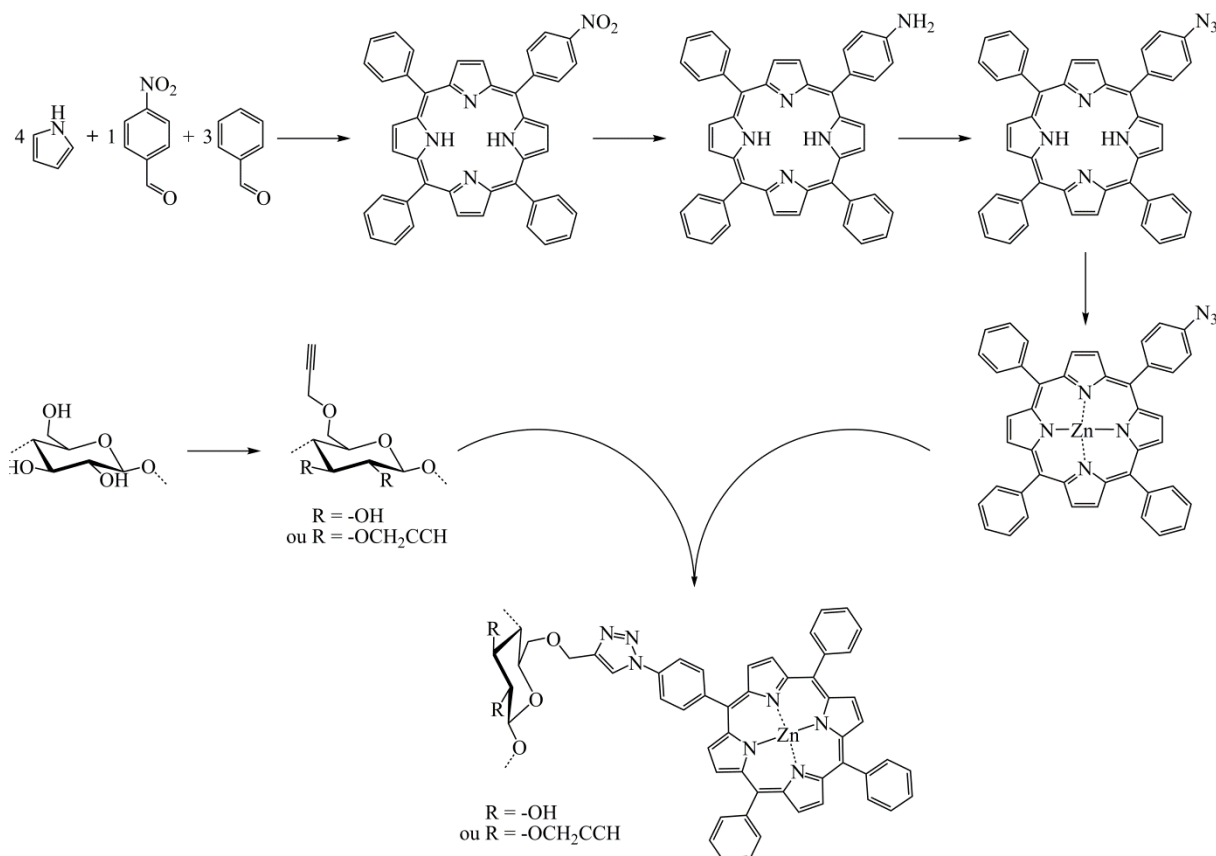


Schéma 2.a : Stratégie de synthèse.

2.1. Préparation de la porphyrine azidée

Avant de décrire la préparation de la porphyrine portant un groupement azoture, nous allons faire un bref point sur les principales méthodes existantes de synthèse de porphyrines *méso*-substituées.

2.1.1. Synthèse des *méso*-porphyrines

Les premières porphyrines *méso*-substituées ont été synthétisées en 1935 par Rothmund,⁷³ pour cela il a fait réagir sous atmosphère d'azote, divers aldéhydes et du pyrrole dans le méthanol. En 1941, il va améliorer les rendements obtenus en réalisant la réaction dans un tube scellé, en utilisant la pyridine à la place du méthanol et en chauffant jusqu'à 220 °C. Il a ainsi pu obtenir la *méso*-tétraphénylporphyrine avec un rendement de 5 %.

En 1967, Adler et Longo⁷⁴ ont quadruplé le rendement obtenu par Rothmund lors de la synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine. Pour cela ils ont réalisé la réaction à reflux dans l'acide propionique, celui-ci servant de solvant et d'agent activant de la réaction de condensation des aldéhydes et du pyrrole. Ces conditions réactionnelles, plus douces, ont permis la synthèse d'un plus grand nombre de porphyrines *méso*-substituées.

Plus tard, Lindsey et coll.⁷⁵ ont synthétisé un grand nombre de *méso*-tétraarylporphyrines en utilisant, une quantité catalytique d'acide de Lewis dans le dichlorométhane. Le porphyrinogène formé est ensuite oxydé avec de la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*para*-benzoquinone (DDQ) pour donner la porphyrine. Avec cette méthode, les auteurs ont obtenu un rendement de 46 % lors de la synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine.

Récemment, nous avons développé au laboratoire une nouvelle méthode de synthèse de ces composés,⁷⁶ basée sur la méthode de Lindsey et coll., en utilisant un catalyseur bon marché et simple d'utilisation, le diiode. Ce catalyseur, associé à l'utilisation des microondes et de réactifs et solvant non distillés, ont permis d'obtenir de manière simple des rendements similaires à ceux de Lindsey et coll. pour la synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine. Appliquée à la synthèse de porphyrines *méso*-substituées non symétriques, cette méthode a permis d'obtenir de très bons rendements, notamment lors de la synthèse de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-triphényl-porphyrine. En effet, celle-ci a été obtenue avec un rendement de 22 % en une étape, le meilleur rendement de la littérature

⁷³ (a) Rothmund P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, *61*, 2912-2915. (b) Rothmund P.J., Menotti A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 267-270.

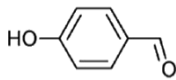
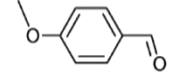
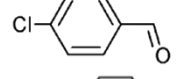
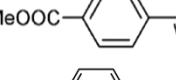
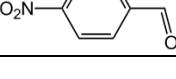
⁷⁴ Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L., *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 476.

⁷⁵ Lindsey J.S., Hsu H.C., Schreiman I.C., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 4969-4970.

⁷⁶ (a) Lucas R., Vergnaud J., Teste K., Zerrouki R., Sol V., Krausz P., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 5537-5539. (b) Boëns B., Faugeras P., Vergnaud J., Lucas R., Teste K., Zerrouki R., *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1994-1996.

étant de 7 %. Ces résultats ont été reproduits avec des aldéhydes différents et les plus significatifs ont été résumés dans le tableau 2.1.1.a.

Tableau 2.1.1.a : Rendements de *méso*-porphyrines non symétriques obtenus avec différents aldéhydes.

Entrée	Aldéhydes	Rendement de la littérature	Rendement avec I ₂
1		7 %	8 %
2		7,4 %	11 %
3		15 %	15 %
4		5 %	27 %
5		7 %	22 %

2.1.2.Synthèse de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine (TPP-NO₂)

La synthèse de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine est réalisée par condensation de 10 mmol de pyrrole et 7,5 mmol de benzaldéhyde sur 2,5 mmol de 4-nitrobenzaldehyde, dans le dichlorométhane et en présence de diiode, jouant le rôle de catalyseur. L'oxydation du porphyrinogène est ensuite réalisée en présence de *p*-chloranil. Les deux étapes de la synthèse sont activées par irradiations microonde.

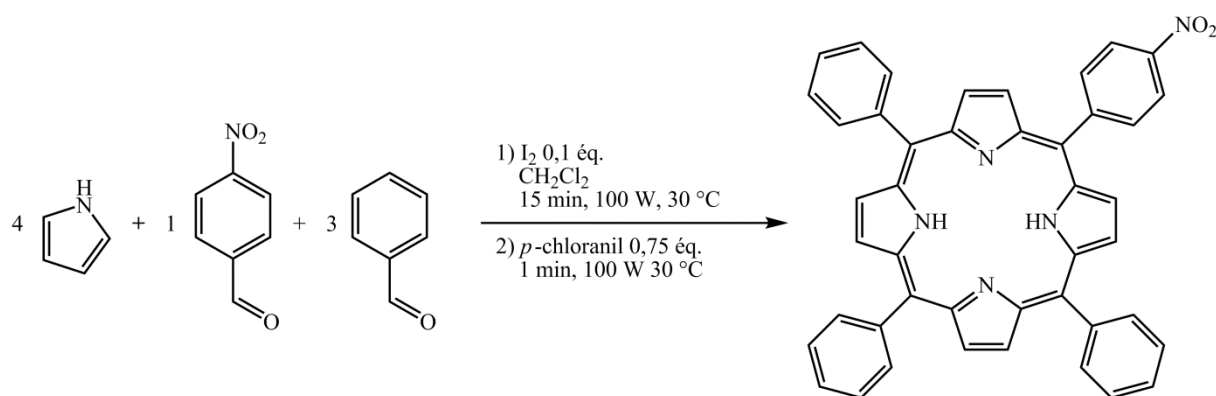


Schéma 2.1.2.a : Synthèse de la TPP-NO₂

Les composés nitrés obtenus sont séparés par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un gradient de solvants éther de pétrole/dichlorométhane. La tétraphénylporphyrine, est récupérée en premier lieu, puis dans l'ordre les porphyrines mono, di et tri nitrées. La TPP-NO₂ a été obtenue sous la forme d'un solide violet avec un rendement de 22 %. Les rendements des co-produits isolés lors de la purification sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2.1.2.a : Rendements des produits obtenus après purification.

TPP	TPP-NO ₂	TPP-(NO ₂) ₂	TPP-(NO ₂) ₃
25%	22%	18%	4%

Le spectre RMN ¹H dans le CDCl₃ du produit mononitré présente trois familles de signaux. Les protons β-pyrroliques résonnent à 8,89 ppm sous la forme d'un doublet et les NH pyrroliques à -2,78 ppm, fortement blindés. Pour les protons aryles les couples H_{3,5} résonnent à 8,62 ppm, moins blindés que le couple H_{2,6} résonnant à 8,33 ppm subissant fortement l'effet attracteur du groupement nitro. Les protons phényles quant à eux présentent deux types de signaux avec les protons H_{2,6} et H_{3,4,5} résonnant respectivement à 8,21 ppm et 7,76 ppm.

Tableau 2.1.2.b : Données RMN ¹H de la TPP-NO₂.

Protons	δ en ppm, figure, (J en Hz)
<u>Pyrrole</u>	
H _β	8,89, d (4,7), 2H
N-H _{int}	-2,78, s, 2H
<u>Aryle</u>	
H _{3,5}	8,62, d (8,5), 2H
H _{2,6}	8,40, d (8,5), 2H
<u>Phényle</u>	
H _{2,6}	8,21, d (7,4), 6H
H _{3,4,5}	7,76, m, 9H

L'analyse spectroscopique UV-Visible de la TPP-NO₂ dans le chloroforme, révèle différentes bandes caractéristiques correspondant à l'absorption du photosensibilisateur. En effet, une forte bande apparaît vers 424 nm (bande de Soret) et quatre autres bandes d'intensités plus faibles vers 518, 554, 594, 645 nm, notées respectivement QIV, QIII, QII et QI (Figure 2.1.2.b).

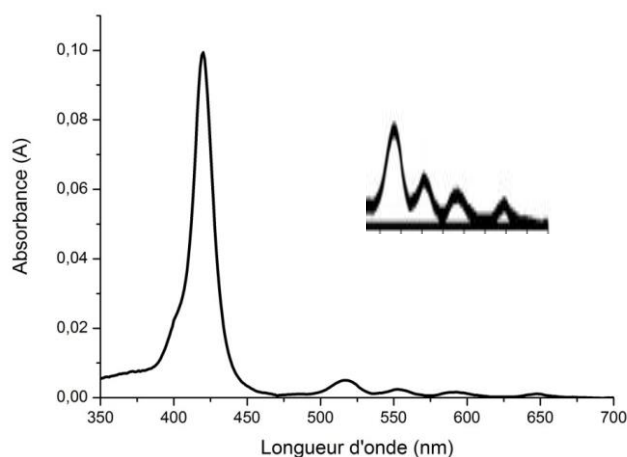


Figure 2.1.1.b : Spectre UV-visible de la TPP-NO₂ réalisé dans le CHCl₃.

2.1.3. Réduction de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine (TPP-NH₂)

La réduction de la TPP-NO₂ est effectuée dans un mélange acide chlorhydrique/acide acétique/chloroforme à 80 °C pendant 22 heures.⁷⁷

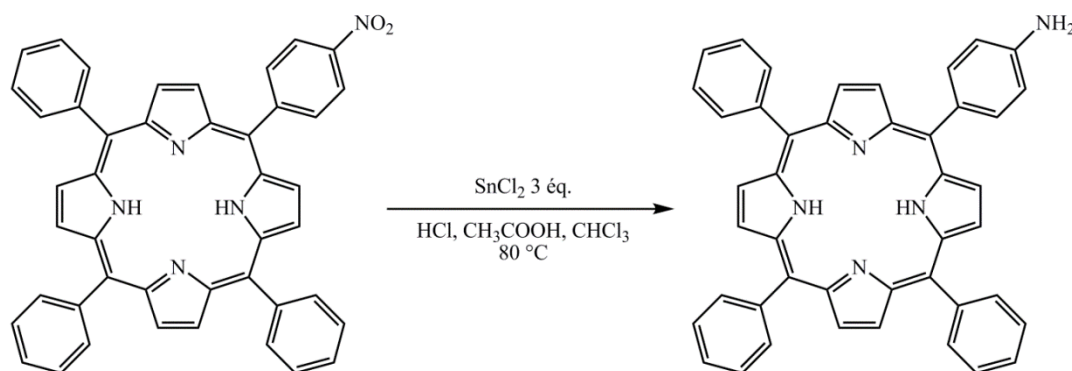


Schéma 2.1.3.a : Synthèse de la TPP-NH₂.

Après retour à température ambiante puis neutralisation avec une solution de soude, le brut réactionnel est purifié par chromatographie. La TPP-NH₂ est isolée avec un rendement de 95 %.

L'analyse par RMN du proton du produit confirme sa structure. Les protons β -pyrroliques sont de trois types et diffèrent entre eux du fait d'un effet mésomère donneur provoqué par le groupement NH₂. En effet, deux protons H β , lesquels résonnent à 8,84 ppm sous la forme d'un doublet apparaissent plus blindés que deux autres présent à 8,94 ppm avec une figure similaire. Par ailleurs, quatre autres protons apparaissent sous la forme d'un singulet élargi à 8,82 ppm, tandis que les protons NH pyrroliques situés dans le cône d'anisotropie, fortement blindés, résonnent à -2,75 ppm. Pour les protons aryles, les couples H_{3,5} résonnant à 7,04 ppm, sont plus blindés que les couples H_{2,6} résonnant à 7,98 ppm à cause de l'effet donneur du groupement amino. Les protons phényles pour leur part présentent trois types de signaux avec les couples H_{2,6} et H_{3,5} résonnant respectivement à 8,22 ppm et 7,77 ppm et les protons du groupement NH₂ à 3,90 ppm sous la forme d'un singulet. On souligne un léger blindage des protons aryliques, comparés aux déplacements chimiques de ces mêmes protons sur le spectre de la TPP-NO₂.

L'analyse du spectre UV-visible mesurés dans le chloroforme révèle la présence d'une bande intense (bande Soret) proche de 421 nm et des quatre bandes Q situés à 507, 521, 555 et 592 nm. Les bandes sont déplacées vers de plus faible longueurs d'ondes par rapport au composé précédent, il s'agit d'un effet hypsochrome dû au caractère auxochrome de la fonction amine.

⁷⁷ RINGOT Cyril, *Élaboration de nouveaux matériaux cellulose photobactéricides*. Thèse de doctorat : chimie appliquée - chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, 2010. Disponible sur <http://epublications.unilim.fr/theses/2010/ringot-cyril/ringot-cyril.pdf>

2.1.4. Synthèse de la 5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine (TPP-N₃)

La synthèse de la porphyrine azidée (TPP-N₃) suit le processus réactionnel de Sandmeyer décrit par Rocheford et Galoppini.⁷⁸ La TPP-NH₂ est préalablement solubilisée en présence d'acide chlorhydrique, puis mise à réagir à - 2 °C avec du nitrite de sodium afin de former l'intermédiaire, le sel de diazonium. L'ajout d'azoture de sodium au mélange par la suite, conduit par substitution nucléophile au produit azidé qui, après traitement et purification par chromatographie, est isolé sous l'aspect d'un solide violet avec un rendement de 91 %.

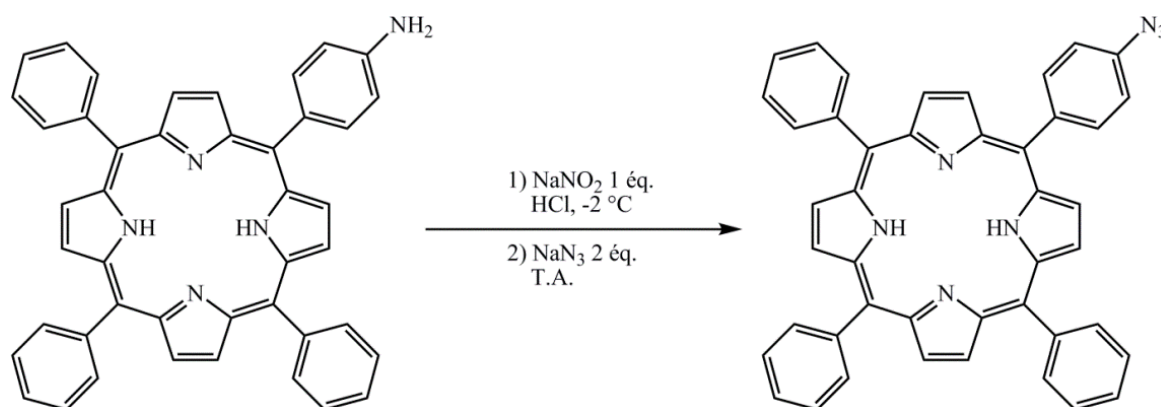


Schéma 2.1.4.a : Synthèse de la TPP-N₃.

L'analyse par spectroscopie infrarouge révèle la présence de deux bandes à 2086 et 2122 cm⁻¹ dans la zone caractéristique du groupement azoture. L'analyse par RMN confirme la structure.

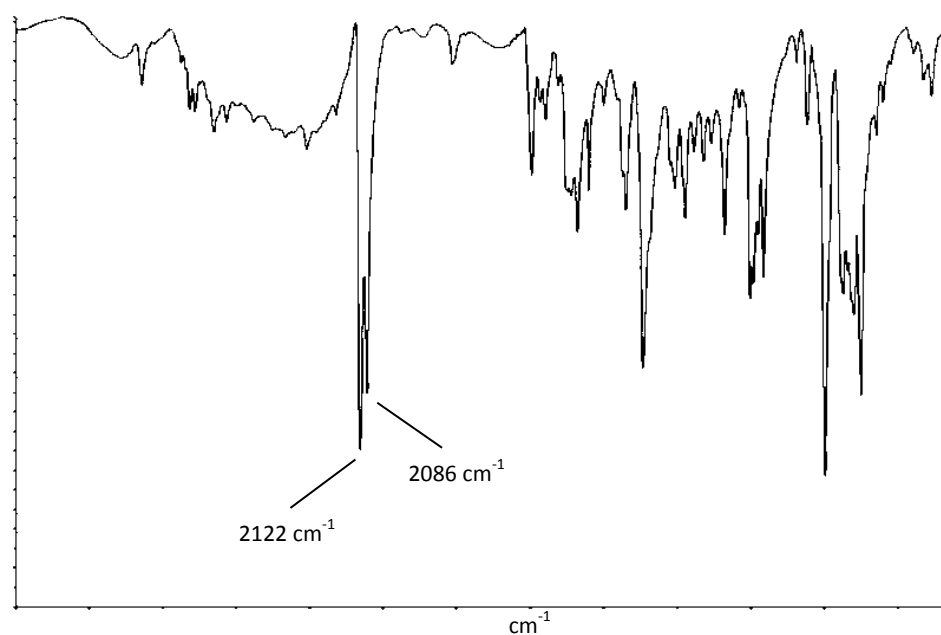


Figure 2.1.4.b : Spectre infrarouge de la porphyrine azidée.

⁷⁸ Rochford J., Galoppini G., *Langmuir*, **2008**, 24, 5369.

L'analyse du spectre UV-visible mesurés dans le chloroforme révèle la présence d'une bande intense (bande Soret) proche à 421 nm et les quatre bandes Q situés à 485, 517,553 et 594 nm.

2.1.5. Métallation de la 5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine au zinc (Zn-TPP-N₃)

La dernière étape de la stratégie de synthèse étant catalysée par des sels de cuivre, elle pourrait conduire à la métallation de la porphyrine azidée. Afin d'éviter cette métallation, nous avons donc préalablement chélaté la porphyrine par le zinc avant la réaction de fixation sur la pâte ; ce qui permet d'éviter la présence d'un effet antibactérien secondaire dû au cuivre et surtout l'inhibition des propriétés photosensibilisatrices de la porphyrine en cas de métallation par le cuivre.

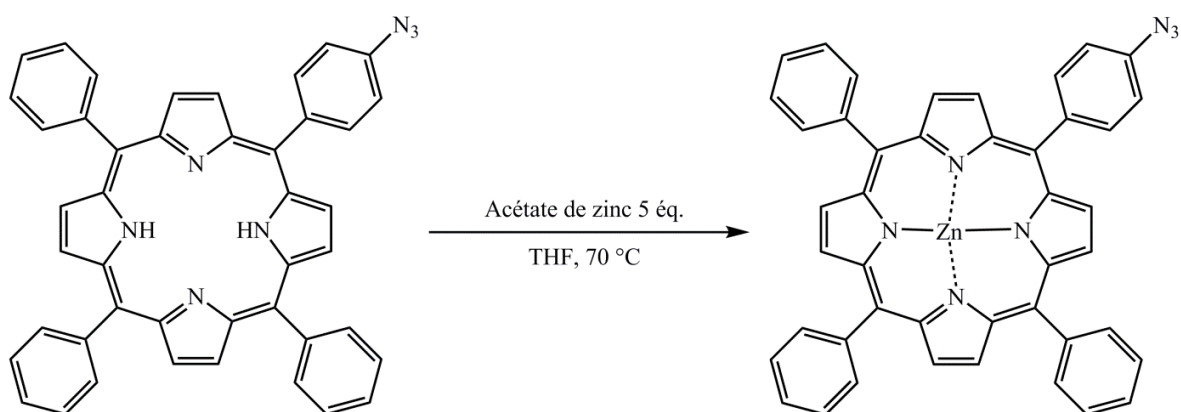


Schéma 2.1.5.a : Formation de la Zn-TPP-N₃.

La réaction de métallation est donc réalisée en traitant la porphyrine azidée à l'abri de la lumière dans le THF à reflux avec un excès d'acétate de zinc. Après traitement, le produit est obtenu sous l'aspect d'un solide violet avec un rendement de 86 %.

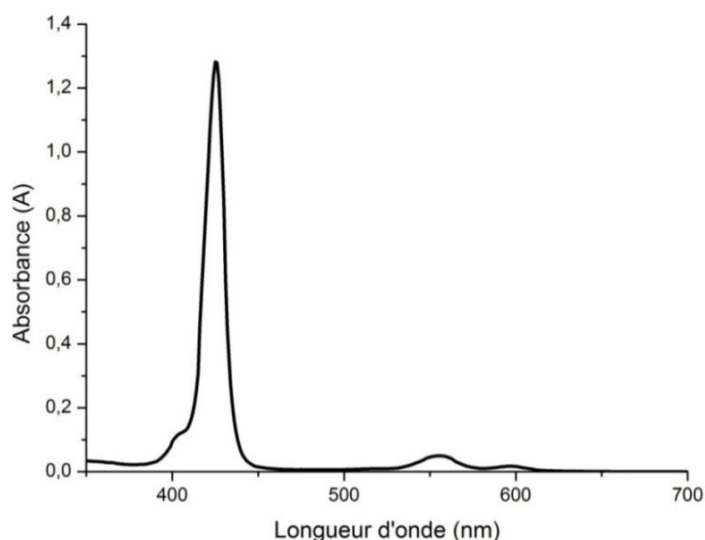


Figure 2.1.5.b : Spectre UV-visible de la Zn-TPP-N₃ réalisé dans le CHCl₃.

La caractérisation par spectroscopie UV-Visible du produit dans le chloroforme met en évidence la métallation de la porphyrine. On observe la disparition des bandes QIV et QI, disparition caractéristique des porphyrines métallées.

2.2. Préparation de la pâte propargylée

L'étude de la réaction de propargylation de la pâte kraft dans la première partie de cette thèse a permis d'obtenir des fibres cellulosiques propargylées avec des degrés de substitution allant de 0,78 à 1,55. Les mesures des propriétés physiques des feuilles réalisées avec ces fibres ont montré que le traitement basique de la pâte entraînait un affaiblissement de la résistance des feuilles. Nous avons donc décidé de modifier le traitement subi par les fibres afin de conserver leur structure initiale et d'éviter les réactions de dégradation basique. Pour cela nous avons substitué l'hydroxyde de sodium par le chlorure de sodium. Celui-ci devrait nous permettre de conserver l'effet intercalant des ions Na^+ tout en évitant le caractère basique de la solution de soude.

Nous avons donc réalisé la propargylation des fibres en étudiant l'influence de la quantité de bromure de propargyle. Comme dans le cas de l'utilisation de la soude, les fibres lignocellulosiques sont dispersées dans la solution aqueuse de chlorure de sodium, congelées, décongelées et diluées. Après propargylation, le milieu réactionnel est dilué avec de l'eau, filtré, puis les fibres sont lavées à l'eau et à l'éthanol et enfin séchées. Les résultats les plus significatifs sont résumés dans le tableau 2.2.a.

Tableau 2.2.a : Propargylation des fibres lignocellulosiques en milieu aqueux, à température ambiante.

Entrée	Sel	Bromure de propargyle Eq/UAG	Conditions de réaction	D.S.	Rendement massique
1	NaOH	5	T.A. 7jours	1,32	113 %
2	NaCl	1	T.A. 7 jours	0,82	118 %
3	NaCl	2	T.A. 7 jours	0,86	116 %
4	NaCl	3	T.A. 7 jours	0,90	117 %

Les essais 2, 3 et 4 du tableau 2.2.a montrent qu'au-delà d'un équivalent de bromure de propargyle le degré de substitution varie très peu et les rendements massiques sont similaires. Comparé aux résultats obtenus avec la solution basique de cellulose (Tableau 2.2.a, entrée 1), les D.S. sont plus faibles, mais les rendements sont au contraire légèrement plus élevés. La solution de chlorure de sodium permet la propargylation des fibres cellulosiques tout en limitant leur dégradation et surtout en réduisant les quantités de

bromure de propargyle nécessaires pour atteindre des D.S. en surface des fibres proche de l'unité.

Tous les produits obtenus ont été analysés par spectroscopie infrarouge, les spectres révèlent la présence d'une bande caractéristique du groupement propargyle à 2119 cm^{-1} (Figure 2.2.a).

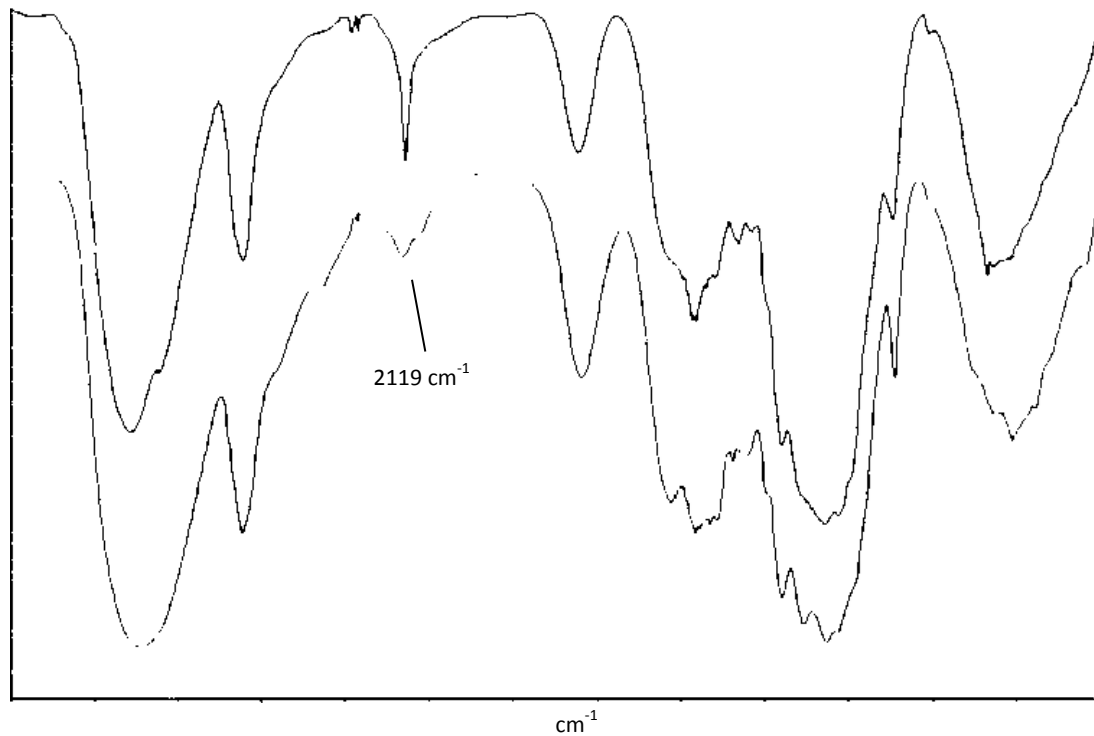


Figure 2.2.a : Spectres infrarouges des fibres propargylées dans une solution de NaOH (D.S. 1,32, en haut) et dans une solution de NaCl (D.S. 0,90, en bas).

Des mesures par diffraction X (DRX) ont été réalisées afin de vérifier les caractéristiques structurales des pâtes Kraft avant et après modifications chimiques.

Nous avons tout d'abord comparé un échantillon de pâte Kraft à la cellulose microcristalline. Les diffractogrammes, assez similaires, présentent des pics de diffraction (Figure 2.2.b) situés à $2\theta = 34,6^\circ / 22,6^\circ / 16,3^\circ / 14,8^\circ$, dont les deux derniers sont caractéristiques de la cellulose I.⁷⁹ La différence majeure entre les deux échantillons concerne le degré de cristallinité qui vaut $(71 \pm 1)\%$ pour la cellulose microcristalline et $(55 \pm 2)\%$ pour la pâte kraft.

⁷⁹ (a) Ciolacu D., Ciolacu D., Popa V., *Cellulose Chem. Technol.*, **2011**, 45, 13-21. (b) Chauhan Y., Sapkal R.S., Sapkal V.S., Zamre G.S., *Int. J. Chem. Sci.*, **2009**, 7, 681-688. (c) Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A.B., Stahl K., *Cellulose*, **2005**, 12, 563-576.

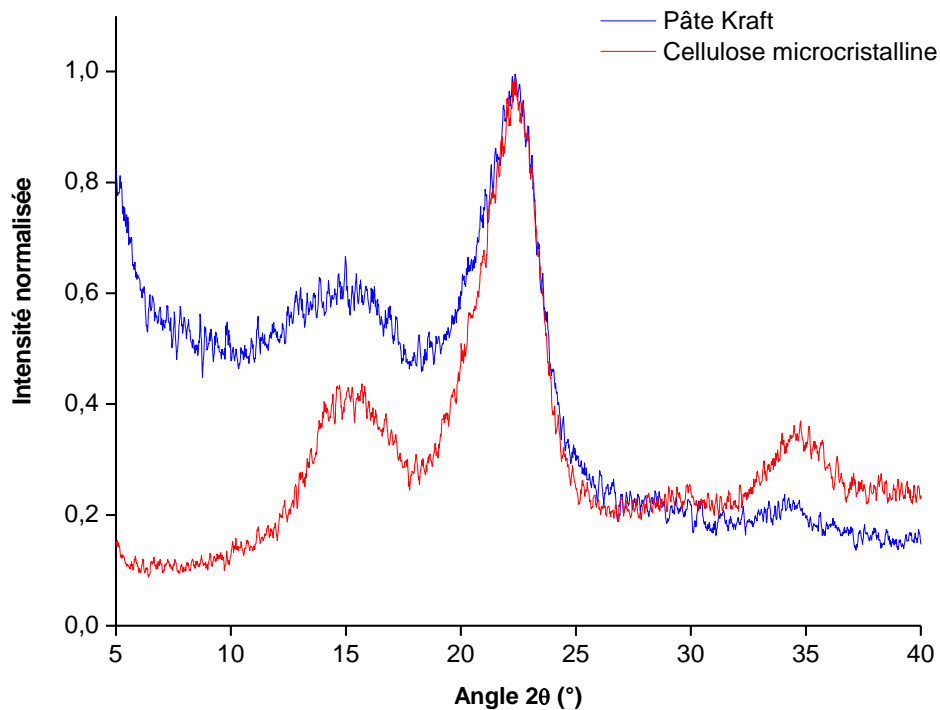


Figure 2.2.b : Relevés de l'intensité diffusée, normalisée à celle du pic principal, en fonction de l'angle 2θ de diffraction, pour deux échantillons de pâte kraft et de cellulose microcristalline.

Afin de comparer la pâte kraft non modifiée aux pâtes propargylées, préalablement traitées par des solutions de $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ pour l'une et par $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ pour l'autre, nous avons porté leurs diffractogrammes respectifs sur la figure 2.2.c.

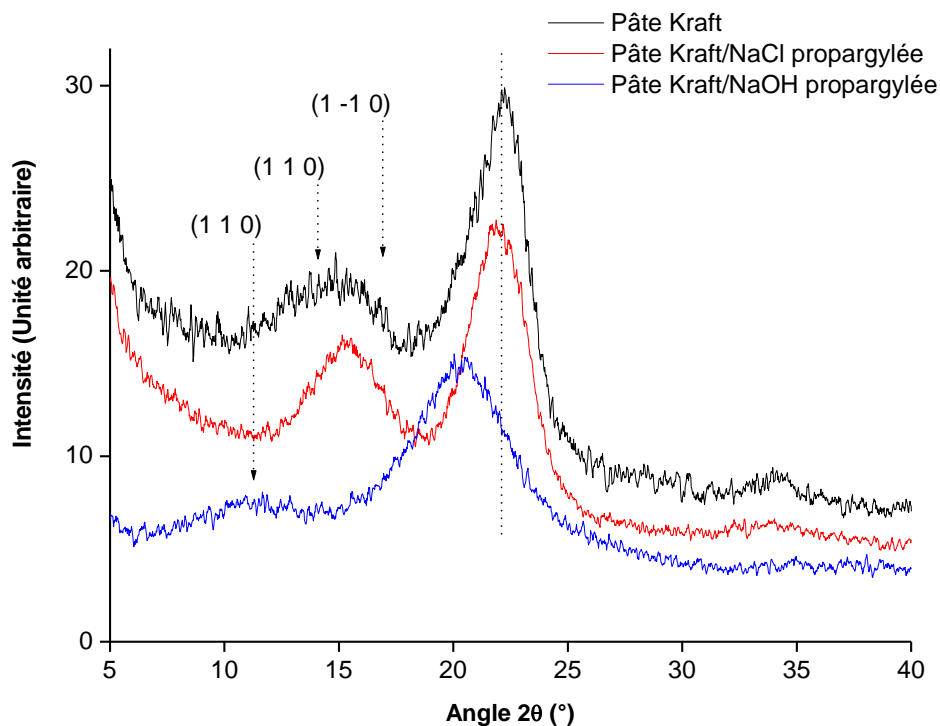


Figure 2.2.c : Relevés de l'intensité diffusée, en unité arbitraire, en fonction de l'angle de diffraction 2θ , pour la pâte kraft non modifiée et celles propargylées, modifiées par $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$.

Comme on peut le constater, les effets du traitement de la pâte avec NaOH/H₂O se sont particulièrement manifestés, d'une part par un décalage du pic principal de diffraction vers les faibles angles et, d'autre part, par la disparition du lobe de diffusion autour de la zone (14,8 ° - 16,3 °), au profit d'un pic large dans la direction angulaire 12,3 °. Ce résultat suggère un effet de NaOH/H₂O sur la cellulose de la pâte kraft, conduisant à son clivage selon les plans (110) et (1-10) et ainsi sa transformation du type I en type II.

Quant aux effets du traitement avec une solution de chlorure de sodium, il n'a provoqué aucun décalage des principaux pics de diffraction. Le type de cellulose I, reste donc inchangé. Une différence existe néanmoins : elle concerne les pics caractéristiques des plans réticulaires (110) et (1-10) qui semblent suffisamment rapprochés pour donner lieu à un pic mieux résolu autour de 15,24 °. Cette allure semble plus proche de celle observée pour la cellulose microcristalline. La très légère augmentation du degré de cristallinité, (58 ± 1) %, même si elle va dans ce sens, doit néanmoins être considérée avec précaution au regard des incertitudes de mesures. On pourrait toutefois conclure que l'action de la solution de chlorure de sodium porte d'avantage sur les parties amorphes de la pâte.

Les résultats des mesures de diffraction des rayons X sont appuyés par l'observation de la morphologie des fibres traitées et propargylées dans une solution de chlorure de sodium, observée par MEB (figure 2.2.d). Contrairement à celles ayant fait un séjour dans une solution de soude, les fibres traitées avec une solution de NaCl possèdent toujours un aspect proche des fibres de pâte kraft non traitée. Les fibres sont homogènes et leur structure initiale ne semble pas avoir évoluée, on peut encore observer la présence d'aréoles en surface de ces fibres.

En conclusion, l'utilisation du chlorure de sodium permet l'obtention de fibres propargylées avec un D.S. proche de 1 en utilisant seulement 1 équivalent de bromure de propargyle et avec de bons rendements massiques. Ces bons rendements suggèrent que ce traitement n'a pas dégradé la pâte kraft. Ceci est d'ailleurs corroboré par les mesures de DRX, qui ont montré qu'aucune variation ne s'est opérée sur les parties cristallines de la pâte et que seules ses parties amorphes étaient le siège des changements observés lors du traitement avec le mélange NaCl/H₂O. L'analyse des clichés MEB de ces fibres propargylées en milieu NaCl appuie elle aussi la conservation de la morphologie initiale des fibres de pâte kraft. Les différences de propriétés physiques de ces fibres devraient donc être uniquement dues à la présence des groupements propargyle à leur surface.

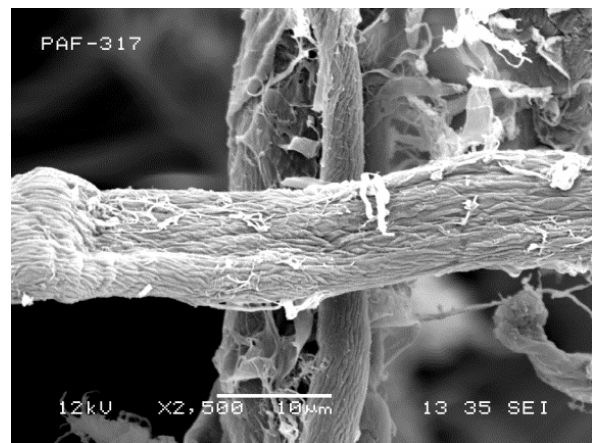
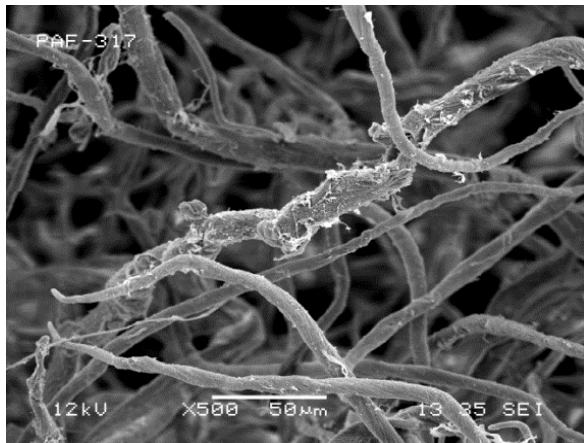
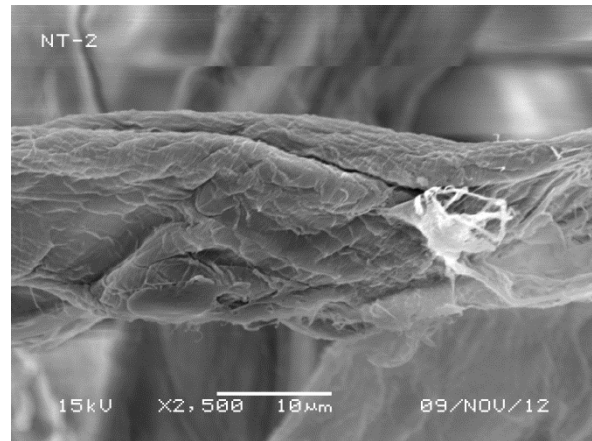
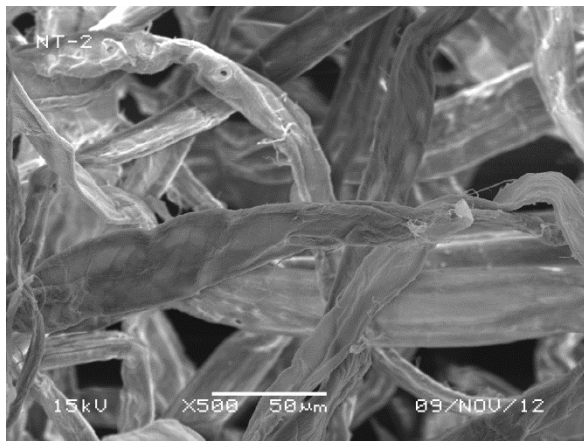
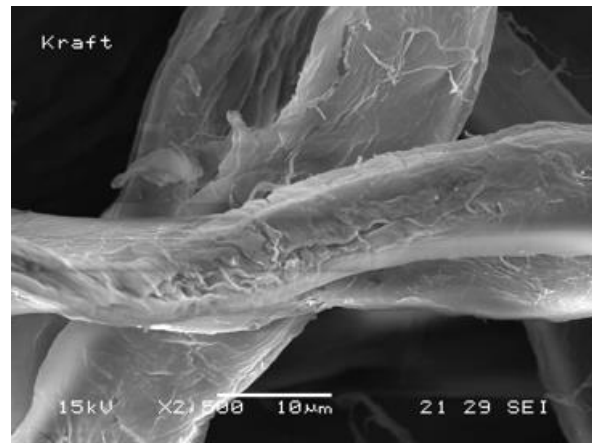
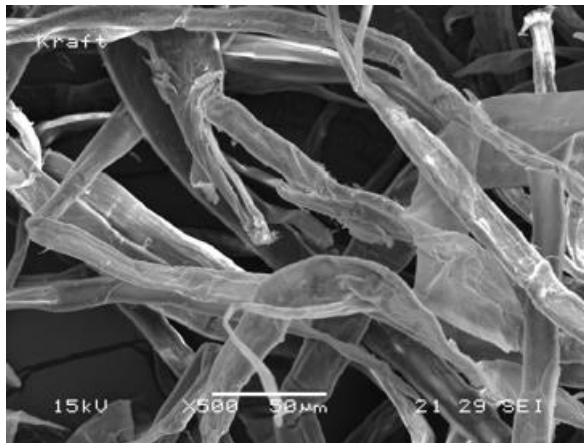


Figure 2.2.d : Clichés MEB des fibres cellulosiques : (en haut) de la pâte kraft ; (au centre) de la pâte kraft propargylée dans une solution de NaCl ; (en bas) de la pâte kraft propargylée dans une solution de NaOH (X 500 gauche et X 2500 à droite).

2.3. Greffage de la porphyrine métallée sur la pâte Kraft par « Click chemistry »

La réaction est réalisée à température ambiante, les fibres propargylées (D.S. 0,36), le sulfate de cuivre et l'ascorbate de sodium sont ajoutés à un mélange THF/Eau contenant la Zn-TPP-N₃.

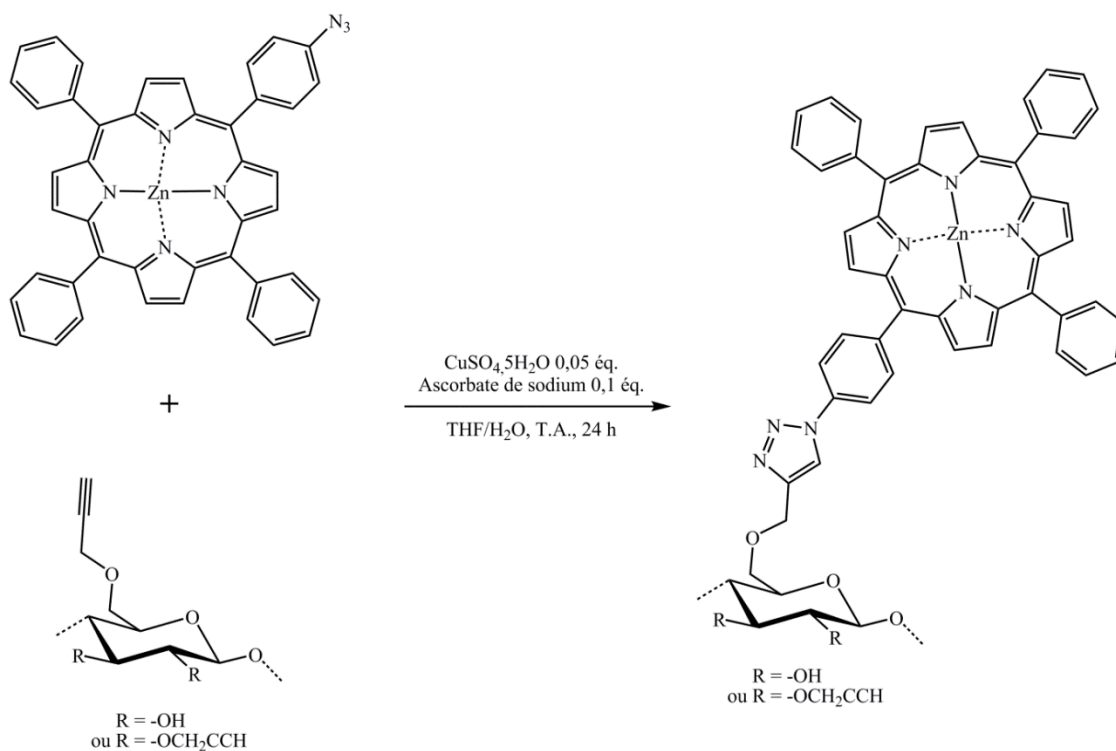


Schéma 2.3.a : Greffage de la TPP-N₃ sur les fibres propargylées.

Après 24 heures, le mélange réactionnel est filtré, puis plusieurs lavages au chloroforme sont effectués jusqu'à obtention d'un filtrat incolore. Les fibres fonctionnalisées ont une coloration violette prononcée comme le montrent les photographies de la figure 2.3.a.



Figure 2.3.a : a) Fibres propargylée et b) Fibres après greffage de la porphyrine.

Le degré de substitution de la porphyrine a été déterminé par analyse XPS et celui-ci est de 0,07.

A la suite de ce travail, des feuilles de papier contenant 10 % et 30 % de fibres modifiées ont été préparées (Figure 2.3.b) et l'effet bactéricide ou photobactéricide sera étudiée sur deux souches bactériennes *E. coli* et *S. aureus*. Les résultats de ces tests biologiques permettront de justifier une augmentation ou une diminution du degré de substitution en porphyrines sur les fibres propargylées. Ces tests sont actuellement en cours de réalisation au Laboratoire.

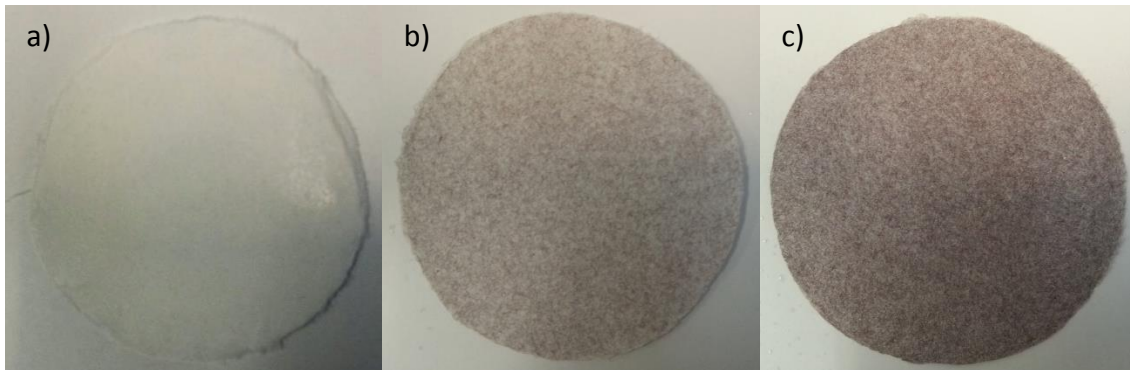


Figure 2.3.b : Feuilles utilisées pour les tests antibactériens : a) Fibres kraft 100 % ; b) Fibres kraft 90 % et fibres modifiées 10 % ; c) Fibres kraft 70 % et fibres modifiées 30 %.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la modification chimique des fibres de pâte à papier, essentiellement constituées de cellulose, dans le but de développer de nouvelles voies de valorisation.

Dans une première partie, nous avons travaillé à la mise au point de la réticulation des fibres papetières en utilisant la réaction de cycloaddition 1-3 dipolaire de Huisgen. Cette réaction est réalisée par condensation d'un alcyne vrai et d'un azoture afin de former un cycle triazole reliant les deux chaînes de cellulose. La condensation de ces deux fonctions différentes, nous permet d'éviter les réactions intra-chaîne et donc de favoriser la création d'un réseau tridimensionnel covalent. Dans ce but, la cellulose microcristalline a été utilisée comme substrat modèle pour cette étude.

Durant ces travaux, nous avons mis au point, pour la première fois, les réactions de propargylation et de tosylation de fibres cellulosiques, en milieu aqueux. Après azidation des fibres tosylées dans le DMF, nous avons procédé à la réticulation en utilisant, encore une fois, l'eau comme solvant.

L'évaluation des propriétés physiques des différentes fibres cellulosiques modifiées (traitées en milieu basique, propargylées, tosylées, azidées, réticulées ou juste mélangées), nous a permis d'une part de confirmer la réticulation des fibres et d'autre part de mettre en avant des résultats intéressants obtenus dans le cas des feuilles contenant des fibres propargylées. La présence de ces fibres, au sein des feuilles, conduit à une amélioration significative de la résistance mécanique de ces dernières.

Par ailleurs ces tests ayant montré que le traitement de la pâte à papier dans un milieu basique conduisait à une diminution de ces mêmes propriétés physiques, nous avons donc substitué l'hydroxyde de sodium par un sel. L'utilisation du chlorure de sodium permet l'obtention de fibres propargylées avec de bons rendements massiques et un degré de substitution maximal proche de l'unité, en utilisant seulement 1 équivalent de bromure de propargyle. Les bons rendements obtenus suggèrent que ce nouveau traitement n'a pas dégradé la pâte kraft. Ceci a d'ailleurs été corroboré par les mesures de diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

Ce travail va être poursuivi en réalisant d'autres tests physiques sur les échantillons obtenus à partir des fibres modifiées dans la solution de NaOH, comme la mesure de l'hydrophobicité, du potentiel barrière à la vapeur ou encore de la mesure de la résistance humide. Les échantillons obtenus à partir de fibres modifiées dans la solution de NaCl devront eux aussi subir les différents tests physiques réalisés sur les autres échantillons afin d'évaluer l'effet de la substitution de NaOH par NaCl.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'élaboration de papiers aux propriétés photobactéricides en greffant des porphyrines sur des fibres lignocellulosiques par cycloaddition 1-3 dipolaire de Huisgen.

Nous avons tout d'abord procédé à la préparation du photosensibilisateur. Celle-ci débute par la synthèse de la 5-(4-nitrophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine, suivie de la réduction du groupement nitro afin d'obtenir une fonction amine. Après formation d'un sel de diazonium, et substitution nucléophile pour fixer le groupement azoture, la porphyrine obtenue est métallée par le zinc. Nous avons ensuite réalisé le couplage de la porphyrine azidée et de la pâte propargylée.

Les fibres fonctionnalisées par les porphyrines ont ensuite été intégrées à des feuilles de papier contenant 10 % et 30 % de ces fibres modifiées. Actuellement, l'effet bactéricide et photobactéricide est étudiée au laboratoire sur deux souches bactériennes *E. coli* et *S. aureus*. Les résultats de ces tests biologiques permettront d'ajuster au mieux le degré de substitution en porphyrines sur les fibres celluloses pour obtenir le meilleur effet antibactérien.

Les résultats récoltés sur l'ensemble des tests physiques et microbiologiques vont nous permettre d'orienter la valorisation des différents composés obtenus au cours de ces travaux vers des débouchés potentiellement intéressants comme matériaux d'emballage, de construction ou encore comme membrane filtrante antibactérienne.

Troisième partie

Partie expérimentale

Chapitre 1

Matériel

1.1. Réactifs et solvants

L'origine des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail est présentée dans les tableaux 1.1.a et 1.1.b. Tous ces composés sont utilisés tels quels. La pureté indiquée est la pureté minimale garantie par le fournisseur.

Tableau 1.1.a : Solvants utilisés

Solvants	Pureté	Origine
Acide acétique	99 – 100 %	VWR
Chloroforme	99,9 %	SDS
Dichlorométhane	99,8 %	SDS
Diméthylsulfoxyde	99,8 %	VWR
Ethanol absolu	99,9 %	Carlo Erba
Ether de pétrole	40 – 65 °C	SDS
N,N-Diméthylacétamide	99 %	Acros Organics
N,N-Diméthylformamide	99,8 %	Sigma Aldrich
Tétrahydrofurane	99,5 %	VWR

Tableau 1.1.b : Réactifs utilisés

Réactifs	Pureté	Origine
Acétate de zinc (II)	100 %	Acros Organics
Acide chlorhydrique 37 %	-	Carlo Erba
Ammoniac méthanolique	7 N	Acros Organics
Ascorbate de sodium	98 %	Sigma Aldrich
Azoture de sodium	99,5 %	Alfa Aesar
Benzaldéhyde	99 %	Sigma Aldrich
Bromure de propargyle (80 % dans le toluène)	-	Alfa Aesar
Cellulose microcristalline 20 µm	-	Sigma Aldrich
Chlorure d'étain (II)	98 %	Acros Organics
Chlorure de lithium	99 %	Acros Organics
Chlorure de sodium	99,8 %	Sigma Aldrich
Chlorure de tosyle	99 %	Alfa Aesar
Diode bisublimé	-	-
Hydroxyde de sodium (microperles)	99 %	Acros Organics

Hydruure de sodium (60 %, dispersion dans huile minérale)	-	Sigma Aldrich
Nitrite de sodium	98,5 %	Acros Organics
<i>p</i> -chloranil	99 %	Acros Organics
<i>p</i> -nitrobenzaldéhyde	99 %	Sigma Aldrich
Pyrrrole	99 %	Acros Organics
Sulfate de cuivre pentahydraté	98 %	Acros Organics
Triéthylamine	99,5 %	Sigma Aldrich

1.2. Chromatographie

1.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM) analytique

Les plaques de silice (Kieselger 60 F254 de 0,2 mm d'épaisseur, Merck) sont employées pour la chromatographie sur couche mince. La révélation des plaques se fait par :

- Observation sous ultraviolet
- Vaporisation de PPh₃ suivi de ninhydrine puis chauffage, dans le cas des composés azidés

Les divers éluants utilisés sont précisés après chaque protocole expérimental de synthèse. Les rapports indiqués sont volumiques.

1.2.2. Chromatographie sur couche mince préparative

Une couche uniforme de silice de 2 mm d'épaisseur (Kieselger 60 PF254 Merck) est déposée sur des plaques de verre (20 cm × 20 cm), puis activée à 100 °C durant deux heures.

1.2.3. Chromatographie sur colonne

Le support utilisé est de la silice (60 ACC, 20-40 µm, SDS). Les colonnes sont équilibrées dans le système d'élution. Tous les bruts réactionnels solides à purifier sont dissous dans un minimum de solvant ou déposés sur florisil. Ils sont ensuite introduits en tête de colonne. L'élution des composés peut-être accélérée à l'aide d'une légère surpression d'air comprimé (chromatographie "flash"). L'éluant est dans la plupart des cas fractionné pour atteindre un gradient optimal de séparation, et récupérer ainsi le produit pur désiré.

1.2.4. Chromatographie éclair automatisée

Le combi-flash® utilisé est de la marque "Teledyne Isco", il permet l'utilisation de solvants à des débits allant de 5 à 100 mL/min (± 5%), avec une pression maximale de 3,45 bar. L'usage du combi-flash® permet de réguler en temps réel les proportions de chacun des

solvants. Cet appareil permet également la détection UV instantanée ainsi qu'une séparation des produits en fonction de leur absorbance. Dans notre cas, il est utilisé à une longueur d'onde de 254 (± 5 nm).

1.3. Analyses

1.3.1. Spectroscopie de RMN

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker DPX-400 avec une fréquence de 400 MHz pour le proton (^1H) et de 100 MHz pour le carbone (^{13}C). Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplage J sont données en Hertz (Hz). Les abréviations utilisées, non précisées au début du manuscrit pour des raisons de clarté, sont :

s : singulet ; $s_{\text{él}}$: singulet élargi ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; dd : double doublet ; ddd : double double doublet ; dt : double triplet ; td : triplet dédoublé ; m : multiplet.

1.3.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR sont réalisés sur un appareil Perkin Elmer 1000 sur des échantillons déposés sur pastille de NaCl ou, dans le cas d'échantillons solides, une pastille de KBr contenant 180 mg de KBr et 2.5 % en masse du produit à analyser est utilisée. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} .

1.3.3. Spectroscopie UV-vis

Les spectres UV-Visible ont été réalisés sur un spectrophotomètre UV-vis à double faisceau Perkin Elmer Lambda 25 piloté par le logiciel UV Winlab. Tous les spectres sont effectués à l'aide de cellules de quartz de 1 cm de trajet optique. La longueur d'onde correspondante à l'absorption maximale (λ_{max}) est exprimée en nanomètre (nm) et les coefficients d'absorption en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

1.3.4. Spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie photoélectronique X est une technique d'analyse de surface qui fournit des informations sur la composition élémentaire d'une pastille homogène de l'échantillon analysé et ce sur une profondeur de quelques nanomètres. Un spectromètre Kratos Axis Ultra a été utilisé pour évaluer la concentration atomique présente sur la surface fonctionnalisée à partir de l'intégrale de chaque pic élémentaire. Trois mesures sont réalisées pour chaque échantillon en trois points différents.

1.3.5. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour obtenir une image à l'échelle nanométrique de l'apparence de l'échantillon. Les clichés ont été réalisés avec un microscope Jeol JSM-5500, après métallisation de l'échantillon.

1.3.6. Four micro-ondes

Les irradiations micro-ondes ont été effectuées au moyen d'un four micro-ondes de laboratoire (Milestone, Ethos 1600 Microsynth). La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre à fibre optique (ATC-FO)/Ethos. La durée, la puissance et la température peuvent être ajustées par ordinateur au moyen d'un logiciel de contrôle.

1.3.7. Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées en utilisant un goniomètre maison.⁸⁰ Le modèle de rayon X a été obtenu avec une radiation Cu K α 1 K α 2-filtrée (monochromateur : cristal Si 111) en utilisant un générateur de rayons X Seifert à 35 kV, 35 mA. L'amplitude de scan va de 5 ° à 40 ° avec un pas de 0,02 °.

1.4. Préparation des feuilles de papier

Au cours de ce projet, la technique utilisée pour la préparation des feuilles est la technique Tappi T 205 sp-02.⁸¹ Ce protocole de préparation permet de se rapprocher au maximum des conditions d'une machine à papier.

1.4.1. Préparation de la pâte

La pâte à papier est dispersée dans 2L d'eau distillée, pendant un minimum de quatre heures avant la préparation des feuilles.

1.4.2. Désintégration

La pâte bien imbibée d'eau est ensuite mise dans un désintégrateur pendant dix minutes à 1000 rpm. Celui-ci va désintégrer la pâte afin de préparer une suspension homogène de fibres. Avant de préparer les feuilles, la siccité réelle, exprimée en g/L est calculée.

⁸⁰ (a) Medhioub H., Zerrouki C., Fourati N., Smaoui H., Guermazi H., Bonnet J.J., *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 043509. (b) Zerrouki C., Chassevent M., Fourati N., Tollens E., Bonnet J.J., *J. Phys. IV*, **2004**, *118*, 149-155.

⁸¹ Forming handsheet for physical tests of pulp, T-205 sp 02.



Figure 1.4.2.a : Désintégrateur.

1.4.3. Préparation de la feuille à l'aide de la formette

Afin d'avoir des feuilles de 1,2 g, la quantité de solution nécessaire est mesurée en fonction de la siccité. On remplit la formette d'eau distillée sur 10 cm environ, on y verse la pâte puis on finit de la remplir avec de l'eau déminéralisée. La suspension est homogénéisée grâce à l'outil prévu à cet effet puis l'eau est drainée afin qu'il ne reste sur la toile que la feuille humide. Deux papiers buvards sont mis sur la feuille humide, puis une plaque métallique est disposée sur ceux-ci. On passe un rouleau sur la plaque afin d'expulser en partie l'eau de la feuille permettant à celle-ci de se détacher de la toile et de se coller sur le premier papier buvard. Le deuxième buvard est jeté.



Figure 1.4.3.a : Formette anglaise.

1.4.4. Passage à la presse

Les feuilles sont ensuite passées à la presse afin d'enlever le maximum d'eau pour faciliter leur séchage. Chaque papier buvard sur lequel est collée la feuille est mis entre un buvard sec et une plaque métallique (placée du côté de la feuille). Un premier pressage de 5 minutes à une pression de 50 psi est effectué. Les buvards humides sont enlevés, la feuille

de papier est transposée du buvard sur la plaque métallique puis remise avec un nouveau buvard sec pour un second pressage à une pression de 50 psi également, pendant 2 minutes.



Figure 1.4.4.a : Presse pneumatique.

Les feuilles ainsi préparées sont mises sur des supports afin de les maintenir plates, puis mises à sécher dans une pièce à humidité contrôlée (50 % d'humidité relative à 23 °C).

1.5. Tests papetiers

Différents tests papetiers ont été réalisés afin de pouvoir analyser les propriétés optiques et physiques des feuilles contenant la pâte modifiée.

1.5.1. Tests optiques

Les tests de blancheur et d'opacités ont été réalisés sur 5 feuilles de chaque série et sur l'ensemble de la feuille. Les tests sont non destructifs donc réalisés avant les tests physiques.

1.5.1.1. Test de blancheur

La blancheur est définie comme étant l'aptitude du papier à réémettre la lumière reçue. Elle correspond à la mesure de la réflectance (proportion de lumière incidente réfléchiée par la surface) de la lumière bleue (457 nm) sur un échantillon d'opacité infinie (pile de feuilles). La blancheur de référence est celle de l'oxyde de magnésium dont le niveau de blancheur est considéré de 100 %.

La blancheur est déterminée selon les normes ISO. La norme ISO pour la blancheur du papier utilise un pourcentage comme unité. Plus le pourcentage est élevé, plus le papier est blanc. Les tests de blancheur ont été réalisés selon la technique TAPPI T 452 om-98 avec un Technibrite de la marque Technidyne.

1.5.1.2. Test d'opacité

L'opacité est l'une des propriétés du papier, opposée à la transparence. Cette propriété est importante pour les papiers de faible grammage. Elle correspond au rapport de la réflectance mesurée à la longueur d'onde de 572 nm d'une feuille seule placée sur un support noir par rapport à la réflectance d'un papier d'opacité infinie (pile de feuilles). Le test d'opacité (non destructif) a été réalisé avec un Technibrite de marque Technidyne selon la technique TAPPI T 425 om-01.

1.5.2. Tests physiques

Les 5 feuilles de chaque série précédemment utilisées pour les tests optiques sont réutilisées pour les tests physiques et chacune d'entre elles est découpée comme suit : une moitié pour le test de résistance à l'éclatement, une bande de 10 cm sur 1,5 cm pour le test de rupture, une bande de 12,7 x 2,54 cm est découpée pour le test de cohésion interne et le reste est utilisé pour les tests de porosité et de rugosité .

1.5.2.1. Test de résistance à l'éclatement

La résistance à l'éclatement est la pression maximale à laquelle un papier peut résister sans se briser lorsqu'une pression perpendiculaire au plan est appliquée sur l'échantillon. Elle est exprimée en kiloPascal (KPa).



Figure 1.5.2.1.a : Eclatomètre

Les feuilles sont maintenues sur un support sous lesquelles une membrane va gonfler contre le papier jusqu'à ce qu'il éclate. L'indice d'éclatement permet de relier la résistance à l'éclatement par rapport au grammage de l'échantillon. Cet indice est exprimé en kiloPascal mètre carré par gramme ($\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$).

Les mesures ont été faites à deux endroits différents sur chaque moitié de feuilles à l'aide d'un éclatomètre de type Mullen selon la technique TAPPI T 403 om-97.

1.5.2.2. Test de rupture

Ce test permet de mesurer la résistance à la traction du papier. Les tests ont été réalisés avec un appareil Instron 4201 selon la technique TAPPI T 494 om-01.



Figure 1.5.2.2.a : Instron 4201.

Chaque bande de 10 cm sur 1,5 cm préalablement découpée est bloquée dans les petits étaux de l'appareil puis celui-ci va étirer la bande jusqu'à sa rupture.

La longueur de rupture **L**, exprimée en km, est la longueur limite au-delà de laquelle une bande de papier suspendue se rompt sous son propre poids. Elle est calculée à partir de la résistance à la rupture d'une bande de papier de 15 mm de largeur (**I**) exprimée en kilogramme (kg) qu'on convertit en kilomètre (km) selon l'équation :

$$L = \text{kgF} / I \times 1 / \text{g/m}^2$$

Où **L** est la longueur de rupture en kilomètre, **kgF** la résistance à la rupture en kg, **g/m²** le grammage de l'échantillon.

L'indice de rupture exprimé en N.m/g représente la force exercée sur la feuille par la longueur de papier équivalente à **L**.

1.5.2.3. Test de déchirure

Ce test est réalisé selon la méthode TAPPI T 414om-98 à l'aide de l'Elmendorf Tearing Tester Thwing-Albert. Les 4 bandes de 12,7 x 2,54 cm sont mises en place dans l'appareil et prédécoupées, le balancier est ensuite relâché et la force nécessaire à la déchirure des 4 bandes est mesurée et ramenée à celle nécessaire pour déchirer une bande. L'indice de déchirure est ensuite calculé en fonction du grammage et exprimé en mN.m²/g.



Figure 1.5.2.3.a : Elmendorf Tearing Tester Thwing-Albert.

Chapitre 2

Synthèses

2.1. Préparation des solutions de cellulose

2.1.1. Avec le système DMAc/LiCl

30 g de cellulose sont prétraités par échange de solvants. Ils sont immergés tout d'abord dans 100 mL de méthanol pendant 30 minutes sous agitation, puis après filtration, dans du DMAc (100 mL) pendant 30 minutes avant d'être filtrés à nouveau. Parallèlement, 105 g de chlorure de lithium sont dissouts dans 1,5 L de DMAc à 80°C (30 minutes). La cellulose prétraitée est alors ajoutée au mélange DMAc/LiCl et dissoute à 70°C pendant 4 h.

2.1.2. Avec les systèmes NaOH/H₂O et NaCl/H₂O

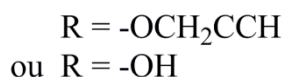
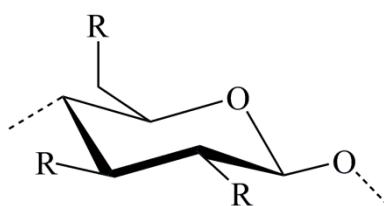
10 g de cellulose microcristalline sont introduits dans 269 mL d'eau distillée contenant 25 g de soude dissouts. Après agitation pour disperser la cellulose, la solution est placée au congélateur jusqu'à congélation totale. Elle est ensuite décongelée à T.A. formant un gel. Après ajout de 205 mL d'eau et agitation, on obtient une solution limpide de cellulose.

De la même manière, en remplaçant les 25 g de soude par 72 g de chlorure de sodium, et après décongélation et dilution, on obtient une suspension de cellulose dans une solution aqueuse de NaCl.

2.2. Avec la cellulose microcristalline comme substrat

Les modes opératoires donnés sont des modes opératoires généraux utilisant les conditions réactionnelles donnant les résultats les plus représentatifs.

2.2.1. Préparation de la propargylcellulose



Méthode A : DMAc/LiCl et NaH à température ambiante

3,72 g (62 mmol, 5 éq.) d'hydrure de sodium sont ajoutés à 100 mL (2 g, 12,4 mmol) d'une solution de cellulose microcristalline dissoute dans le DMAc en présence de LiCl. Puis 6,68 mL (62 mmol, 5 éq.) de bromure de propargyle sont ajoutés au mélange après 4 heures. Après 7 jours, sous agitation à température ambiante, 50 mL d'eau sont ajoutés lentement afin de neutraliser l'excès d'hydrure. Le mélange est ensuite précipité dans 300 mL d'eau distillée et le précipité est filtré sur fritté et lavé avec 300 mL d'eau chaude et 150 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre marron est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 900 mg ; Rendement massique : 45 % ; D.S. : 0,09

IR (cm⁻¹) : 3460 (OH), 3291 (OH), 2119 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 43,544 %), 285,00 (C_{1s}, 54,658 %).

Méthode B : DMAc/LiCl et NaH par activation microonde

1,86 g (31 mmol, 5 éq.) d'hydrure de sodium sont ajoutés à 50 mL (1 g, 6,2 mmol) d'une solution de cellulose microcristalline dissoute dans le DMAc en présence de LiCl. La réaction est activée par irradiations micro-ondes, 2 x 1', 300 W, 75 °C, puis 3,34 mL (31 mmol, 5 éq.) de bromure de propargyle sont ajoutés. La réaction est activée à nouveau par irradiations micro-ondes, 8 x 1'. Après refroidissement, 25 mL d'eau sont ajoutés lentement afin de neutraliser l'excès d'hydrure. Le mélange est ensuite précipité dans 150 mL d'eau distillée et le précipité est filtré sur fritté et lavé avec 150 mL d'eau chaude et 150 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre marron est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 825 mg ; Rendement massique : 82 % ; D.S. : 0,45

IR (cm⁻¹) : 3462 (OH), 2116 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 39,370 %), 285,00 (C_{1s}, 57,969 %).

Méthode C : DMAc/LiCl et NaOH par activation microonde

1,12 g (27,9 mmol, 4,5 éq.) d'hydroxyde de sodium finement broyés sont ajoutés à 50 mL (1 g, 6,2 mmol) d'une solution de cellulose microcristalline dissoute dans le DMAc en présence de LiCl. La réaction est activée par irradiations micro-ondes, 1', 300 W, 130 °C, puis 3,34 mL (31 mmol, 5 éq.) de bromure de propargyle sont ajoutés. La réaction est activée à nouveau par irradiations micro-ondes, 10 x 1'. Après refroidissement, le mélange est précipité dans 150 mL d'eau distillée et le précipité est filtré sur fritté et lavé avec 150 mL d'eau chaude et 150 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre marron est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 750 mg ; Rendement massique : 75 % ; D.S. : 0,33

IR (cm⁻¹) : 3503 (OH), 2127 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 41,467 %), 285,00 (C_{1s}, 57,941 %).

Méthode D : H₂O/NaOH à température ambiante

6,68 mL (62 mmol, 5 éq.) de bromure de propargyle sont ajoutés à 95 mL d'une solution sodique de cellulose (2 g, 12,4 mmol). La réaction est placée sous agitation magnétique, à température ambiante. Après 20 h, le mélange est précipité dans 100 mL d'eau distillée, filtré sur fritté et le précipité est lavé avec 100 mL d'eau chaude et 50 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,80 g ; Rendement massique : 125 % ; D.S. : 1,40

IR (cm⁻¹) : 3504 (OH), 3250 (OH), 2120 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 31,303 %), 285,00 (C_{1s}, 63,850 %).

Méthode E : H₂O/NaOH par activation microonde

Le même mélange réactionnel que celui de la méthode D est cette fois-ci activé par irradiations microonde pendant 16 minutes, à une puissance de 200 W et une température maximale de 75 °C. Après refroidissement le milieu réactionnel subi le même traitement que pour la méthode D. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,83 g ; Rendement massique : 91 % ; D.S. : 1,36

IR (cm⁻¹) : 3460 (OH), 3290 (OH), 2116 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 31,957 %), 285,00 (C_{1s}, 63,243 %).

Méthode F : H₂O/NaOH par chauffage classique

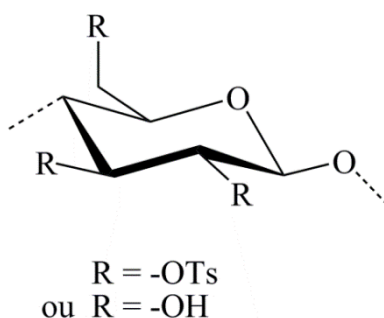
Le même mélange réactionnel que celui de la méthode D est préparé et placé dans un bain d'huile réglé à 75 °C pendant 16 minutes. Après refroidissement le milieu réactionnel subi le même traitement que pour la méthode D. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,75 g ; Rendement massique : 88 % ; D.S. : 0,47

IR (cm⁻¹) : 3471 (OH), 2117 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 39,818 %), 285,00 (C_{1s}, 59,134 %).

2.2.2. Synthèse de la tosylcellulose



Méthode A : DMAc/LiCl

41,2 mL (297,6 mmol, 12 éq.) de triéthylamine sont ajoutés à 200 mL (4 g, 24,8 mmol) d'une solution de cellulose microcristalline dissoute dans le DMAc en présence de LiCl, à 0 °C. 28,36 g (148,8 mmol, 6 éq.) de chlorure de tosyl dissouts dans 100 mL de DMAc sont additionnés goutte à goutte au mélange. Après 24 h, sous agitation à 6 °C, le mélange est précipité dans 1 L d'eau distillée et le précipité est filtré sur fritté et lavé avec 1 L d'eau chaude et 500 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre marron est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 9,44 g ; Rendement massique : 236 % ; D.S. : 2,28

IR (cm⁻¹) : 3524 (OH), 1362 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 27,131 %), 285,00 (C_{1s}, 64,602 %), 169,00 (S_{2p}, 6,621 %).

RMN ¹H DMSO-*d*₆ (δ ppm) : 7,80 (s, 2 H, H-3,5_{aryle}), 7,45 (s, 2 H, H-2,6_{aryle}), 6,20 - 2,60 (m, 2,79 H, UAG), 2,40 (s, 3 H, CH₃_{aryle}).

Méthode B : H₂O/NaOH

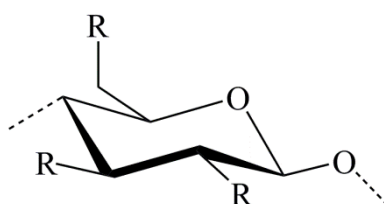
52 mL (372 mmol, 6 éq.) de triéthylamine sont ajoutés à 475 mL (10 g, 62 mmol) d'une solution sodique de cellulose auxquels sont ajoutés 71,4 g (372 mmol, 6 éq.) de chlorure de tosyl. Après 24 h, sous agitation à température ambiante, le mélange est précipité dans 500 mL d'un mélange eau/éthanol (V/V) et le précipité est filtré sur fritté et lavé avec 500 mL d'eau chaude et 500 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre blanche est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 13,23 g ; Rendement massique : 132 % ; D.S. : 0,91

IR (cm⁻¹) : 3445 (OH), 1362 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 31,226 %), 285,00 (C_{1s}, 63,391 %), 169,00 (S_{2p}, 4,459 %).

2.2.3. Préparation de l'azidodésoxycellulose



R = -N₃
ou R = -OTs
ou R = -OH

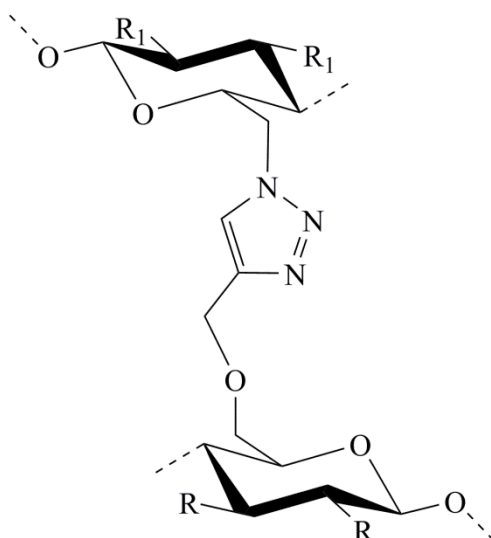
5,51 g (85 mmol, 10 éq./Ts) d'azoture de sodium sont ajoutés à 2 g (D.S. 1,72, 4,3 mmol) de tosylcellulose dissoute dans 60 mL de DMF. La réaction est activée par irradiations micro-ondes, 10 x 1' (300 W, 120 °C). Après refroidissement, le mélange est précipité dans 100 mL d'eau distillée, filtré sur fritté et le précipité est lavé avec 100 mL d'eau chaude et 100 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre beige est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,20 g ; Rendement massique : 60 % ; D.S. : -Ts 0,9 ; D.S. : -N₃ 0,8

IR (cm⁻¹) : 3501 (OH), 2105 (N₃), 1374 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 30,403 %), 399,00 (N_{1s}, 11,081 %), 285,00 (C_{1s}, 55,540 %), 169,00 (S_{2p}, 4,096 %).

2.2.4. Réticulation de la cellulose



$R_1 = -N_3$
ou $R_1 = -OH$
ou $R_1 = -OTs$
ou $R = -OCH_2CCH$
ou $R = -OH$

1 g (D.S._{N₃} 0,8, 2,7 mmol) d'azidodésoxycellulose et 1 g (D.S. 1,3, 4,7 mmol) de propargylcellulose sont dissouts dans 70 mL de DMSO. 62 mg (0,25 mmol) de sulfate de cuivre pentahydraté dissouts dans 10 mL d'eau et 100 mg (0,5 mmol) d'ascorbate de sodium dissouts dans 10 mL d'eau sont ensuite ajoutés. La réaction est placée sous agitation magnétique à température ambiante pendant 7 jours. Le gel obtenu est précipité dans 500 mL d'eau distillée, le précipité est filtré sur fritté, lavé avec 100 mL d'eau chaude et 100 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme d'une poudre verte est ensuite séché au dessiccateur sous vide à 50 °C.

Masse : 1,92 g ; Rendement massique : 96 %

IR (cm⁻¹) : 3468 (OH), 3288 (OH), 2112 (N₃/C≡C), 1363 (SO₂).

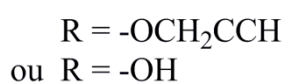
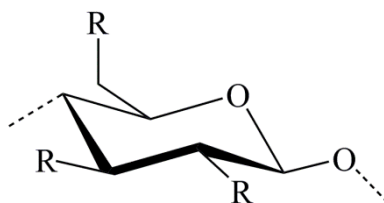
XPS (eV) : 934,00 (Cu_{2p}, 0,316 %), 531,00 (O_{1s}, 34,070 %), 399,00 (N_{1s}, 3,081 %), 285,00 (C_{1s}, 60,540 %), 169,00 (S_{2p}, 1,596 %).

RMN ¹H DMSO-*d*₆/LiCl (δ ppm) : 7,84 (s, 0,23 H, H-5_{triazole}), 7,53 (s, 2 H, H-5,3_{aryle}), 7,17 (s, 2 H, H-2,6_{aryle}), 6,20 - 2,60 (m, UAG), 2,31 (s, 3 H, CH₃_{aryle}).

2.3. Application des modifications à la pâte kraft

Les modes opératoires donnés sont des modes opératoires généraux utilisant les conditions réactionnelles donnant les résultats les plus représentatifs.

2.3.1. Pâte kraft propargylée



Méthode A : H₂O/NaOH à température ambiante

368 mL (3,1 mol, 5 éq.) de bromure de propargyle sont ajoutés à 4,75 L d'une suspension sodique de pâte kraft (100 g, 620 mmol). La réaction est placée sous agitation mécanique, à température ambiante. Après 96 h, le mélange est dilué avec 10 L d'eau distillée et filtré sur fritté et lavé avec 2 x 5 L d'eau chaude et 5 L d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres blanches est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 113 g ; Rendement massique : 113 % ; D.S. : 1,32

IR (cm⁻¹) : 3460 (OH), 3291 (OH), 2119 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 32,826 %), 285,00 (C_{1s}, 65,321 %).

Méthode B : H₂O/NaCl à température ambiante

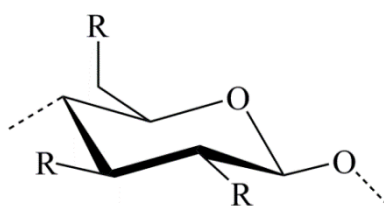
1,34 mL (12,4 mmol, 1 éq.) de bromure de propargyle sont ajoutés à 95 mL d'une suspension de pâte kraft (2 g, 12,4 mmol) dans une solution aqueuse de NaCl. La réaction est placée sous agitation mécanique, à température ambiante. Après 7 jours, le mélange réactionnel est dilué dans 100 mL d'eau distillée, filtré sur fritté et lavé avec 100 mL d'eau chaude et 50 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres blanches est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 2,56 g ; Rendement massique : 128 % ; D.S. : 0,82

IR (cm⁻¹) : 3390 (OH), 2119 (C≡C).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 36,647 %), 285,00 (C_{1s}, 62,947 %).

2.3.2. Pâte kraft tosylée



R = -OTs
ou R = -OH

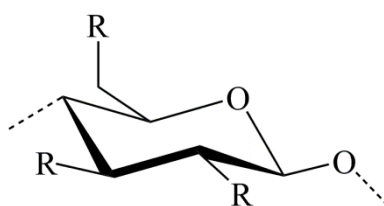
520 mL (3,72 mol, 6 équ.) de triéthylamine sont ajoutés à 4,75 L (100 g, 620 mmol) d'une suspension sodique de pâte kraft auxquels sont ajoutés 711 g (3,72 mol, 6 équ.) de chlorure de tosylate. Après 120 h, sous agitation mécanique à température ambiante, le mélange est dilué dans 10 L d'eau distillée et les fibres sont filtrées sur fritté et lavées avec 3 x 10 L d'eau chaude et 5 L d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres blanches est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 121 g ; Rendement massique : 121 % ; D.S. : 1,24

IR (cm⁻¹) : 3510 (OH), 1362 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 31,341 %), 285,00 (C_{1s}, 63,471 %), 169,00 (S_{2p}, 5,188 %).

2.3.3. Pâte kraft azidée



R = -N₃
ou R = -OTs
ou R = -OH

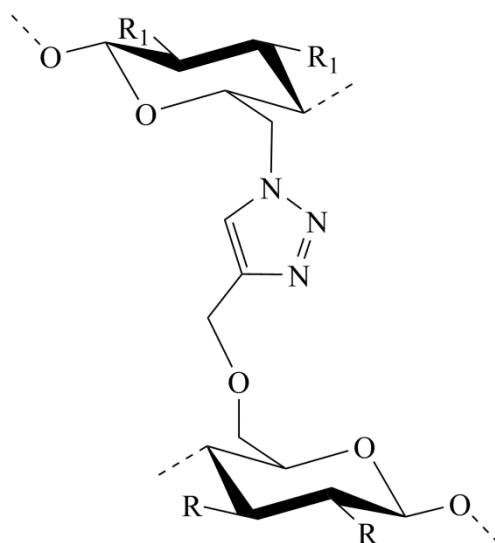
80,27 g (1,23 mol, 10 éq./Ts) d'azoture de sodium sont ajoutés à 50 g (D.S. 0,65, 190 mmol) de pâte kraft tosylée dispersée dans 2 L de DMF. La réaction est placée sous agitation magnétique, à 75 °C pendant 7 jours. Après refroidissement, le mélange est dilué dans 5 L d'eau distillée et les fibres sont filtrées sur fritté et lavées avec 5 L d'eau chaude et 5 L d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres beige clair est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 40,55 g ; Rendement massique : 81 % ; D.S. : -Ts 0,14 ; D.S. : -N₃ 0,22

IR (cm⁻¹) : 3445 (OH), 2106 (N₃), 1371 (SO₂).

XPS (eV) : 531,00 (O_{1s}, 27,250 %), 399,00 (N_{1s}, 4,633 %), 285,00 (C_{1s}, 66,547 %), 169,00 (S_{2p}, 0,953 %).

2.3.4. Pâte kraft réticulée



$R_1 = -N_3$
ou $R_1 = -OH$
ou $R_1 = -OTs$
ou $R = -OCH_2CCH$
ou $R = -OH$

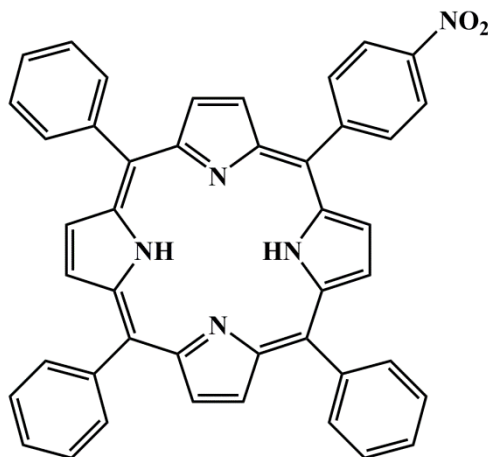
15 g (D.S._{N3} 0,32, 76,5 mmol) de pâte kraft azidée et 15 g (D.S. 1,86, 64,1 mmol) de pâte kraft propargylée sont dispersés dans 2 L d'eau distillée. 1,48 g (5,9 mmol) de sulfate de cuivre pentahydraté et 2,34 g (11,8 mmol) d'ascorbate de sodium sont ensuite ajoutés. La réaction est placée sous agitation mécanique à température ambiante pendant 7 jours. Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur fritté, lavé avec 2 x 5 L d'eau chaude et 5 L d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres jaunes est ensuite séché au dessiccateur.

Masse : 29,5 g ; Rendement massique : 98 %

XPS (eV) : 934,00 (Cu_{2p}, 0,08 %), 531,00 (O_{1s}, 33,607 %), 399,00 (N_{1s}, 2,507 %), 285,00 (C_{1s}, 63,563 %).

2.4. Les porphyrines et leur greffage sur les fibres propargylées

2.4.1. 5-(4-nitrophényl)-10, 15,20-triphénylporphyrine



Dans un bicol de 100 mL, 378 mg (2,5 mmol) de *p*-nitrobenzaldéhyde sont dissous dans 100 mL de dichlorométhane en présence de 760 μ L (7,5 mmol) de benzaldéhyde sous agitation magnétique. Par la suite, 268 mg (1,1 mmol) de diiode sont additionnés au mélange, puis 700 μ L (10 mmol) de pyrrole sont introduits avant d'activer la réaction par irradiations microondes (15 min, 100 W, 30 °C). Une seconde activation (1 min, 100 W, 30 °C) après ajout de 1,84 g (7,5 mmol) de *p*-chloranil est effectuée. On évapore à sec le mélange réactionnel puis le brut réactionnel est déposé sur 60 g de silice.

Le mélange est purifié sur combiflash et le produit est obtenu avec un rendement de 22 % sous l'aspect d'un solide violet.

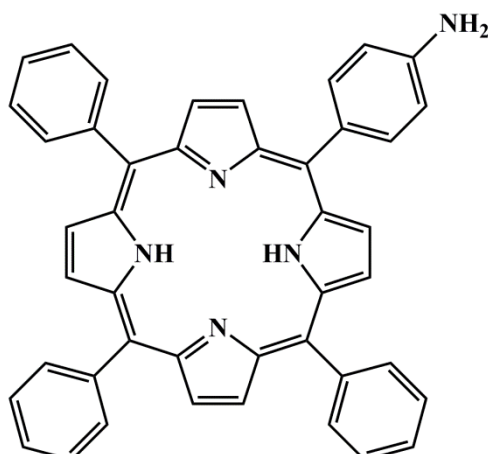
Masse : 363 mg ; Rendement : 22 %

$R_f = 0,5$ (CHCl_3 /éther de pétrole ; 8/2 ; V/V)

UV-Visible (CHCl_3), λ_{max} en nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) : 424 (243), 518 (12), 554 (7), 594 (4), 645 (3).

RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm) : 8,89 (d, $J = 4,7$ Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 8,86 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 8,73 (d, $J = 4,7$ Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrroliques}}$) ; 8,62 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,5\text{-aryle}}$) ; 8,40 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,6\text{-aryle}}$) ; 8,21 (d, $J = 7,4$ Hz, 6H, $\text{H}_{2,6\text{-phényle}}$) ; 7,76 (m, 9H, $\text{H}_{3,4,5\text{-phényle}}$) ; -2,78 (s, 2H, $\text{NH}_{\text{int.}}$).

2.4.2. 5-(4-aminophényl)-10,15, 20-triphénylporphyrine



Dans un bicol de 250 mL, 170 mg (0,258 mmol) de TPP-NO₂ et 174 mg (0,772 mmol) de SnCl₂ sont dissous dans 42,5 mL de CHCl₃ et 42,5 mL de HCl à 37 %. Le milieu est homogénéisé en présence de 42,5 mL d'acide acétique. La réaction est laissée sous agitation à l'abri de la lumière à 80 °C. Après 22 h de réaction, le milieu est ramené à température ambiante, on ajoute gouttes à gouttes une solution de NaOH 2M jusqu'à pH = 8, puis on extrait avec 3 x 100 mL de CHCl₃ et la phase organique est lavée avec 2 x 100 mL d'eau distillée. Le composé est obtenu sous l'aspect d'un solide violet avec un rendement de 92 %.

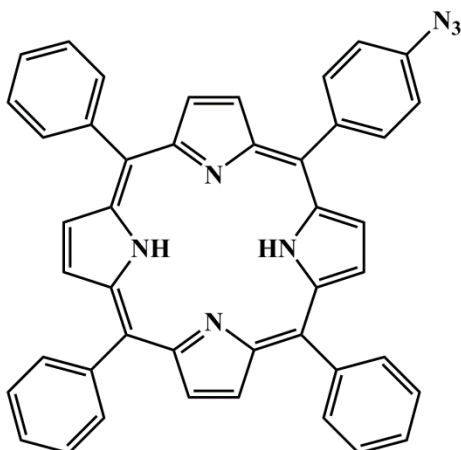
Masse : 150 mg ; Rendement : 92 %

Rf = 0,22 (CHCl₃/éther de pétrole ; 8/2 ; V/V)

UV-Visible (CHCl₃), λ_{max} en nm (ε.10⁻³) : 421 (360), 507 (14), 521 (7), 555 (4), 592 (4).

RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 8,94 (d, J = 4,7 Hz, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,84 (d, J = 4,7 Hz, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,82 (s_{él.}, 4H, H_β-pyrroliques) ; 8,22 (d, J = 7,4 Hz, 6H, H_{2,6}-phényle) ; 7,77 (d, J = 7,4 Hz, 9H, H_{3,4,5}-phényle) ; 7,99 (d, J = 8,6 Hz, 2H, H_{2,6}-aryle) ; 7,04 (d, J = 8,6 Hz, 2H, H_{3,5}-aryle) ; 3,90 (s, 2H, NH₂) ; -2,75 (s, 2H, N_{Hint.}).

2.4.3. 5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine



Dans un ballon rodé de 25 mL maintenu à - 10 °C, 160 mg (0,253 mmol) de TPP-NH₂ sont dissous dans 5 mL de HCl puis 20 mg (0,253 mmol) de nitrite de sodium préalablement dissous dans 8 mL d'eau sont additionnés gouttes à gouttes. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 minutes. Après constatation par CCM de la disparition totale du produit de départ et retour à température ambiante, sont ajoutés gouttes à gouttes 33 mg (0,508 mmol) d'azoture de sodium préalablement dissous dans 2,5 mL d'eau. Une solution de NH₄OH est introduite de façon à porter le pH du milieu à 8. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane (4 × 16 mL) puis la phase organique obtenue est évaporée. Le composé est obtenu sous l'aspect d'un solide violet avec un rendement de 91 %.

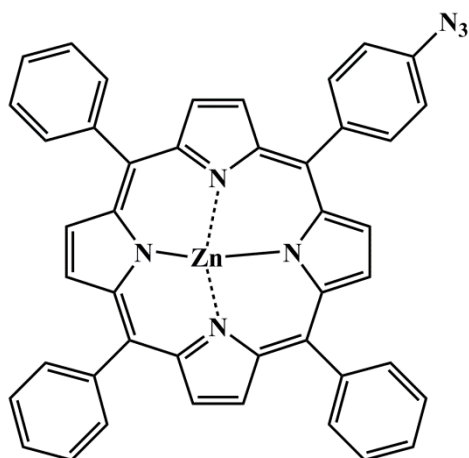
Masse : 151 mg ; Rendement : 91 %

Rf = 0,2 (CHCl₃/éther de pétrole ; 8/2 ; V/V)

UV-Visible (CHCl₃), λ_{max} en nm (ε.10⁻³) : 421 (380), 450 (15), 485 (8), 517 (5), 553 (5).

RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 8,94 (m, 2H, H_β-pyrroliques) ; 8,84 (m, 6H, H_β-pyrroliques) ; 8,22 (m, 8H, H₃-phényle, H₂-aryle) ; 7,76 (m, 9H, H_{2,4,6}-phényle) ; 7,42 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H_{3,5}-aryle) ; -2,77 (s, 2H, NH_{int.}).

2.4.4. Métallation de la 5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine



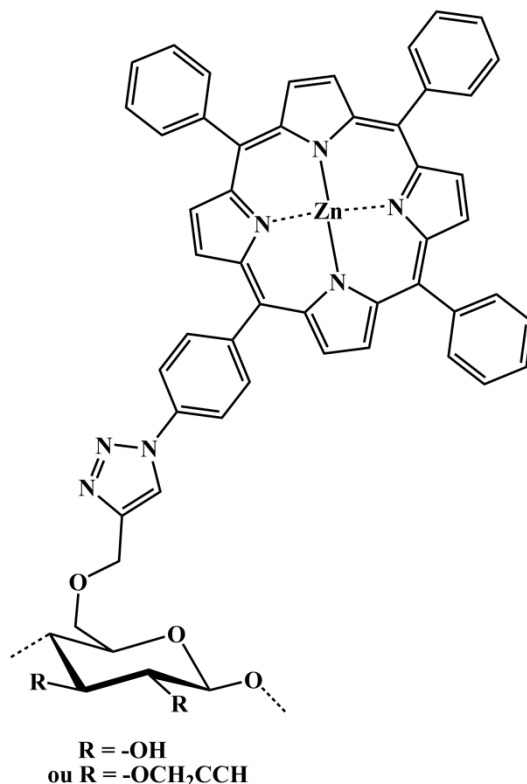
Dans un ballon de 100 mL, 200 mg (0,305 mmol) de TPP-N₃ sont dissous dans 49 mL de tétrahydrofurane auxquels 280 mg d'acétate de zinc sont ajoutés. Après 2 heures de réaction à reflux sous agitation magnétique et à l'abri de la lumière, le THF est évaporé. Le produit est ensuite repris dans 40 mL de CHCl₃, puis lavé à l'eau distillé (2 × 36 mL). Après évaporation de la phase organique, le produit est obtenu sous l'aspect d'un solide violet avec un rendement de 86 %. Le produit n'est pas purifié, il sera utilisé sous sa forme brute lors de sa fixation sur la pâte.

Masse : 189 mg ; Rendement : 86 %

R_f = 0,7 (CHCl₃/éther de pétrole ; 8/2 ; V/V)

UV-Visible (CHCl₃), λ_{max} en nm (ε.10⁻³) : 425 (460), 555 (16), 596 (6).

2.4.5. Greffage de la 5-(4-azidophényl)-10,15,20-triphénylporphyrine sur les fibres propargylées



Dans un ballon de 50 mL, à 500 mg de fibres propargylées dans une solution aqueuse de NaCl (D.S. 0,36, 0,1 mmol) sont ajoutés successivement 25 mg (0,1 mmol) de CuSO₄·5H₂O, puis 40 mg (0,2 mmol) d'ascorbate de sodium, chacun ayant été préalablement dissout dans 10 ml d'eau. Et enfin, 50 mg de Zn-TPP-N₃ préalablement dissout dans 5 ml de THF sont introduits. Après 24 heures à l'abri de la lumière, à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré, puis les fibres sont lavées avec de l'eau et du chloroforme jusqu'à obtention d'un filtrat incolore. Enfin les fibres violettes sont séchées, le rendement massique est de 105 %.

Masse : 526 mg ; Rendement massique : 105 %

IR (cm⁻¹) : 3438 (OH), 2119 (C≡C).

XPS (eV) : 1020,00 (Zn_{2p}, 0,150 %), 531,00 (O_{1s}, 21,570 %), 399,00 (N_{1s}, 2,460 %), 285,00 (C_{1s}, 75,410 %).

Références bibliographiques

1. Source : Desjardins, études économiques.
2. <http://www.infovisual.info>.
3. C.J. Biermann, *Handbook of pulping and paper making*, Academic Press, Chap. 2.
4. Hon D. N.-H., Shiraishi N., *Wood and cellulosic chemistry*, Marcel Dekker, Chap. 2.
5. USDA Forest Service Agricultural Handbook No. 420, 733.
6. Encyclopædia Britannica.
7. C.J. Biermann, *Handbook of pulping and paper making*, Academic Press, Chap. 3.
8. a) Payen A., *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1838**, 7, 1052. b) Payen, A., *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1838**, 7, 1125.
9. Hon D. N.-H., Shiraishi N., *Wood and cellulosic chemistry*, Marcel Dekker, Chap. 3.
10. Daneault C., *Chimie du bois et des dérivés cellulosiques*, CHM-6001, UQTR.
11. Flory P.J., *Principles of polymer chemistry*, Cornell University, New York, chap. 7, **1953**
12. Kasaai M.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 86, 2189-2193.
13. Kroon-Batenburg L.M.J., Bouma B., Kroon K., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5695-5699.
14. Klemm D., Heublein B., Fink H., Bohn A. *Ang. Chemie (Intl. Edn.)*, **2005**, 44, 3358-3393.
15. Isogai A., *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. D.N.S. Hon. ; Shiraishi N., chap. 14, *Chemical modification of cellulose*, **2000**.
16. Kwatra H.S., Caruthers J.M., Tao B.Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 2647-2651.
17. Girard A., *Ann. Chim. Phys.*, **1881**, 24, 333.
18. Dawsey T.R., McCormick C.L., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1990**, C30, 405-440.
19. Sjöholm E., Gustafsson K., Eriksson B., Brown W., Colmsjö A., *Carbohydr. Polym.*, **2000**, 41, 153-161.
20. a) Heinze T., Dicke R., Koschella A., Kull A.H., Klohr E.A., Koch W., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 627-631. b) Ass B.A.P., Frollini E., Heinze T., *Macromol. Biosci.*, **2004**, 4, 1008-1013.
21. Isogai A., Atalla R.H., *Cellulose*, **1998**, 5, 309-319.
22. a) Cai J., Zhang L., *Macromol. Biosci.*, **2005**, 5, 539-548. b) Zhou J., Qin Y., Liu S., Zhang L., *Macromol. Biosci.*, **2006**, 6, 84-89. c) Ke H., Zhou J., Zhang L., *Polymer Bulletin*, **2006**, 56, 349-357. d) Cai J., Zhang L., Chang C., Cheng G., Chen X., Chu B., *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 1572-1579. e) Song Y., Sun Y., Zhang X., Zhou J., Zhang L., *Biomacromolecules*, **2008**, 9, 2259-2264. f) Liu S., Zhang L., *Cellulose*, **2009**, 16, 189-198.
23. Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4974-4975.
24. a) Barthel S., Heinze T., *Green Chem.*, **2006**, 8, 301-306. b) Cao Y., Wu J., Meng T., Zhang J., He J., Li H., Zhang Y., *Carbohydr. Polym.*, **2007**, 69, 665-672. c) Turner M.B., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D., *Biomacromol.*, **2004**, 5, 1379-1384. d) Gericke M., Schaller J., Liebert T., Fardim P., Meister F., Heinze T., *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 89, 526-536.
25. Chang C., Zhang L., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 84, 40-53.

26. Bao Y., Ma J., Li N., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *84*, 76-82.
27. Lawal O.S., Yoshimura M., Fukae R., Nishinari K., *Colloid Polym. Sci.*, **2011**, *289*, 1261-1272.
28. Chang C., Han K., Zhang L., *Polym. Adv. Technol.*, **2011**, *22*, 1329-1334.
29. Salama A., Vendittia R.A., Pawlaka J.J., El-Tahlawy K., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *84*, 1221-1229.
30. Reddy N., Yang Y., *Food Chem.*, **2010**, *118*, 702-711.
31. Maroda M., Bodnár M., Berkó S., Bakó J., Erős G., Csányi E., Szabó-Révész P., Hartmann J.F., Kemény L., Borbély J., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *83*, 1322-1329.
32. Tejado A., Antal M., Liu X., van de Ven T.G.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, *50*, 5907-5913.
33. Huisgen R., *1,3-Dipolar Cycloadditional Chemistry*, Wiley, **1984**.
34. a) Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Boëns B., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R., *Polymers*, **2011**, *3*, 1607-1651. b) Faugeras P.-A., Elchinger P.-H., Boëns B., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R., *Euro. J. Org. Chem.*, **2012**, *22*, 4087-4105.
35. Hafrén J., Zou W., Córdova A., *Macromol. Rapid Comm.*, **2006**, *27*, 1362-1366.
36. a) Filpponen I., Argyropoulos D.S., *Biomacromolecules*, **2010**, *11*, 1060-1066. b) Koschella A., Hartlieb M., Heinze T., *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *86*, 154-161.
37. Fenn D., Pohl M., Heinze T., *React. Funct. Polym.*, **2009**, *69*, 347-352.
38. Tankam P.F., Müller R., Mischnick P., Hopf H., *Carbohydr. Res.*, **2007**, *342*, 2049-2060.
39. Young R.A., Sarkanen K.V., Johnson P.G., Allan G.G., *Carbohydr. Res.*, **1972**, *21*, 111-122.
40. Faugeras P.-A., Elchinger P.-H., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., *Green Chem.*, **2012**, *14*, 598-600.
41. Liu C., Baumann H., *Carbohydr. Res.*, **2005**, *340*, 2229-2235.
42. (a) McCormick C.L., Callais P.A., *Polymer*, **1987**, *28*, 2317-2323. (b) Dawsey T.R., Newman J.K., McCormick C.L., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1989**, *30*, 191-192 (c) Heinze T., Rahn K., Jaspers M., Berghmans H., *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 4207-4224.
43. Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Montplaisir D., Brouillette F., Zerrouki R., *Green Chem.*, **2012**, *14*, 3126-3131.
44. Lucas R., Zerrouki R., Granet R., Krausz P., Champavier, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 5467-5471.
45. Faugeras P.-A., Brouillette F., Zerrouki R., *Carbohydr. Res.*, **2012**, *356*, 247-251.
46. (a) Salton M.R.J., *J. Gen. Physiol.*, **1968**, *52*, 227S-252S. (b) Hugo W.B., Frier M., *Appl. Microbiol.*, **1969**, *17*, 118-127. (c) Tomlison E., Brown M.R., Davis S.S., *J. Med. Chem.*, **1977**, *20*, 1277-1282. (d) Denyer S.P., *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **1995**, *36*, 227-245. (e) Mc Donnell G., Russel A.D., *Clin. Microbiol. Rev.*, **1999**, *12*, 147-179.
47. (a) Abel T., Iolani J.L., Engel R., Filshtinskaya M., Melkonian A., Melkonian K., *Carbohydr. Res.*, **2002**, *337*, 2495-2499. (b) Hou A., Zhou M., Wang X., *Carbohydr. Polym.*, **2009**, *75*, 328-332. (c) Bakhshi H., Yeganeh H., Mehdipour-Ataei S., Shokrgozar M.A., Yari A.,

- Saeedi-Eslami S.N., *Materials Science and Engineering C*, **2012**, Article in Press. (d) Bu G., Wang C., Fu S., Tian A., *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 125, 1674-1680. (e) Imazato S., Chen J.-H., Ma S., Izutani N., Li F., *Japanese Dental Science Review*, **2012**, 48, 115-125.
48. (a) Bragg P.D., Rainnie D.J., *Can. J. Microbiol.*, **1974**, 228, 883-889. (b) Schreurs W.J., Rosenberg H., *J. Bacteriol.*, **1982**, 152, 7-13. (c) Semeykina A.L., Skulachev V.P., *FEBS Lett.*, **1990**, 269, 69-72. (d) Ghandour W., Hubbard J.A., Deistung J., Hughes M.N., Poole R.K., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **1994**, 28, 559-565. (e) Feng Q.L., Wu J.L., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.O., *J. Biomed. Mater. Res.*, **2000**, 52, 662-668. (f) Dibrov P., Dzioba J., Gosink K.K., Hase C.C., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2002**, 46, 2668-2670. (g) Bard A.J., Holt K.B., *Biochemistry*, **2005**, 44, 13214-13223. (g) Jung W.K., Koo H.C., Kim K.W., Shin S., Kim S.H., Park Y.H., *Appl. Environ. Microbiol.*, **2008**, 74, 2171-2178.
49. Varner K.E., El-Badawy A., Feldhake D., Venkatapathy R., *State-of-the-science review: everything nanosilver and more*. Washington, DC, US: U.S. Environmental Protection Agency; **2010**.
50. (a) Skirtach A.G., Oz J.A., Kreft O., Hler K., Piera Alberola A., Hwald H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, 45, 4612-4617. (b) Tai S.P., Wu Y., Shieh B.D., Chen L.J., Lin K.J., Yu C.H., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 4520-4523. (c) Bayston R., Ashraf W., Fisher L.J., *Hosp. Infect.*, **2007**, 65, 39-42. (d) Galiano K., Pleifer C., Engelhardt K., Brossner G., Lackner P., Huck C., *Neurol. Res.*, **2007**, 30, 285-287. (e) Elechiguerra J.L., Burt J.L., Morones J.R., Camacho-Bragado A., Gao X., Lara H.H., *Nanobiotechnol.*, **2005**, 29, 6. (f) Sun R.W., Chen R., Chung N.P., Ho C.M., Lin C.L., Che C., *M. Chem. Commun.*, **2005**, 28, 5059-5061. (g) Shin S.H., Ye M.K., Kim H.S., Kang H.S., *Int. Immunopharmacol.*, **2007**, 7, 1813-1818. (h) Cohen M.S., Stern J.M., Vanni A.J., Kelley R.S., Baumgart E., Field D., *Surg. Infect. (Larchmt)*, **2007**, 8, 397-403. (i) Sibbald R.G., Contreras-Ruiz J., Coutts P., Fierheller M., Rothman A., Woo K., *Adv. Skin Wound Care*, **2007**, 20, 549-558. (j) Alt V., Bechert T., Steinrücke P., Wagener M., Seidel P., Dingeldein E., *Biomaterials*, **2004**, 25, 4383-4391.
51. (a) Antelman M.S., United States, Patent no 6,228,491, **2001**. (b) Daoud W., Xin J.H., Zhang Y-H., *Surf. Sci.*, **2005**, 599, 69-75. (c) Yadav A., Prasad V., Kathe A.A., Raj S., Yadav D., Sundaramoorthy C., Vigneshwaran N., *Bull. Mater. Sci.*, **2006**, 29, 641-645. (d) Charbonneau T., Rochat S., United States, Patent no 20060208390, **2006**. (e) Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Wehrschetz-Sigl E., Hasman A., Guebitz G.M., Gedanken A., *Appl. Mat. Inter.*, **2009**, 2, 361-366. (f) Drogat N., Granet R., Sol V., Memmi A., Saad N., Klein Koerkamp C., Bressollier P., Krausz P., *J. Nanopart. Res.*, **2011**, 4, 1557-1562.
52. Sol V., Branland P., Chaleix V., Granet R., Guilloton M., Lamarche F., Verneuil B., Krausz P., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, 14, 4207.
53. (a) Devanathan S., Dahl T.A., Midden W.R., Neckers D.C., *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **1990**, 87, 2980-2984. (b) Wilson M., *Int. Dent. J.*, **1994**, 44, 181-189. (c) Wainwright M., Phoenix D.A., Marland J., Wareing D.R.A., Bolton F.J., *FEMS Immunol. Med. Mic.*, **1997**, 19, 75-80.

54. (a) Malik Z., Gozhansky S., Nitzan Y., *Microbiol. Lett.*, **1982**, *21*, 103-112. (b) Nitzan Y., Gozhansky S., Malik Z., *Curr. Microbiol.*, **1983**, *8*, 279-284. (c) Bertoloni G., Dall'Acqua M., Vazzoler M., Salvato B., Jori G., *Porphyryns in Tumor Phototherapy*, Plenum, New York, **1983**, 177-183.
55. Venezio F.R., Di Vincenzo C., Sherman R., Reichman R., Origitano T.C., Thompson K., Reichman O.H., *J. Infect. Dis.*, **1985**, *151*, 166-169.
56. (a) Boye E., Moan J., *Photochem. Photobiol.*, **1980**, *31*, 223-228. (b) Ehrenberg B., Malik Z., Nitzan M., *Photochem. Photobiol.*, **1985**, *41*, 429-435.
57. Gross E., Malik Z., Ehrenberg B., *J. Membr. Biol.*, **1987**, *97*, 215-221.
58. Malik Z., Hanania J., Nitzan Y., *J. Photochem. Photobiol., B: Biol.*, **1990**, *5*, 281-293.
59. Nitzan Y., Gutterman M., Malik Z., Ehrenberg B., *Photochem. Photobiol.*, **1992**, *55*, 89.
60. (a) Merchat M., Bertolini G., Jori G., *J. Photochem. Photobiol. B.*, **1996**, *32*, 153-157. (b) Merchat M., Spikes J.D., Bertolini G., Jori G. *J. Photochem. Photobiol. B.*, **1996**, *35*, 149-157.
61. a) Bertolini G., Salvato B., Dall'Acqua M., Vazzoler M., Jori G., *Photochem. Photobiol.*, **1984**, *39*, 811-816. b) Malik Z., Ladan H., Nitzan Y., *Curr. Microbiol.*, **1988**, *16*, 321-328.
62. Bezman S.A., Burtis P.A., Izod T.P.J., Thayer M.A., *Photochem. Photobiol.*, **1978**, *28*, 325-329.
63. a) Kautsky H., de Bruijn H., *Naturwiss.*, **1931**, *19*, 1043. b) Kautsky H., de Bruijn H., Neuwirth R., Baumeister W., *Berichte*, **1933**, *66*, 1588-1600. c) Kautsky H., *Trans. Faraday Soc.*, **1939**, *35*, 216-219.
64. Midden W.R., Wang S.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4129-4135.
65. Dahl T.A., Midden W.R., Hartman P.E., *Photochem. Photobiol.*, **1987**, *46*, 345-352.
66. Bonnett R., Buckley D.G., Galia A.B.B., Burrow T., Saville B., *PDT sensitizers: a new approach to clinical applications in Biologic Effects of Light 1993*, Jung E.G., Holick M.F. (Eds.), de Gruyter, Berlin, **1994**, 303-311.
67. Bozja J., Sherrill J., Michielsen S., Stojiljkovic I., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2003**, *41*, 2297-2303.
68. (a) Krouit M., Granet R., Branland P., Verneuil B., Krausz P., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 1651-1655. (b) Krouit M., Granet R., Krausz P., *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, *16*, 10091-10097. (c) Krouit M., Granet R., Krausz P., *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 1250-1259.
69. Mbakidi J.P., Herke K., Alvès S., Chaleix V., Granet R., Krausz P., Leroy-Lhez S., Ouk T.-S., Sol V., *Carbohydr. Polym.*, **2013**, *2*, 333-338.
70. Dixon H.B.F., Cornish-Bowden A., Liebecq C., Loening K.L., Moss G.P., Reedijk J., Velick S.F., Venetianer P., Vliegthart J.F.G., *Pure Appl. Chem.*, **1987**, *59*, 779-832.
71. (a) Gouterman M., *J. Mol. Spectrosc.*, **1961**, *6*, 138-163. (b) Smith K.M., *Porphyryns and Metalloporphyryns*, **1975**, 910, Elsevier Amsterdam.
72. Craig J.M., *The Porphyryns Handbook*, vol. 5, Ed. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., **1999**.
73. (a) Rothemund P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, *61*, 2912-2915. (b) Rothemund P.J., Menotti A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 267-270.

74. Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L., *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 476.
75. Lindsey J.S., Hsu H.C., Schreiman I.C., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 4969-4970.
76. (a) Lucas R., Vergnaud J., Teste K., Zerrouki R., Sol V., Krausz P., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 5537-5539. (b) Boëns B., Faugeras P., Vergnaud J., Lucas R., Teste K., Zerrouki R., *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1994-1996.
77. RINGOT Cyril, *Élaboration de nouveaux matériaux cellulose photobactéricides*. Thèse de doctorat : chimie appliquée - chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, **2010**. Disponible sur <http://epublications.unilim.fr/theses/2010/ringot-cyril/ringot-cyril.pdf>
78. Rochford J., Galoppini G., *Langmuir*, **2008**, *24*, 5369.
79. (a) Ciolacu D., Ciolacu D., Popa V., *Cellulose Chem. Technol.*, **2011**, *45*, 13-21. (b) Chauhan Y., Sapkal R.S., Sapkal V.S., Zamre G.S., *Int. J. Chem. Sci.*, **2009**, *7*, 681-688. (c) Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A.B., Stahl K., *Cellulose*, **2005**, *12*, 563-576.
80. (a) Medhioub H., Zerrouki C., Fourati N., Smaoui H., Guermazi H., Bonnet J.J., *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 043509. (b) Zerrouki C., Chassevent M., Fourati N., Tollens E., Bonnet J.J., *J. Phys. IV*, **2004**, *118*, 149-155.
81. Forming handsheet for physical tests of pulp, T-205 sp 02.

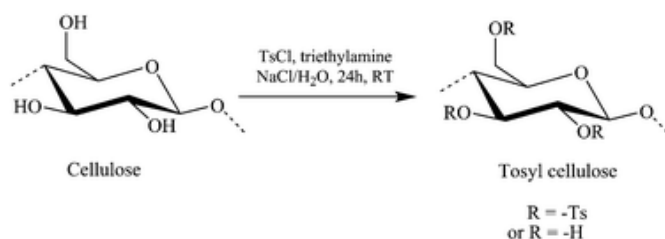
Annexe - Publications scientifiques

Le travail présenté dans cette thèse a donné lieu à 5 publications scientifiques :

Tosylcellulose synthesis in aqueous medium

Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Zerrouki C., Montplaisir D., Brouillette F., Zerrouki R.
Green Chem., **2012**, *14*, 3126-3131.

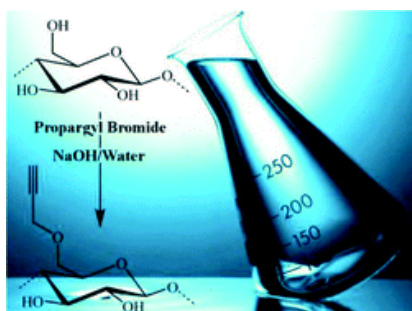
p-Toluenesulfonyl cellulose was prepared by reacting cellulose in aqueous medium, instead of *via* traditional routes, which involve the use of DMAc/LiCl, or more recently, ionic liquids. The influence of several parameters on the reaction efficiency has been studied; amount of tosylchloride, presence of triethylamine, reaction time and use of sodium hydroxide or sodium chloride. The resulting *p*-toluenesulfonyl cellulose samples were characterized by means of FTIR and NMR spectroscopy. The effects of solvent on the crystalline change during tosylation were investigated by X-ray diffraction (XRD). The degree of substitution (DS) was determined by ¹H NMR and confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Tosylcelluloses with DS from 0.1 to 1.7 have been prepared.



Advances in cellulose chemistry - Microwave-assisted synthesis of propargylcellulose in aqueous medium

Faugeras P.-A., Elchinger P.-H., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R.
Green Chem., **2012**, *14*, 598-600.

A fast and simple reaction activated by microwave irradiation permits the “green synthesis” of propargylcellulose in an aqueous alkaline medium. The influence of several reaction parameters such as amount of propargyl bromide, reaction time or microwave activation on the reaction efficiency are reported herein. The propargylcellulose samples obtained, with degrees of substitution (DS) from 0.35 to 1.88, were characterised by means of FTIR and NMR spectroscopy.

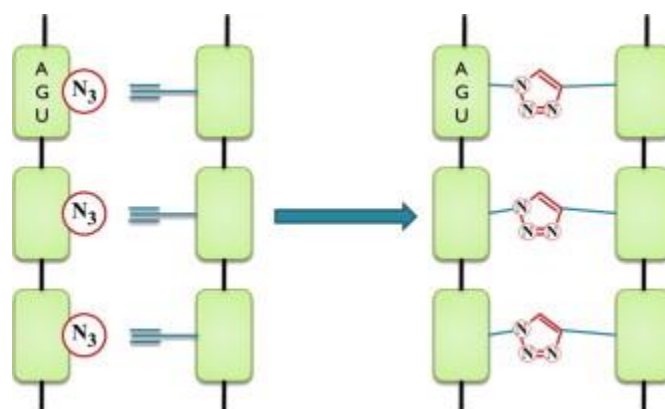


Crosslinked cellulose developed by CuAAC, a route to new materials

Faugeras P.-A., Brouillette F., Zerrouki R.

Carbohydr. Res., **2012**, 356, 247-251.

This work deals with a novel and simple approach of cellulose reticulation using the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition, also known as a 'click chemistry' reaction, catalysed by copper and developed by Sharpless. This reaction is carried out by the addition of a terminal alkyne and an azide to form a triazole ring connecting the two polysaccharide chains. The addition of two different functions will allow us to control the crosslinking reaction, to avoid intra-chain reactions and thus to promote the creation of an enhanced three-dimensional network. Azidodeoxycellulose was obtained with a DS of 1.5 from tosyl cellulose. The propargylation reaction in aqueous media leading to propargylcellulose with a DS of 1.3. CuAAC reaction was performed between azidodeoxycellulose and propargylcellulose in a DMSO/H₂O system using CuSO₄·5H₂O/sodium ascorbate as catalytic system. The modified cellulose products were analysed by infrared, NMR and X-ray photoelectron spectroscopies and resulting material was analysed using scanning electron microscopy (SEM).



Polysaccharides: The "click" chemistry impact

Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Boëns B., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R.

Polymers, **2011**, 3, 1607-1651.

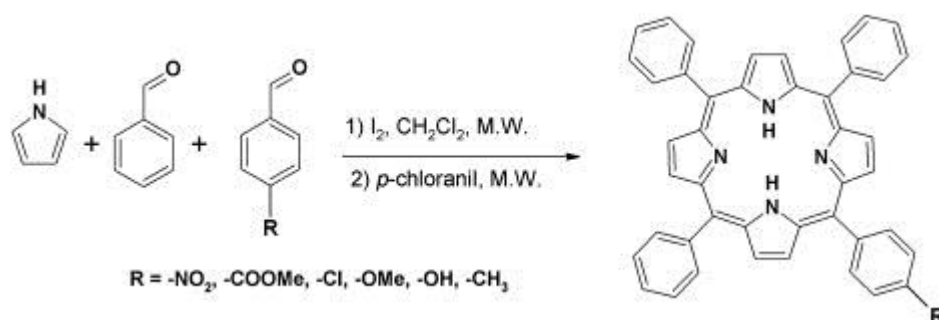
Polysaccharides are complex but essential compounds utilized in many areas such as biomaterials, drug delivery, cosmetics, food chemistry or renewable energy. Modifications and functionalizations of such polymers are often necessary to achieve molecular structures of interest. In this area, the emergence of the "click" chemistry concept, and particularly the copper-catalyzed version of the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition reaction between terminal acetylenes and azides, had an impact on the polysaccharides chemistry. The present review summarizes the contribution of "click" chemistry in the world of polysaccharides.

Iodine-catalyzed one-pot synthesis of unsymmetrical meso-substituted porphyrins

Boëns B., Faugeras P., Vergnaud J., Lucas R., Teste K., Zerrouki R.

Tetrahedron, **2010**, *66*, 1994-1996

The wide range use of 5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin is well established, but its synthesis requires two steps and is not very practical. This article describes an iodine-catalyzed one-pot synthesis of this unsymmetrical porphyrin that uses commercial reagents and reactants as such, without prior distillation. Unsymmetrical mono functionalized porphyrins with various functional groups have also been obtained to validate this method. The influence of electronic effects of functional groups (donor or acceptor) has also been studied.



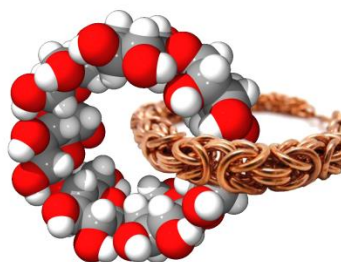
Autres travaux ayant donné lieu à 4 publications scientifiques :

When cyclodextrins meet click chemistry

Faugeras P.-A., Boëns B., Elchinger P.-H., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., Lucas R.

European Journal of Organic Chemistry, **2012**, *22*, 4087-4105

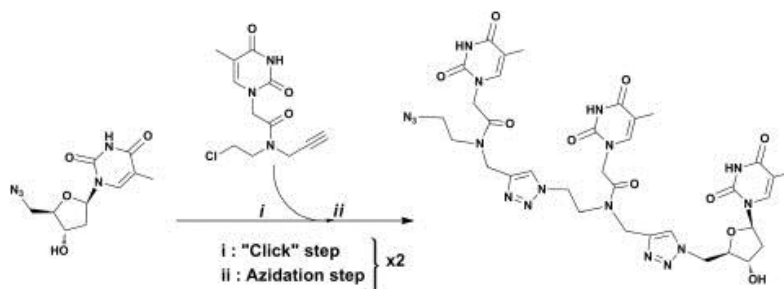
Cyclodextrins are important building blocks in organic chemistry. This review deals with the role of click chemistry in this family of cyclic oligosaccharides, focusing on the different areas of chemistry, including chromatography, biological applications, the elaboration of superstructures, and metal detection, that benefit from this reaction. In this paper, attention is given to organic modifications by using functionalizations such as azidation and propargylation, and to click chemistry grafting onto the two faces of cyclodextrins. Research papers where cyclodextrins are not directly involved in a click chemistry reaction are not considered.



Design of a new oligotriazole peptide nucleic acid analogue (*oT*-PNA)

Vergnaud J., Faugeras P.-A., Chaleix V., Champavier Y., Zerrouki R.
Tetrahedron Letters, **2011**, 46, 6185-6189

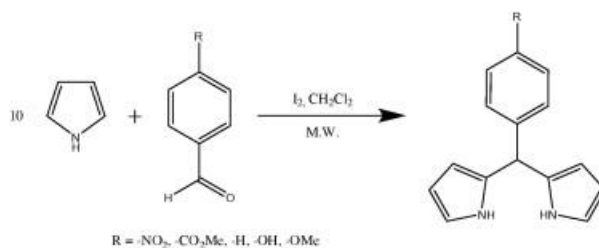
We describe in this Letter the synthesis of an original thymine azido-heterotrimer generated by Click Chemistry. This trimer has been obtained from an azido-thymidine and a new chloroethyl-propargylated PNA monomer analogue, after two azidation/click-reaction cycles. Conformational preferences of a rotameric intermediate have also been studied.



Synthesis of meso-substituted dipyrromethanes using iodine-catalysis

Faugeras P.-A., Boëns B., Elchinger P.-H., Vergnaud J., Teste K., Zerrouki R.
Tetrahedron Letters, **2010**, 35, 4630-4632

This Letter presents a non-conventional synthesis of meso-substituted dipyrromethanes, using molecular iodine as the catalyst. Various aromatic dipyrromethanes were obtained in good yields after a preliminary study using nitrobenzaldehyde. The reactants and reagents were used as such, without prior distillation.



Pyrimidine-Purine and Pyrimidine Heterodinucleosides Synthesis Containing a Triazole Linkage

Lucas R., Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Zerrouki R.
Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, **2010**, 3, 168-177

This article describes a synthetic route to generate two purine-pyrimidine and pyrimidine heterodinucleosides. Both microwave activated regioselective alkylation using hydride and copper-catalyzed-azide-alkyne-cycloaddition (CuAAC) were used in order to perform the synthesis.

Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la modification chimique des fibres de pâte à papier, essentiellement constituées de cellulose, dans le but de développer de nouvelles voies de valorisation. Dans une première partie, nous avons travaillé à la mise au point de la réticulation des fibres papetières en utilisant la réaction de cycloaddition 1-3 dipolaire de Huisgen afin de former un cycle triazole reliant deux chaînes de cellulose sans possibilité de réaction intramoléculaire. Durant ces travaux, nous avons mis au point, pour la première fois, les réactions de propargylation et de tosylation de fibres celluloses, en milieu aqueux. Les fibres modifiées ont été analysées par XPS, DRX, MEB et elles ont subi une série de tests visant à évaluer leurs propriétés physiques et l'effet des modifications. Ces tests ont permis d'une part de confirmer la réticulation des fibres et d'autre part de mettre en avant des résultats intéressants obtenus dans le cas des feuilles contenant des fibres propargylées. La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'élaboration de papiers aux propriétés photobactéricides en greffant des porphyrines sur des fibres lignocellulosiques par cycloaddition 1-3 dipolaire de Huisgen. Nous avons tout d'abord procédé à la préparation du photosensibilisateur avant de réaliser le couplage avec les fibres celluloses. Les fibres fonctionnalisées par les porphyrines ont ensuite été intégrées à des feuilles de papier pour une étude ultérieure de leur effet bactéricide et photobactéricide.

Valorisation of lignocellulosic fibres of paper pulp

In this work, we are interested in the chemical modification of pulp fibres, mainly composed of cellulose, in order to develop new ways of valorisation. In a first part, we worked on the development of the cross-linking of the papermaking fibres using the 1-3 dipolar cycloaddition reaction of Huisgen to form a triazole ring between two cellulose chains without any intramolecular reaction. For this work, we have developed, for the first time, the reactions of propargylation and tosylation of cellulose fibres in aqueous medium. The modified fibres were analysed by XPS, XRD and SEM, and underwent a series of tests to assess their physical properties and the effect of changes. These tests confirm on the one hand the crosslinking of the fibres on the other hand highlight some interesting results obtained in the case of the sheets containing propargylated fibres. The second part of this work is devoted to the development of paper with photobactericidal properties by grafting porphyrins onto lignocellulosic fibres using the 1-3 dipolar cycloaddition reaction of Huisgen. We first carried out the preparation of the photosensitizer before performing the coupling with the cellulose fibres. Porphyrins functionalized fibres were then embedded in sheets of paper for further study of their bactericidal and photobactericidal effects.