

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES ET SANTE
THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Loïc PICHAVANT

En vue d'obtenir le grade de

Docteur en chimie

DESIGN, SYNTHÈSE ET REACTIVITE DE MONOMERES
ISSUS DE RESSOURCES RENOUVELABLES
POUR LA POLYMERISATION RADICALAIRE

Soutenue le 14 décembre 2009

Devant le jury :

M. Yves QUENEAU , Directeur de recherche, CNRS, INSA de Lyon	Rapporteur
M. Jean Jacques ROBIN , Professeur, Université de Montpellier II	Rapporteur
M Christian ROLANDO , Directeur de recherche, CNRS, Université de Lille I	
M. Janos SAPI , Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne	
M. Patrice DOLE , Chargé de recherche, INRA de Reims	Membre invité
Mlle Céline GUILLERMAIN , Maître de conférences, Université de Reims Champagne Ardenne	
M. Xavier COQUERET , Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne	

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES ET SANTE
THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Loïc PICHAVANT

En vue d'obtenir le grade de

Docteur en chimie

DESIGN, SYNTHÈSE ET REACTIVITE DE MONOMERES
ISSUS DE RESSOURCES RENOUVELABLES
POUR LA POLYMERISATION RADICALAIRE

Soutenue le 14 décembre 2009

Devant le jury :

M. Yves QUENEAU , Directeur de recherche, CNRS, INSA de Lyon	Rapporteur
M. Jean Jacques ROBIN , Professeur, Université de Montpellier II	Rapporteur
M Christian ROLANDO , Directeur de recherche, CNRS, Université de Lille I	
M. Janos SAPI , Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne	
M. Patrice DOLE , Chargé de recherche, INRA de Reims	Membre invité
Melle. Céline GUILLERMAIN , Maître de conférences, Université de Reims Champagne Ardenne	
M. Xavier COQUERET , Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne	

Ce mémoire est le résultat d'un travail effectué au sein de l'équipe Polymères Fonctionnels et Réseaux (PFR) de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR CNRS 6229), sous la direction du Professeur Xavier Coqueret.

En premier lieu, je voudrais le remercier pour avoir su me donner, quand il le fallait, les clés nécessaires pour conduire ce travail à son terme. Je tiens à lui exprimer également ma gratitude pour la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordées dans la réalisation de cette thèse. Je tiens également à remercier le Docteur Céline Guillermain pour son aide au quotidien tout au long de ce projet.

Je remercie particulièrement le Docteur Yves Queneau et le Professeur Jean-Jaques Robin d'avoir accepté d'examiner mon travail en qualité de rapporteurs.

J'adresse également mes remerciements au Professeur Janos Sapi et aux Docteurs Christian Rolando et Patrice Dole de me faire l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également aux personnes ayant permis le bon déroulement de cette thèse et en particulier le service technique de l'ICMR, Aurélien Lebrun, Dominique Harakat, Sylvie Lanthony pour les différentes analyses et Jacqueline Keller pour son aide au quotidien.

Je tiens à exprimer ma gratitude au CNRS et à la région Champagne-Ardenne pour le financement de ce projet.

Enfin je remercie tout les membres du laboratoire pour la bonne ambiance qui a régné lors de ces trois années passées en leur compagnie.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 : Positionnement du sujet	5
1 Valorisation non alimentaire des agro-ressources	7
1.1 Utilisation de la biomasse	7
1.1.1 Origine et types de biomasses	7
1.1.2 Utilisation de la biomasse comme source d'énergie renouvelable	8
1.1.3 Utilisation de la biomasse comme source de matière première	9
1.2 Matériaux d'origine renouvelable	15
1.2.1 Biopolymères	16
1.2.2 Polymérisation de biomonomères	18
2 Polymérisation de monomères issus de ressources renouvelables	20
2.1 Voies possibles de polymérisation	21
2.1.1 Polycondensation	21
2.1.2 Polymérisation radicalaire	22
2.2 Modification de molécules issues de ressources renouvelables	22
2.2.1 Elimination	23
2.2.2 Dérivés acrylés ou méthacrylés de monosaccharides.	24
2.2.3 Alkylation de monosaccharides	25
2.2.4 Vinylation de monosaccharides	26
2.3 Réactivité d'éther de vinyle et d'éther d'allyle	29
2.3.1 Homopolymérisation d'éthers insaturés	29
2.3.2 Copolymérisation de type donneur-accepteur	32
3 Conclusion du chapitre	38
Chapitre 2 : Etude de la réactivité de monomères modèles... ..	45
1 Choix des monomères	47
1.1 Principes généraux	47
1.1.1 Aspect fondamental	47
1.1.2 Aspects expérimentaux	49
1.2 Monomères vinylés	50
1.2.1 Synthèse d'éthers de vinyle	50
1.2.2 Synthèse du 5-O-vinyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranose	51
1.2.3 Synthèse du vinyl-2,3,5-tri-O-méthyl-D-ribofuranoside	52
1.2.4 Bilan des monomères modèles éther de vinyle	53
1.3 Monomères allylés	54
1.3.1 Alkylation d'alcools simples	54
1.3.2 Dérivés allylés de pentoses	55
1.3.3 Bilan sur les monomères modèles éther d'allyle	58
1.4 Photopolymérisation	59
2 Copolymérisation de type donneur-accepteur d'éthers de vinyle	61
2.1 Suivi de la cinétique de copolymérisation	61
2.2 Influence de la nature de l'éther de vinyle	65
2.3 Influence de la nature du monomère accepteur	70
2.4 Bilan	74
3 Copolymérisation de type donneur-accepteur d'éthers d'allyle	75

3.1	Suivi cinétique des copolymérisations	75
3.2	Influence de la teneur en photo-amorceur	78
3.3	Influence de la nature de l'éther d'allyle	83
3.4	Influence de la proportion donneur/accepteur	85
3.5	Influence du monomère accepteur	86
3.6	Bilan	88
4	Conclusion du chapitre	88
Chapitre 3 : Etude de la microstructure des copolymères synthétisés et mécanisme de copolymérisation		95
1	Copolymères synthétisés en solution	98
1.1	Synthèse des copolymères	98
1.1.1	Influence du temps d'irradiation	100
1.1.2	Influence de la concentration en photo-amorceur	106
2	Microstructure des copolymères synthétisés en solution	110
2.1	Analyse en spectroscopie de RMN	112
2.1.1	Copolymères vinylés	113
2.1.2	Copolymères allylés	118
2.1.3	Bilan sur l'étude RMN des copolymères	123
2.2	Analyse en spectrométrie de masse	127
2.2.1	Copolymères vinylés	128
2.2.2	Bilan sur les copolymères vinylés	134
2.2.3	Copolymères allylés	136
2.2.4	Bilan sur les copolymères allylés	141
3	Microstructure des copolymères synthétisés en masse	145
3.1	Analyses des homopolymères	145
3.1.1	Polymère issu de AHE	147
3.1.2	Polymère issu de AIG	148
3.1.3	Polymère issu du DEF	151
3.2	Analyses des copolymères	157
3.2.1	Copolymère DEF-AHE	158
3.2.2	Copolymère DEF-AIG	162
3.2.3	Copolymère DEF-HVE	164
3.2.4	Copolymère DEF-VIG	166
3.3	Bilan sur les copolymérisations en masse	167
4	Conclusion du chapitre	168
Chapitre 4 : Etude de monomères polyfonctionnels		175
1	Principe de la photo-polymérisation réticulante	177
1.1	Principes généraux	178
1.2	Formulations photo-polymérisables par voie radicalaire	179
1.3	Photo-polymérisation réticulante de systèmes donneur-accepteur	180
2	Réactivité de monomères polyfonctionnels issus de monosaccharides ..	182
2.1	Synthèse de monomères polyfonctionnels	183
2.1.1	Monomères mixtes (FAIR ; MAIR)	183
2.1.2	Monomère tétrafonctionnel (TAX)	184
2.2	Etude cinétique de la réticulation de monomères issus de monosaccharides ...	185
2.2.1	Etude des monomères mixtes en spectroscopie UV/visible	185
2.2.2	Réactivité des monomères mixtes	188
2.2.3	Etude du TAX en spectroscopie UV/visible	193

2.2.4	Réactivité du TAX	195
2.3	Bilan sur la réactivité des monomères polyfonctionnels.....	197
3	Caractérisation de réseaux	198
3.1	Matériaux obtenus par réticulation du FAIR.....	199
3.2	Matériaux obtenus par réticulation du TAX.....	204
4	Conclusion du chapitre	208
Chapitre 5 : Méthodes expérimentales.....		213
1	Synthèse des monomères	215
1.1	Allyl-hexyl-éther (AHE)	215
1.2	Allyl-isopropylidène-glycérol (AIG)	216
1.3	Ether d'allyle du carbonate de glycérol (ACG)	217
1.4	Allyl-D-ribofuranoside (AR)	219
1.5	Allyl-2,3- <i>O</i> -isopropylidène-D-ribofuranoside (AIR)	220
1.6	Méthyl-D-ribofuranoside (MR)	221
1.7	Méthyl-2,3,5-tri- <i>O</i> -méthyl-D-ribofuranoside (tMR)	222
1.8	2,3,5-tri- <i>O</i> -méthyl-D-ribofuranose (TMR).....	223
1.9	Allyl-2,3,5-tri- <i>O</i> -méthyl-D-ribofuranoside (ATMR)	224
1.10	Allyl-5- <i>O</i> -éthylfumaroyl-2,3- <i>O</i> -isopropylidène-D-ribofuranoside (FAIR)	225
1.11	Allyl-5- <i>O</i> -éthylmaleoyl-2,3- <i>O</i> -isopropylidène-D-ribofuranoside (MAIR).....	227
1.12	Allyl-2,3,5-tri- <i>O</i> -allyl-D-xylopyranoside (TAX)	229
1.13	Vinyl-hexyl-éther (HVE)	230
1.14	Vinyl-isopropylidène-glycerol (VIG)	232
1.15	2,3- <i>O</i> -isopropylidène-D-ribofuranose (IR).....	233
1.16	5- <i>O</i> -vinyl-2,3- <i>O</i> -isopropylidène-D-ribofuranose (VIR).....	234
1.17	Vinyl-2,3,5-tri- <i>O</i> -méthyl-D-ribofuranoside (VTMR)	236
2	Sources d'irradiation.....	237
2.1	Irradiation UV	237
2.2	Irradiation visible	238
3	Méthodes d'analyse.....	238
3.1	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	238
3.2	Spectrométrie de masse	239
3.3	Spectroscopie UV-visible.....	239
3.4	Spectroscopie infrarouge.....	239
3.4.1	Caractérisation de molécules organiques	240
3.4.2	Suivis cinétiques de polymérisation.....	240
3.4.3	Mesures de conversion des réseaux	241
3.5	Analyse élémentaire	241
3.6	Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	241
3.7	Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GCMS).....	242
3.8	Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	242
Conclusion générale.....		243
Bibliographie		249
Abréviations et symboles.....		259

Introduction

La période entre deux guerres a vu le pétrole se substituer au charbon pour jouer un rôle central dans le secteur énergétique de même qu'il est devenu une source de matière première pour l'industrie chimique. Sa production est estimée à $3,8 \cdot 10^9$ tonnes en 2005 et certaines prévisions annoncent une baisse de cette production d'ici 2010 à 2030.¹ Néanmoins, il a été montré que les ressources pétrolières encore disponibles ne représentent que quelques décennies de consommation à l'échelle mondiale et ne pourront pas accompagner la double croissance démographique et économique de notre planète. De plus, l'utilisation abondante de carbone d'origine fossile n'est pas sans poser des problèmes environnementaux tels que l'augmentation significative de la teneur en CO₂ atmosphérique, à l'origine notamment de l'effet de serre. C'est dans ce cadre que, à l'échelle mondiale, le protocole de Kyoto, visant à réduire l'émission de gaz à effet de serre, a été ouvert à ratification le 16 mars 1998, et est entré en vigueur en février 2005. A l'échelle européenne, la commission a édité en novembre 1997 un livre blanc visant à accroître l'utilisation d'énergies renouvelables d'ici 2010 pour représenter 12% de la consommation énergétique totale.²

Deux mesures sont à mettre en œuvre pour atteindre cet objectif : d'une part réserver le pétrole pour ses usages irremplaçables et d'autre part utiliser les sources renouvelables à la fois sous forme d'énergie (énergie éolienne, énergie solaire) et en terme de matière première. En conclusion du livre blanc *énergie pour l'avenir : les sources d'énergie renouvelable, Utilisations de ressources renouvelables*, la biomasse a été définie comme étant la source d'énergie renouvelable la plus importante et également un substituant possible aux matières premières d'origine fossile.³

Notre travail a consisté à répondre en partie à cette problématique en se focalisant sur un point précis qui est l'obtention de nouveaux monomères issus de ressources renouvelables pour la polymérisation radicalaire.

Dans un **premier chapitre**, nous positionnerons notre sujet de recherche de manière précise dans la problématique de substitution du pétrole par des matières premières d'origine renouvelable. Puis, nous définirons la nature des monomères ainsi que les voies de polymérisation choisies.

Dans un **second chapitre**, nous nous intéresserons à la réactivité de monomères modèles obtenus par modification de molécules issues de ressources renouvelables. Des fonctions réactives de types éthers d'allyle ou éthers de vinyle ont été choisies pour être introduites sur ces molécules et permettre leur copolymérisation avec un monomère à caractère accepteur d'électron par voie photochimique. La différence de réactivité entre les éthers d'allyle et les éthers de vinyle, ainsi que l'influence de la structure des molécules sur la réactivité des systèmes seront étudiées.

Dans un **troisième chapitre**, l'analyse de copolymères modèles sera effectuée. Les macromolécules obtenues par copolymérisation de type donneur/accepteur à la fois en solution et en masse seront étudiées en terme de microstructure. Le caractère alterné des copolymères ainsi que les extrémités de chaînes seront déterminés pour pouvoir mettre en évidence les mécanismes de polymérisation.

Dans un **quatrième chapitre**, nous nous proposons d'étudier deux monomères polyfonctionnels synthétisés à partir de monosaccharide. Dans un premier temps, la réactivité de ces molécules sera étudiée, puis les matériaux obtenus par polymérisation réticulante de ces dernières et la formation de réseaux tridimensionnels seront présentés. Enfin, les réseaux obtenus seront caractérisés.

1 - Meunier, F ; Meunier-Castelain, C, *Adieu pétrole...*, 2006, 235 pp., Dunod Paris

2 - Livre Blanc : énergie pour l'avenir : les sources d'énergie renouvelables, Commission des Communautés Européennes, Bruxelles, novembre 1997

3 - Colonna, P, *La chimie verte*, 2006, 532 pp., Lavoisier Paris

Chapitre 1 : Positionnement du sujet

Ce chapitre a pour but de positionner notre sujet de recherche dans la vision globale du remplacement progressif du pétrole par des matières premières d'origine renouvelable. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'utilisation de la biomasse en tant que source d'énergie et en tant que source de matière première notamment dans le domaine des matériaux organiques. Des macromolécules peuvent être directement extraites de cette ressource. Il est également possible d'obtenir des molécules de plus petite taille après hydrolyse. Ces molécules sont polymérisées après modification.

Dans une seconde partie, nous présenterons notre projet de recherche : nous décrirons la nature des fonctions réactives que nous avons décidée d'introduire sur des molécules d'origine renouvelable ainsi que la voie de polymérisation que nous avons choisie d'explorer.

1 Valorisation non alimentaire des agro-ressources

1.1 Utilisation de la biomasse

1.1.1 Origine et types de biomasses

On appelle biomasse toute matière provenant du vivant. Elle a la propriété d'être une source soit d'énergie soit de matière première.⁴ La quantité mondiale actuelle de biomasse est estimée à 10^{13} tonnes avec une capacité de renouvellement de 3% par an. Grâce à l'énergie solaire, l'activité biologique de la photosynthèse produit environ 300 milliards de tonnes de biomasse végétale par an. Cette biomasse végétale est divisée en trois catégories : le bois, les plantes et cultures et les algues.⁵

Le bois représente la part la plus abondante de la biomasse. La quantité annuelle de cette ressource utilisable annuellement sur la planète est estimée à 1,3 milliard de tonnes.⁶ On peut en extraire différents composés comme la cellulose, les hémicelluloses, la lignine ou encore des fibres naturelles.

Les plantes et cultures sont des sources également très importantes de biomasse et ont l'avantage d'être renouvelables en grande partie chaque année et d'avoir été optimisées par l'homme au cours des âges (sélectivité, propriétés, etc.). On retrouve dans cette catégorie de

biomasse la cellulose et l'hémicellulose, mais également les huiles végétales ou encore des principes actifs trouvant leurs applications dans les domaines pharmaceutique ou cosmétique.

La biomasse marine (algue) est également une source importante de polysaccharides. Ces polysaccharides présentent des structures moléculaires variées et possèdent des propriétés originales. La production annuelle mondiale de polysaccharides issus de la biomasse marine est de l'ordre de 25 à 30000 tonnes par an.⁷

Pour conclure, la biomasse est principalement utilisée comme source d'énergie renouvelable.

1.1.2 Utilisation de la biomasse comme source d'énergie renouvelable

L'énergie fournie par la biomasse représente à l'heure actuelle environ 10% de la consommation énergétique mondiale. Dans la plupart des cas, l'énergie est obtenue par combustion libérant du dioxyde de carbone. En prenant en compte le dioxyde de carbone nécessaire à la production de cette biomasse, le bilan carbone est considéré comme nul. Les différents procédés de production d'énergie sont représentés Figure 1.

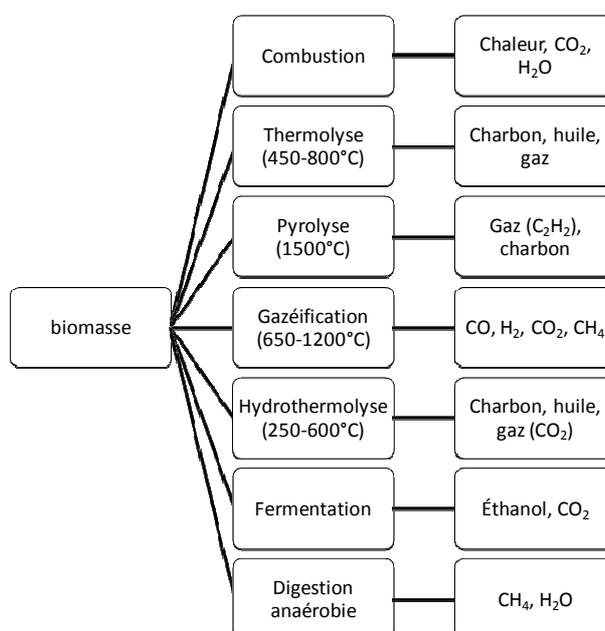


Figure 1 : Procédés de conversion de la biomasse⁸

La biomasse est également utilisée comme source d'énergie en tant que matière première pour obtenir des biocarburants. L'éthanol est obtenu par fermentation de sucres à six

carbones présents dans le blé ou la betterave. D'autres substrats peuvent être utilisés comme les lignocelluloses issues du bois (feuillus, résineux), des sous-produits de l'agriculture (paille) ou des déchets industriels (agroalimentaire, papeterie). Un traitement chimique ou enzymatique de ces produits conduit à l'obtention de monosaccharides (pentoses, hexoses).

Une autre filière possible pour l'obtention de carburant vert est l'utilisation d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) présent dans les graines de colza ou de tournesol. Le mélange d'EMVH avec du gazole permet d'obtenir un carburant vert possédant un bon bilan carbone.

La production européenne actuelle d'éthanol carburant est d'environ 3 millions d'hectolitres par an. La conversion de la biomasse en éthanol pour la production de carburant pourrait permettre de subvenir à une partie des besoins énergétiques couverts jusqu'à présent par des dérivés du pétrole.⁹

En marge de l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie, cette ressource peut également être utilisée comme matière première renouvelable pour la chimie proprement dite, comme la chimie des tensioactifs, des lubrifiants ou encore des synthons pour la chimie fine.

1.1.3 Utilisation de la biomasse comme source de matière première

L'obtention de produits chimiques à partir de ressources renouvelables est de plus en plus recherchée en vue du remplacement des dérivés issus de la pétrochimie. Cette pratique repose sur le concept de la chimie verte.

Le concept de chimie verte a été défini en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, appartenant à l'EPA (Environmental Protection Agency). La chimie verte énonce douze principes afin de réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement.

Les douze principes fondateurs de la chimie verte sont les suivants :¹⁰

- ✓ Prévention : il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
- ✓ L'économie d'atomes : les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
- ✓ Lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquence sur l'environnement.
- ✓ Les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.
- ✓ Lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives. Des méthodes non conventionnelles d'activation peuvent être utilisées : l'utilisation de l'eau comme solvant, utilisation de fluides supercritiques, chauffage par micro-ondes, remplacement par des liquides ioniques, etc.
- ✓ Les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.
- ✓ Lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non renouvelables.
- ✓ Lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.
- ✓ Les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.

- ✓ Les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.
- ✓ Des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.
- ✓ Les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.

C'est dans le cadre de ce concept que 50 millions de tonnes de composés d'origine renouvelable sont obtenus par an. On estime à 50% l'augmentation de ce chiffre d'ici 2015. Les bioproduits issus de la chimie verte concernent différents domaines d'utilisation :

- les agro-tensioactifs,
- les biolubrifiants,
- les biosolvants,
- les synthons pour la chimie fine,
- Les encres et peintures,
- Les biomatériaux.

La Figure 2 présente comme exemple la consommation de ces bioproduits en France en 2005.

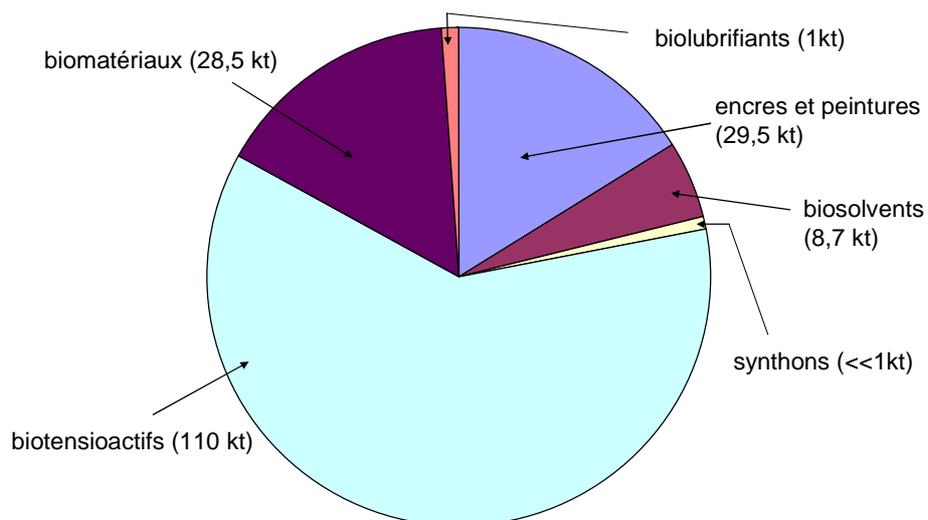


Figure 2 : Consommation de bioproduits en France en 2005

Dans la suite de cette partie, nous présenterons des exemples significatifs de composés produits à partir de la biomasse.

Une large partie de cette production concerne le domaine des lubrifiants. Les composants des huiles minérales, qui ne sont pas environnementalement acceptables à cause de leur faible biodégradabilité, sont remplacés par des dérivés de l'acide sébacique obtenu à partir de l'huile de ricin. Le procédé d'obtention de ce lubrifiant est décrit sur le Schéma 1.

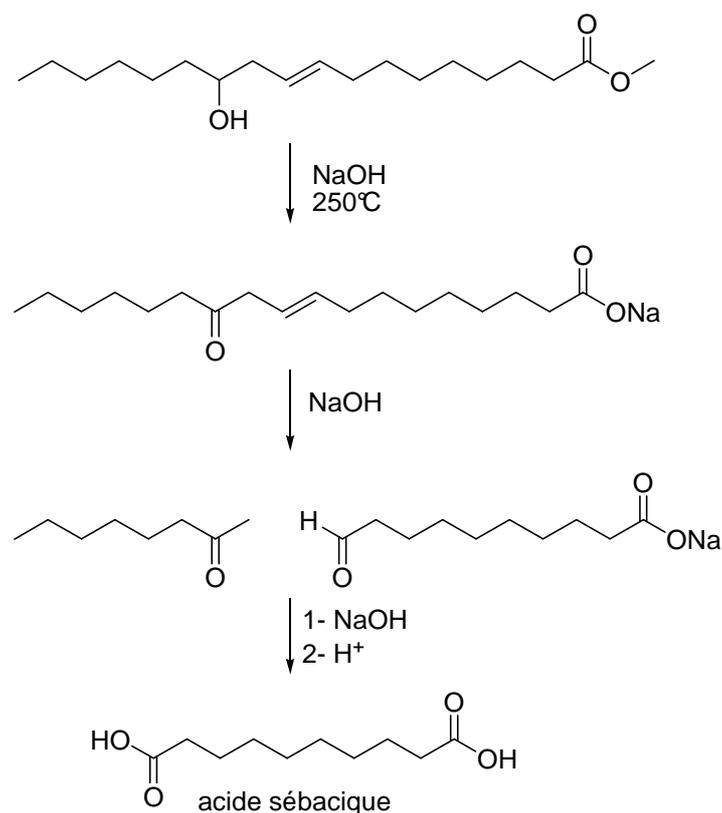
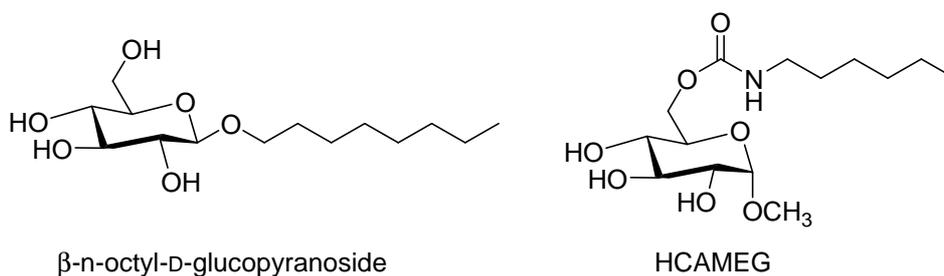


Schéma 1 : Synthèse de l'acide sébacique

Des matières premières d'origine renouvelable sont également utilisées dans le domaine des tensio-actifs. Le Schéma 2 présente deux molécules tensio-actives issues de matière première d'origine renouvelable et ayant trouvé des applications dans le domaine biomédical : le β -n-octyl-D-glucopyranoside et le 6-O-(N-heptylcarbamoyl)-méthyl- α -D-glucopyranoside (HCAMEG).¹¹

Schéma 2 : Structures du β -n-octyl-D-glucopyranoside et du HCAMEG

De nouveaux tensio-actifs à base de pentoses et possédant des propriétés intéressantes sont également développés par la société ARD : les alkyl-polypentosides (APP). Le Schéma 3 présente la structure générale de ces molécules. Les alkyl-polyglucosides (APG) sont quant à eux bien connus également et sont produits à environ 100 000 tonnes par an.

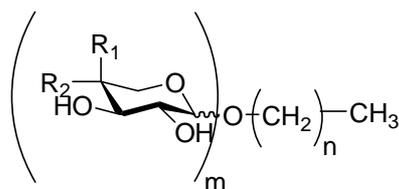


Schéma 3 : Alkyl-polypentosides

La biomasse est peut être utilisée comme une source potentielle de molécules organiques. Il est possible d'obtenir des produits à forte valeur ajoutée possédant un intérêt commercial comme par exemple le furfural à partir de pentosans contenus dans les hémicelluloses. La synthèse du furfural est décrite dans le Schéma 4.

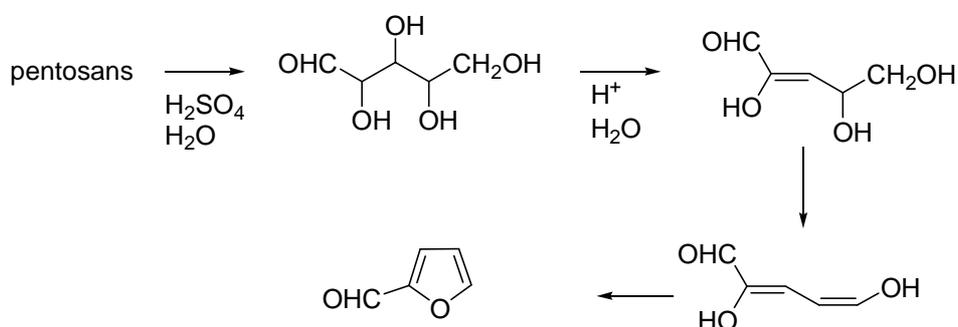


Schéma 4 : Synthèse du furfural

La production de furfural par ce procédé s'élève à 300000 tonnes par an. Ce dernier peut être utilisé comme synthon pour la chimie fine et également comme monomère pour la synthèse de polymères de spécialité.

Une molécule également très utilisée en chimie fine et issue de ressources renouvelables est l'acide lévulinique, obtenu à partir de la cellulose et dont la synthèse est décrite sur le Schéma 5.

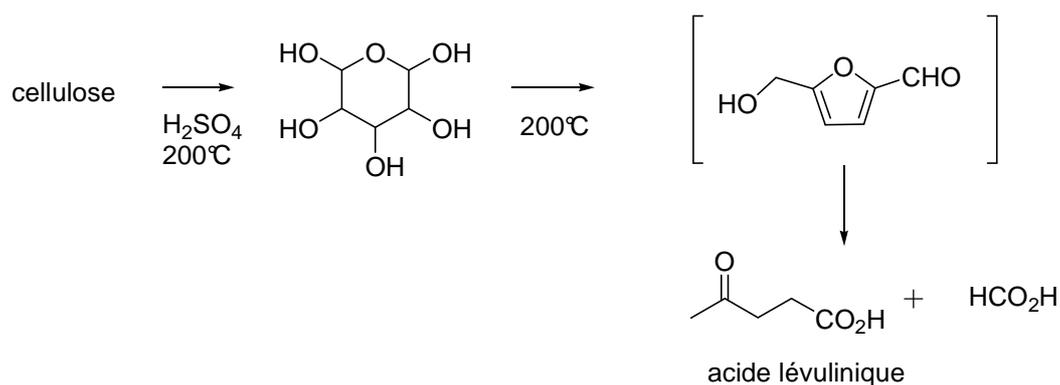


Schéma 5 : Synthèse de l'acide lévulinique

Enfin la biomasse est utilisée en tant que source de matière première pour l'obtention de matériaux organiques d'origine renouvelable.

1.2 Matériaux d'origine renouvelable

La biomasse est également très utilisée comme matière première pour obtenir des matériaux polymères en remplacement de ceux obtenus à partir de la pétrochimie. Deux voies sont possibles pour obtenir ces matériaux :¹²

- ✓ par extraction directe des biopolymères à partir de la biomasse ;
- ✓ par hydrolyse ou fermentation de la biomasse. Des molécules d'origine renouvelable sont alors isolées. Ces dernières sont soit fonctionnalisées et peuvent être utilisées directement comme monomère, soit modifiées chimiquement puis polymérisées.

Les grandes classes de polymères issus de la biomasse sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Grandes classes de polymères issus de la biomasse

Polysaccharides (plante/algues)	Amidon Cellulose Agar, Alginate, Carraghénane Pectine, Gommages, Konjac
Polysaccharides (par fermentation bactérienne)	Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan Pullulane, Elsinane
Protéines	Zéine, Gluten, Polyacides aminés
Polyphénols	Lignines, Tannins, Acides humiques
Polyesters	Polymères d'acides lactiques (PLA) Polyhydroxyalcanoates (PHA)
Autres polymères	Polymères synthétisés à partir d'huiles (nylon) Polyisoprènes : caoutchouc

1.2.1 Biopolymères

Les biopolymères constituent la plupart du temps les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine. Ils servent également de réserve aux plantes comme l'amidon. On obtient ces polymères par extraction directe. Des polymères produits par fermentation de molécules issues de végétaux par des microorganismes sont également classés dans la catégorie des biopolymères.

La cellulose constitue le biopolymère le plus exploité. Elle est constituée d'un enchaînement de D-glucose en β 1-4 comme le montre le Schéma 6. Le degré de polymérisation de la cellulose est compris entre 200 et 14000 et dépend de son origine. Ce polymère est en général semi-cristallin.

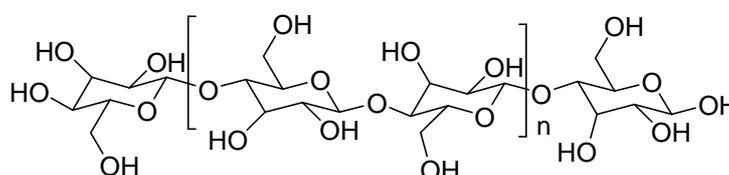


Schéma 6: Représentation de l'enchaînement cellulosique

Une autre classe de biopolymère peut être également extraite directement des végétaux : les hémicelluloses. Les hémicelluloses sont composées de polysaccharides autres que la cellulose et les substances pectiques (polysaccharides présents dans les pépins et les zestes), elles sont présentes dans la paroi cellulaire des plantes terrestres. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont composées à la fois d'hexose et de pentose. Leur

composition varie selon la plante, le tissu ou le type cellulaire et selon l'âge des cellules dans un même type cellulaire. Le Tableau 2 présente différents groupes d'hémicelluloses présents dans les parois cellulaires végétales en fonction de leurs compositions et du type d'enchaînement.¹³

Tableau 2 : Groupes d'hémicelluloses présents dans les parois cellulaires végétales

Groupe	Hémicellulose	Type de liaisons dans la chaîne principale
Xylane	Arabinoxylanes 4-O-méthyl-glucuronoxylanes Arabino-4-O-méthyl-glucuronoxylanes GalactoarabinoXylanes Hétéroxylanes complexes	β (1→4)
Mannanes	Galactomannanes Glucomannanes Galactoglucomannanes	β (1→4)
Galactanes	Galactanes acides	β (1→4) β (1→4) ; β (1→6)
Arabino-galactanes	Glucuronoarabinogalactanes	β (1→3) ; β (1→6)
Glutanes		β (1→3) ; β (1→6)

D'autres polymères d'origine renouvelable peuvent être extraits directement des végétaux comme :

- ✓ la lignine (polymère complexe à base de polyphénol),
- ✓ les protéines,
- ✓ les fibres naturelles,
- ✓ le caoutchouc (poly(1,4-isoprène)) dont la production mondiale est de 8 millions de tonnes par an.

Outre l'extraction directe, la biomasse peut subir une hydrolyse chimique ou une fermentation pour obtenir des molécules de plus petites tailles pouvant être polymérisées : les biomonomères.

1.2.2 Polymérisation de biomonomères

Le principal biomonomère utilisé industriellement est l'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque). Il est obtenu par fermentation bactérienne de carbohydrates¹⁴ et sa production est de 200 000 tonnes par an. On peut obtenir le polyacide lactique par différentes voies de synthèse :

- ✓ par polycondensation directe : le polyacide lactique est obtenu avec de faibles masses moyennes ($1000 < M_w < 5000 \text{ g.mol}^{-1}$). L'utilisation d'agents de couplages (anhydrides, époxydes, isocyanates) permet d'obtenir le polyacide lactique avec des degrés de polymérisation plus importants ($M_w > 100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$).
- ✓ Par déshydratation de l'acide lactique : le polyacide lactique est obtenu sans produit d'extension ou d'adjuvants spéciaux.
- ✓ Par polymérisation par ouverture de cycle après formation de lactide. On obtient également le polyacide lactique avec des masses molaires moyennes importantes.¹⁵

Les méthodes de synthèse du polyacide lactique sont décrites sur le Schéma 7.

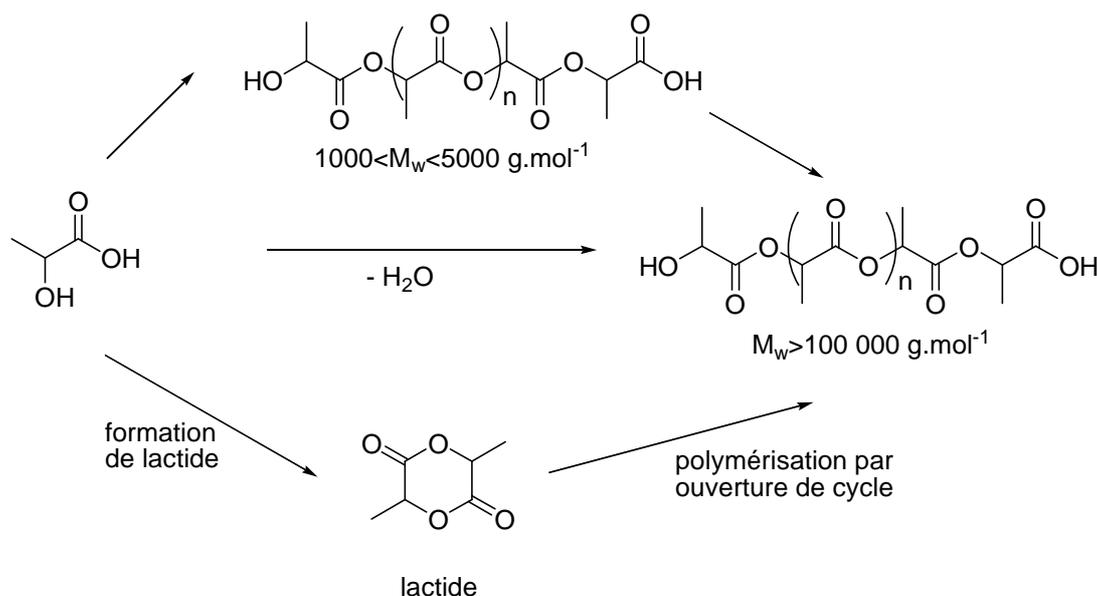


Schéma 7 : Méthodes de synthèse pour le polyacide lactique

En raison de ses propriétés de biodégradabilité et de biocompatibilité, ce polymère a trouvé de nombreuses applications dans le domaine du conditionnement et du biomédical.

D'autres polyesters sont synthétisés à partir de ressources renouvelables comme des polyesters dérivés du furfural.¹⁶ Des polyamides et des polyuréthanes¹⁷ peuvent être alors obtenus.

L'utilisation de ressources renouvelables est en développement dans le domaine de la polymérisation réticulante sous rayonnement. Des esters gras du glycérol riches en doubles liaisons tels que l'huile de soja sont utilisés comme précurseurs pour former des monomères polyfonctionnels réticulables sous rayonnement. L'insertion de fonctions réactives de type époxyde ou acrylate^{18,19} est réalisée sur ces molécules, puis les monomères obtenus sont réticulés soit par voie cationique soit par voie radicalaire.

Le Schéma 8 présente les molécules fonctionnalisées issues du soja réticulables sous rayonnement.

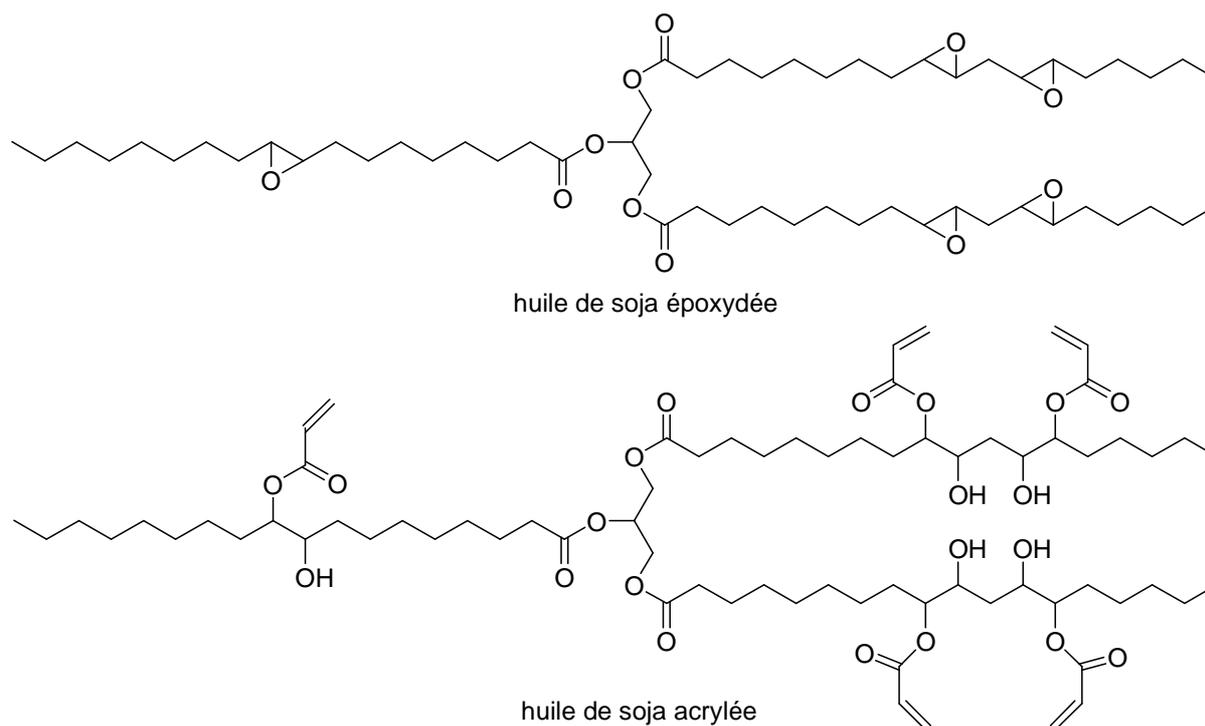


Schéma 8 : Molécules fonctionnalisées issues de l'huile de soja

Comme nous pouvons le voir, les voies possibles pour obtenir des polymères à partir de molécules issues de la biomasse sont nombreuses. La polycondensation est une voie déjà très étudiée et avancée au niveau de l'industrialisation. D'autres chemins comme l'insertion de fonctions réactives suivie de la polymérisation en chaîne émergent.

Dans le cadre de notre projet de recherche, nous avons comme objectif d'utiliser des molécules d'origine renouvelable afin de les modifier pour pouvoir les polymériser et obtenir des matériaux. Ces polymères synthétisés à partir de molécules d'origines renouvelables peuvent être de type thermoplastique ou élastomère en utilisant des monomères monofonctionnels, mais également de type réseaux en utilisant des monomères possédant plusieurs fonctions réactives polymérisables.

2 Polymérisation de monomères issus de ressources renouvelables

Différentes voies sont envisageables afin de polymériser des molécules d'origines renouvelables et d'obtenir des matériaux organiques. D'une part, les monomères peuvent être polymérisés par polycondensation, et d'autre part par polyaddition et notamment par voie radicalaire. Dans cette partie, nous présenterons brièvement certains polymères obtenus par

polycondensation puis nous nous intéresserons plus particulièrement aux polymères d'origine renouvelable synthétisés par voie radicalaire.

2.1 Voies possibles de polymérisation

2.1.1 Polycondensation

La première voie de polymérisation envisageable, déjà très étudiée, est la polycondensation. De nombreux polymères (polyester, polyamide, polyuréthane) sont synthétisés par cette méthode en partant par exemple de dérivés du furfural issus de modifications de monosaccharides. La Schéma 9 présente quelques exemples de ces polymères.

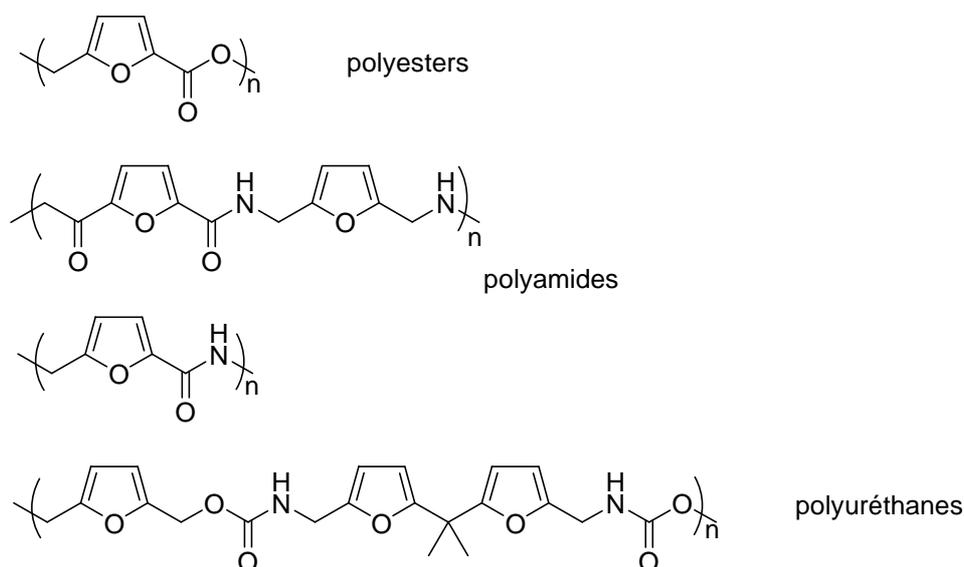


Schéma 9 : exemples de polymères obtenus par polycondensation⁵

Les réactions de polycondensation présentent néanmoins des inconvénients : elles nécessitent de hauts rendements pour obtenir des macromolécules de fortes masses molaires. Les rendements de ces réactions sont très dépendants de la présence d'eau. De plus, ces polymères sont des polymères de commodités équivalents au polyéthylène téréphtalate (PET) et ont déjà été largement explorés.

D'autres voies de polymérisation sont étudiées au laboratoire telles que la polyaddition par voie radicalaire, qui semble être une des voies appropriées pour l'obtention de polymères à partir de molécules renouvelables.

2.1.2 Polymérisation radicalaire

La stratégie envisagée pour cette voie de polymérisation est de modifier des molécules issues de ressources renouvelables en leur insérant des insaturations. Ces molécules insaturées pourront ensuite être polymérisées en présence d'un amorceur de radicaux. La modification des molécules devra être simple et ne nécessitant que très peu d'étapes de synthèse.

La polymérisation radicalaire possède certains avantages faisant de ce procédé une voie privilégiée :

- ✓ La chimie radicalaire n'est pas affectée négativement par la présence d'eau, qui peut même permettre une meilleure mobilité des molécules et donc conduire à une augmentation de la réactivité,
- ✓ La présence d'autres fonctions réactives n'est pas non plus une contrainte. La présence de fonctions hydroxyles nombreuses sur les monosaccharides par exemple peut être envisageable et peut même avoir un rôle positif sur la réactivité des systèmes,
- ✓ Enfin, la polymérisation radicalaire est une voie encore peu étudiée sur des molécules issues de ressources renouvelables contrairement à la polycondensation.

Du fait de ces nombreux avantages, cette voie a été choisie afin de polymériser des molécules issues de ressources renouvelables. Pour ce faire, il est nécessaire dans un premier temps de les modifier chimiquement afin d'insérer des insaturations pouvant polymériser.

2.2 Modification de molécules issues de ressources renouvelables

Différentes méthodes sont possibles afin d'insérer des doubles liaisons sur des molécules d'origine renouvelable. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux méthodes existantes pour insérer des doubles liaisons sur des monosaccharides en vue de leur polymérisation.

2.2.1 *Elimination*

Des dérivés de monosaccharides possédant des insaturations permettant leur polymérisation ont été obtenus par élimination d'eau. Ces doubles liaisons peuvent soit être situées sur l'hétérocycle du monosaccharide soit être liées au cycle. Le Schéma 10 présente quelques exemples de ces dérivés.

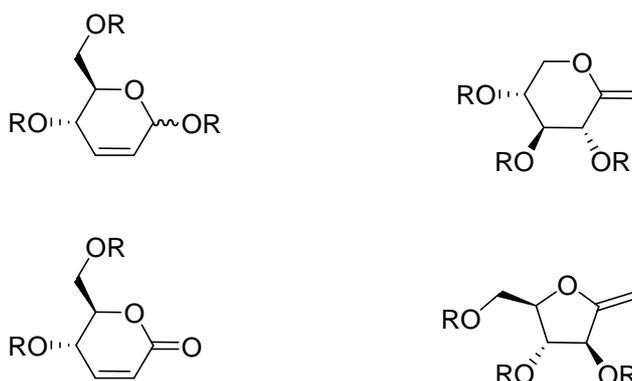


Schéma 10 : dérivés insaturés de monosaccharides pouvant être polymérisés

Les groupements $-R$ sont des groupements protecteurs pouvant être de type acétyle, méthyle, benzyle ou benzoyle. Ces molécules ont fait l'objet d'un brevet international en 1995.²⁰ Elles sont synthétisées soit chimiquement par des réactions d'élimination soit par voie enzymatique.²¹

Ces monomères sont homopolymérisables ou copolymérisables avec des comonomères de type N-vinyl-pyrrolidone, butyl-vinyl-ether ou acétate de vinyle²¹ comme le montre le Schéma 11.

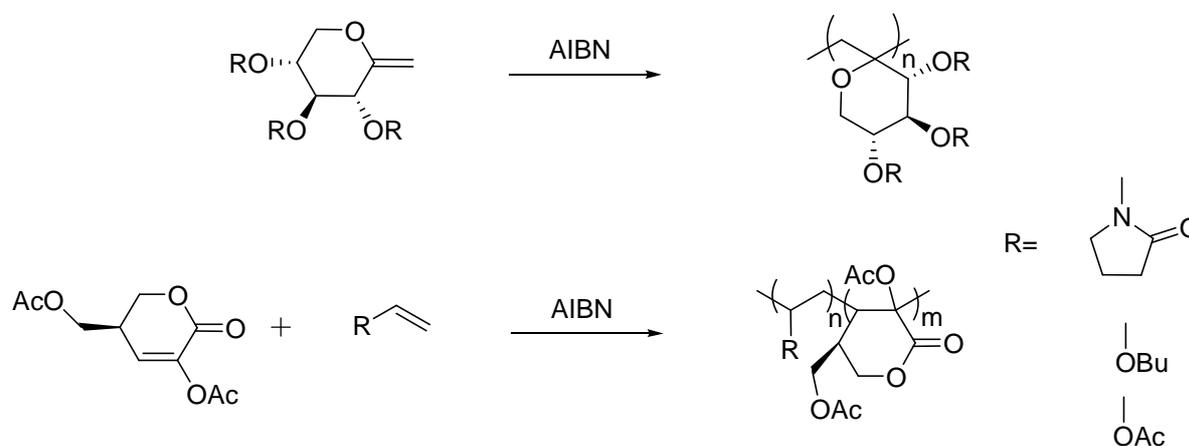


Schéma 11 : polymérisation par voie radicalaire de dérivés insaturés de monosaccharides

Ces polymères sont obtenus avec des rendements faibles, ne dépassant pas en général 40%. En faisant varier la composition de départ pour les copolymérisations, il est néanmoins possible d'atteindre 60% de rendement. Ces polymères ont été obtenus avec des masses molaires moyennes de l'ordre de $100000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Une autre possibilité pour obtenir des insaturations sur un monosaccharide est leur insertion par estérification. Des fonctions réactives plus efficaces en polymérisation telles que des acrylates ou des méthacrylates peuvent ainsi être obtenues.

2.2.2 Dérivés acrylés ou méthacrylés de monosaccharides.

Des polymères sont facilement synthétisables à partir de monosaccharides préalablement acrylés ou méthacrylés. Ces monomères sont obtenus par estérification du sucre préalablement protégé et donc une des positions est activée par halogénéation ou ortho-estérification en présence d'acide acrylique méthacrylique ou un de leurs sels métalliques.²² Le Schéma 12 présente un exemple de polymérisation du glucose modifié par acrylation ou méthacrylation ainsi que sa polymérisation.

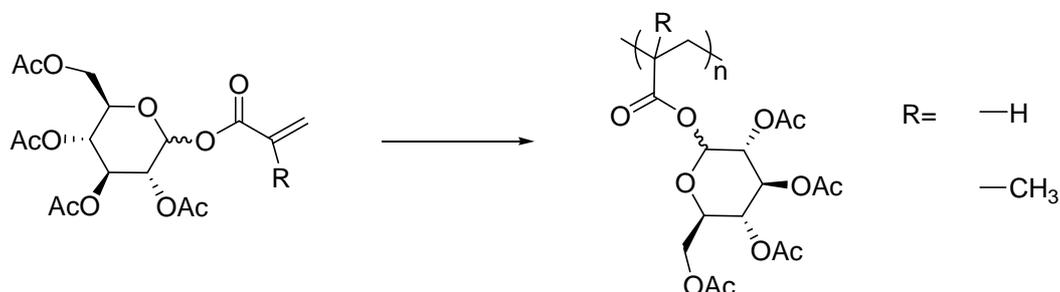


Schéma 12 : polymérisation de dérivés du glucose acrylés ou métacrylés

Ces polymérisations peuvent être effectuées soit par voie radicalaire soit par voie cationique et les degrés de polymérisation sont compris entre 10 et 1000. Après polymérisation, les groupements hydroxyles peuvent être déprotégés. Un polymère très hydrophile, pouvant avoir de nombreuses applications dans le domaine médical, est alors obtenu.²³

D'autres fonctions polymérisables originales peuvent être insérées sur des monosaccharides comme les éthers de vinyle ou les éthers d'allyle.

2.2.3 Alkylation de monosaccharides

L'insertion d'une fonction éther d'allyle sur un alcool se fait classiquement par éthyérisation de Williamson.²⁴ L'alcool réagit avec le bromure d'allyle en présence d'une base forte comme l'hydruure de sodium pour donner l'éther désiré. Le mécanisme d'éthyérisation est décrit sur le Schéma 13.

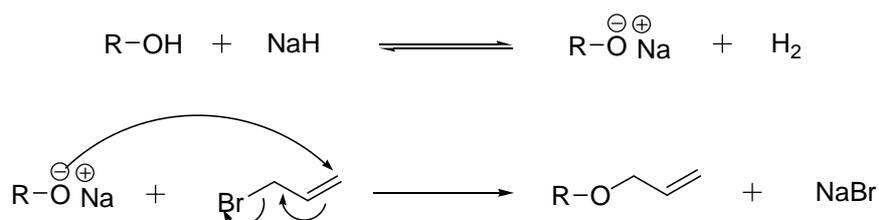


Schéma 13 : Mécanisme d'éthyérisation de Williamson d'un alcool

Il est également possible d'effectuer la réaction dans des conditions plus douces, avec l'utilisation de soude comme base forte.²⁵ La synthèse se réalise alors en émulsion dans un mélange hétérogène toluène-solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en présence d'un catalyseur à transfert de phase (le bromure de tétrabutyl-ammonium).

L'éthyérisation de Williamson²⁶ peut être utilisée pour l'insertion d'éther d'allyle sur des monosaccharides. Cette réaction n'étant pas régio-sélective,^{27,28} l'éthyérisation peut s'effectuer sur tous les hydroxydes des monosaccharides. On obtient alors une molécule polyéthyérisée^{29,30} comme le présente le Schéma 14 pour la perallylation de l'allyl-glucoyranoside.

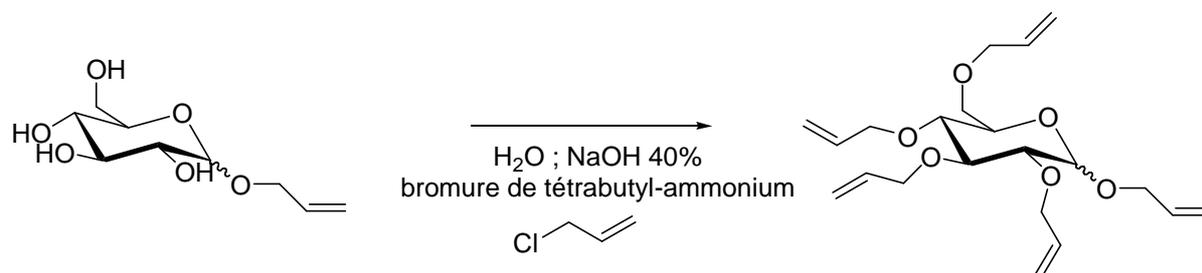


Schéma 14 : Perallylation de l'allyl-glucoyranoside par éthyérisation de Williamson

Afin de contrôler la position de l'allyle lors de l'éthyérisation, il est possible de protéger des fonctions alcool par des fonctions isopropylidène ou benzyle. Seules les positions désirées sont alors allylées.²⁷

Une autre méthode est utilisée pour insérer un groupement allyle sur un monosaccharide : la O-glycosylation de Fischer.^{31,32,33} Cette réaction permet le greffage d'une chaîne alkyle sur la position anomérique d'un sucre après son activation par un acide fort. Le mécanisme réactionnel de la O-glycosylation est présenté sur le Schéma 15.

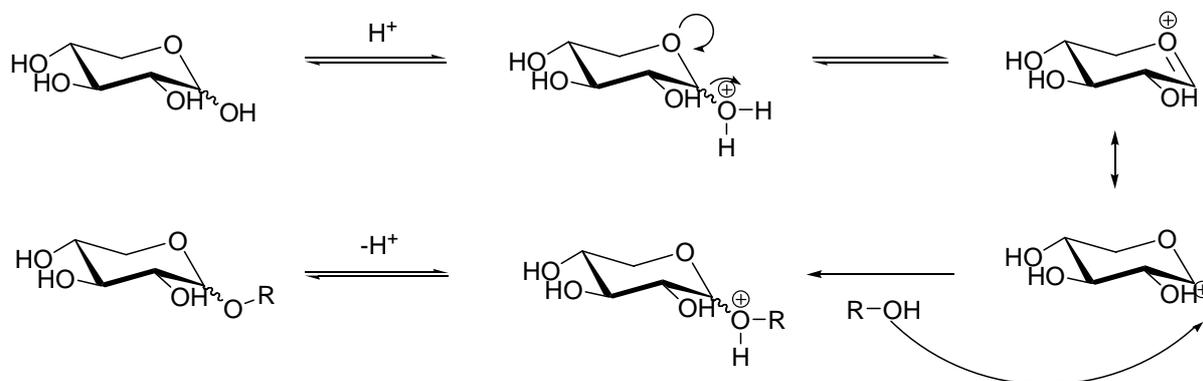


Schéma 15 : O-glycosylation du D-xylose

En faisant réagir de l'alcool allylique en présence d'un acide fort sur un monosaccharide il est donc possible d'insérer un groupement allyle en position anomérique de manière régiosélective. Les dérivés allylés de monosaccharides peuvent être obtenus sous leur forme furanosique, sous leur forme pyranosique ou sous la forme d'un mélange en fonction de la nature du sucre de départ.

2.2.4 Vinylation de monosaccharides

Différentes méthodes sont également possibles pour la vinylation de monosaccharides. L'une d'elles consiste à mettre en présence le monosaccharide avec de l'acétylène.³⁴ Cette réaction se réalise en présence d'une base forte en autoclave à température élevée (80 à 120°C) et sous une pression de 10 à 15 bars. Les sucres vinylés sont obtenus avec des rendements compris entre 50 et 75%. Le Schéma 16 décrit la vinylation du méthylglucopyranoside par cette méthode.

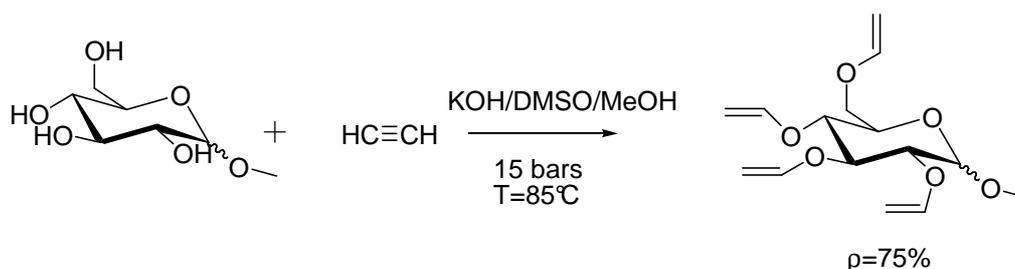


Schéma 16 : Tétravinylation du méthyl-glucofuranoside

Cette méthode posant des difficultés en matière de mise en œuvre et de sécurité au laboratoire (utilisation d'acétylène sous pression), une autre technique a été envisagée : la transvinylation par catalyse homogène. Différents catalyseurs sont présents dans la littérature.³⁵ Ce sont des complexes de métaux de transition comme l'iridium, le rhodium, le ruthénium, le platine, le mercure^{36,37} ou le palladium.³⁸

Les complexes au palladium semblent être les catalyseurs apportant le meilleur compromis coût/efficacité tout en respectant les principes de la chimie verte. Les catalyseurs au palladium utilisés pour la transvinylation sont des complexes de l'acétate³⁹ ou du trifluoroacétate⁴⁰ de palladium (II) avec des dérivés de la phénanthroline utilisées comme ligand comme décrit sur le Schéma 17.

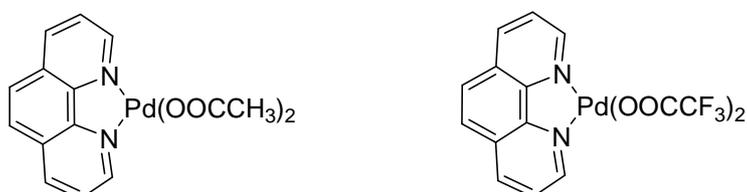


Schéma 17 : Complexes au palladium pour la transvinylation avec la 1,10-phénanthroline

En raison de sa meilleure labilité, le complexe au trifluoroacétate permet d'obtenir des éthers de vinyle avec de meilleurs rendements pour des temps de réaction inférieurs. Le cycle catalytique de la transvinylation par un complexe au palladium est décrit Schéma 18. Dans un premier temps, le complexe perd un acétate pour se lier à l'insaturation de l'éther de vinyle $R-O-CH=CH_2$, puis l'alcool $R'-OH$ que l'on souhaite vinyler vient substituer le second acétate. Une attaque d'un acétate va ensuite conduire à un réarrangement du complexe : le groupement alcoolate $R'-O^-$ va alors se lier au CH de la partie éther de vinyle du complexe. Une élimination de $R-OH$ est alors possible et on obtient l'éther de vinyle $R'-O-CH=CH_2$ complexé par le palladium. Une substitution entre $R'-O-CH=CH_2$ et $R-O-CH=CH_2$ a lieu et

l'éther de vinyle désiré est libéré, quant à R-O-CH=CH₂ lié au complexe, il est réinjecté dans le cycle catalytique.

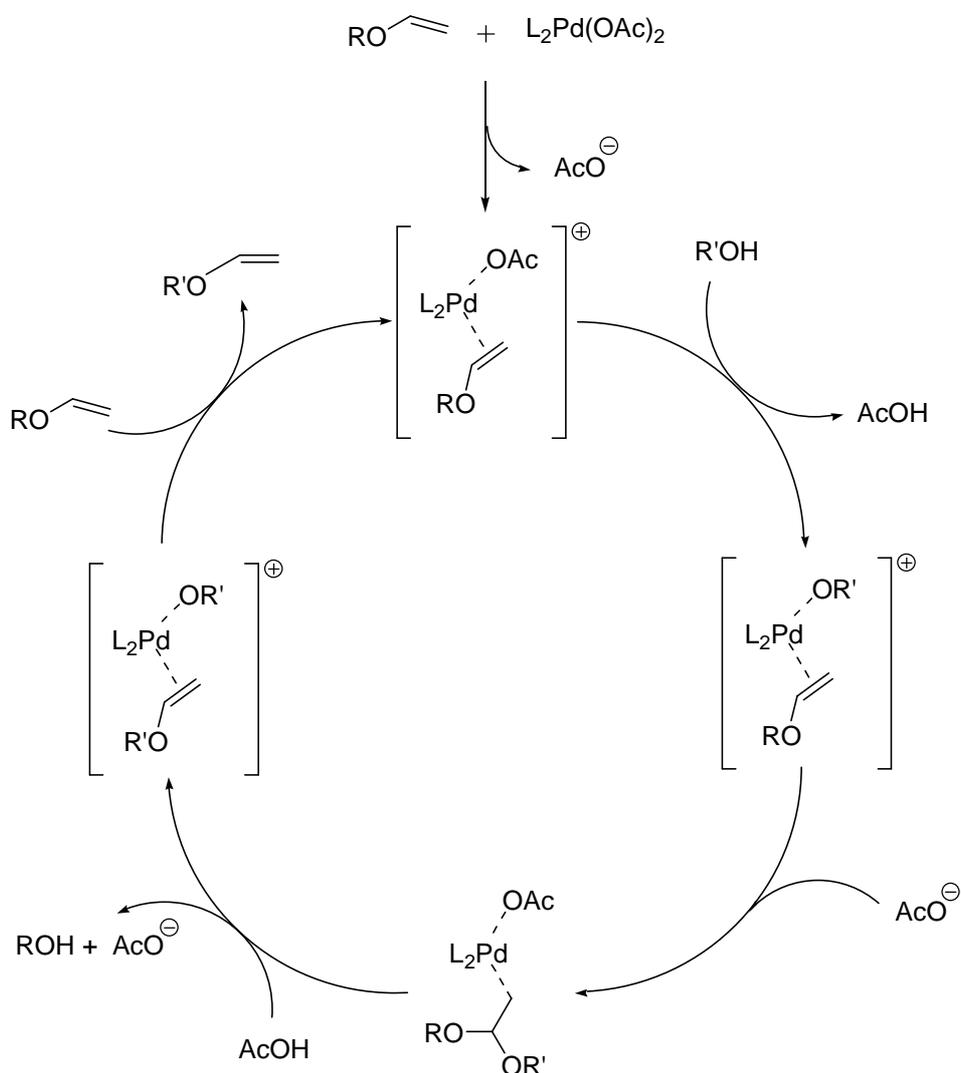
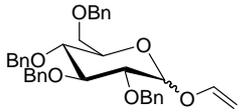
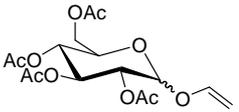
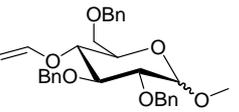
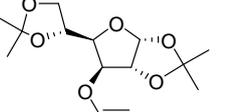


Schéma 18 : Cycle catalytique de transvinylation

Cette méthode de vinylation s'applique à des dérivés de monosaccharide, notamment sur le glucose protégé par des groupements benzyle, acétate, méthyle ou isopropylidène, laissant une fonction alcool libre.³⁹ Des exemples de dérivés vinylés du glucose sont présentés dans le Tableau 3 avec leurs rendements.

Tableau 3 : Dérivés de sucres vinylés par catalyse au palladium

Sucres vinylés				
rendements	70%	36%	69%	72%

Ces monosaccharides, sur lesquels des éthers insaturés ont été insérés, peuvent être polymérisés sous différentes conditions. Le paragraphe suivant portera donc sur la réactivité des éthers de vinyle et des éthers d'allyle en polymérisation.

2.3 Réactivité d'éther de vinyle et d'éther d'allyle

Les éthers de vinyle polymérisent aisément par voie cationique,⁴¹ cependant, du fait de leur caractère donneur, ils n'homopolymérisent pas par voie radicalaire. Ils peuvent toutefois être copolymérisés en présence d'un comonomère accepteur d'électron. Ce type de copolymérisation est très efficace en raison de la formation d'un complexe à transfert de charge entre les deux comonomères, qui est alors homopolymérisé.⁴² Le copolymère alors obtenu est parfaitement alterné.

Les éthers d'allyle, quant à eux peuvent homopolymériser par voie radicalaire mais donnent lieu à de nombreuses réactions de transfert.⁴³ Seuls des oligomères sont alors obtenus. Ces éthers insaturés ayant également un caractère donneur (moins important que les éthers de vinyle) peuvent copolymériser en présence d'un comonomère à caractère accepteur.⁴⁴ Enfin les éthers d'allyle peuvent polymériser par voie cationique après isomérisation de la double liaison.⁴⁵

2.3.1 Homopolymérisation d'éthers insaturés

✓ Homopolymérisation d'éthers de vinyle

Les éthers de vinyle polymérisent par voie cationique en présence d'un acide de Brønsted ou de Lewis. La polymérisation se déroule par ouverture de la double liaison carbone-carbone avec des carbocations comme porteurs de la chaîne cinétique. La polymérisabilité dépend de l'affinité cationique de la double liaison, et par conséquent le

caractère donneur des éthers de vinyle en font des monomères très réactifs par cette voie. Le mécanisme de polymérisation par voie cationique est décrit sur le Schéma 19.

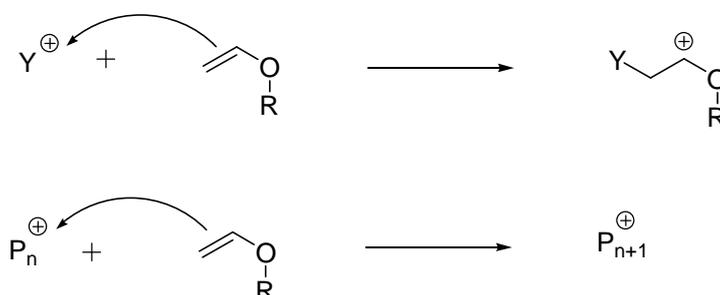
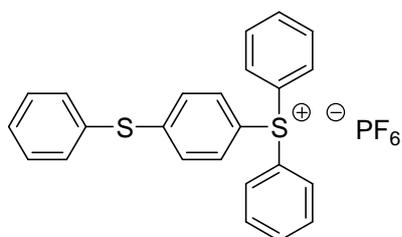
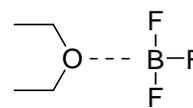


Schéma 19 : Polymérisation d'éthers de vinyle par voie cationique

Deux exemples d'amorceurs cationiques permettant la polymérisation d'éthers de vinyles^{46,47} sont présentés Schéma 20.



hexafluorophosphate de triarylsulfonium



trifluoroborane diéthyl ether

Schéma 20 : Exemples d'amorceurs cationiques

✓ Homopolymérisation des éthers d'allyle

Les éthers d'allyle peuvent aussi homopolymériser par voie cationique en présence d'octacarbonyle de dicobalt ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) et d'un organosilane (R_3SiH).⁴⁵ L'octacarbonyle de dicobalt réagit avec l'organosilane pour former $\text{HCo}(\text{CO})_4$ permettant ainsi l'isomérisation de la double liaison de l'éther d'allyle et $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ peut amorcer une polymérisation par voie cationique, comme le montre le Schéma 21.

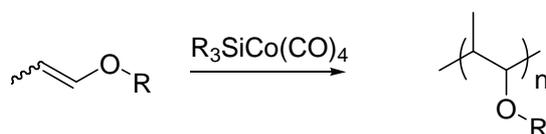
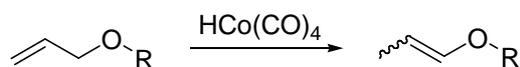


Schéma 21 : Polymérisation par voie cationique des éthers d'allyle

Le caractère donneur moins important des éthers d'allyle par rapport aux éthers de vinyle rend leur homopolymérisation possible par voie radicalaire.⁴³ Néanmoins, l'hydrogène labile en α de l'oxygène de la fonction allyle fait de cette position un site de transfert privilégié. Ces réactions de transfert sont donc prédominantes et les polymères obtenus par homopolymérisation radicalaire sont de faible taille. En plus des réactions de transfert classiques au monomère, au polymère ou au solvant, on peut obtenir d'autres réactions de transferts avec les éthers d'allyle⁴⁸ comme le montre le Schéma 22.

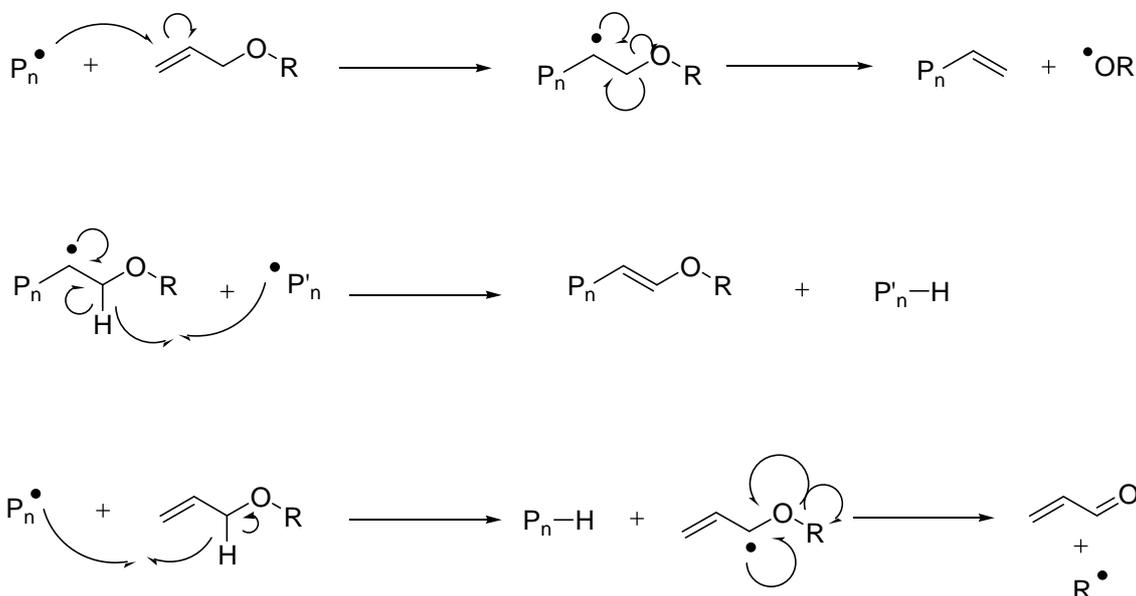


Schéma 22 : Réactions de transfert au niveau de l'hydrogène labile des éthers d'allyle

Les éthers d'allyle sont décrits comme étant des agents de transfert, notamment lors de la polymérisation du styrène⁴⁹ ou pour les résines réticulables.⁵⁰

Des dérivés allylés de monosaccharides ont également été étudiés en polymérisation radicalaire. Ces dérivés sont des galactopyranosides allylés en position anomérique. Leurs polymérisations en solution (Schéma 23) dans du diméthylsulfoxyde en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) conduit à des polymères de masses molaires moyennes en nombre (\overline{M}_n) d'environ 30000 g/mol.

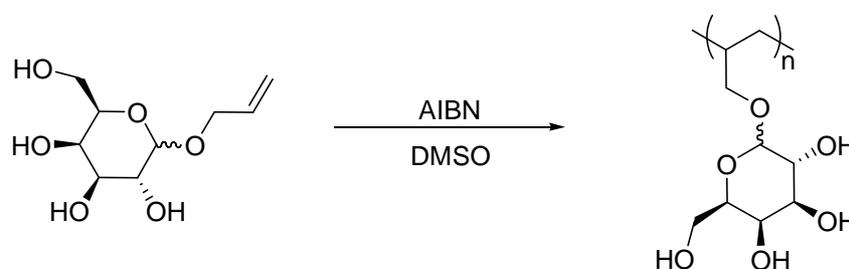


Schéma 23 : Polymérisation par voie radicalaire de l'allyl-D-galactopyranoside⁵¹

Si les éthers de vinyle n'homopolymérisent pas par voie radicalaire et que les éthers d'allyle donnent lieu à des réactions de transfert, les éthers insaturés à caractère donneur copolymérisent en présence d'un monomère à caractère accepteur.

2.3.2 Copolymérisation de type donneur-accepteur

- ✓ Complexe à transfert de charge

Les monomères possédant une insaturation à caractère donneur d'électron tels que les éthers de vinyle forment en présence d'un monomère à caractère accepteur d'électron un complexe à transfert de charge.⁴⁷ Ce dernier ainsi formé peut homopolymériser sous l'action d'un amorceur radicalaire.⁴² Dans certains cas, l'utilisation d'un amorceur n'est pas nécessaire, en effet le complexe peut sous sa forme excitée conduire à un biradical et polymériser.⁵² Pour ce faire, il est nécessaire que le complexe soit présent en concentration suffisante et également que l'amorceur formé par ce complexe soit suffisamment efficace pour amorcer la polymérisation (Schéma 24).

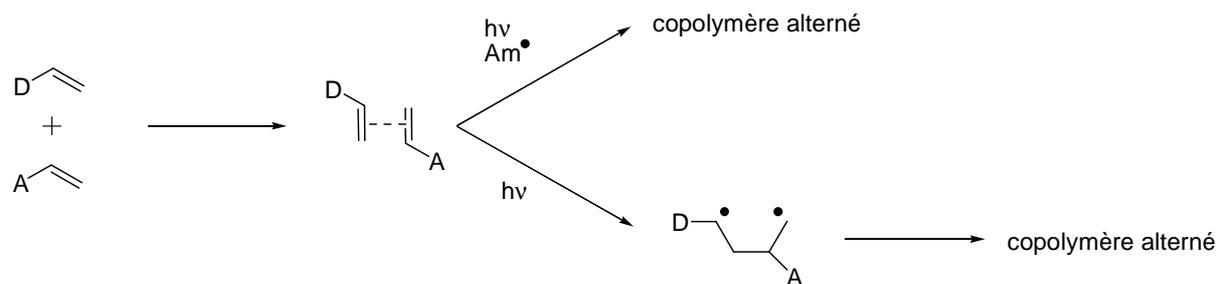


Schéma 24 : Polymérisation du complexe à transfert de charge

Le mécanisme de copolymérisation de monomères donneur et accepteur peut également se décrire comme une copolymérisation classique avec des rapports de réactivité proches de zéro.⁵³

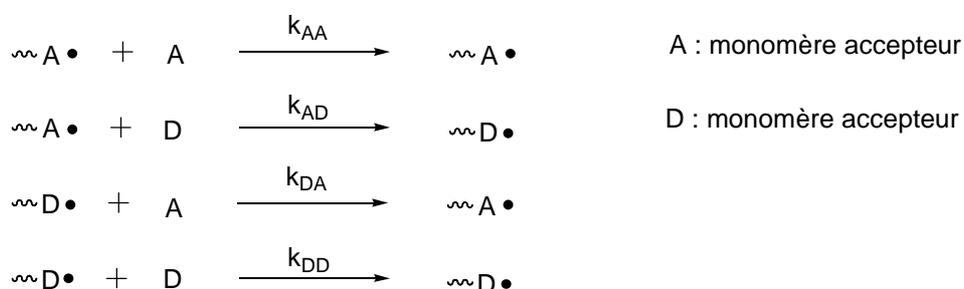


Schéma 25 : Copolymérisation croisée

Lors de la propagation, un radical $R-A^\circ$ peut réagir soit sur un monomère A soit sur un monomère D et un radical $R-D^\circ$ peut réagir soit sur un monomère A soit sur un monomère D (Schéma 25). La formation du complexe à transfert de charge va abaisser les énergies d'activation des polymérisations croisées⁵⁴ et on aura donc des valeurs importantes de constantes de vitesse k_{AD} et k_{DA} et des rapports de réactivité $r_A = k_{AA}/k_{AD}$ et $r_D = k_{DD}/k_{DA}$ proches de zéro. Les copolymères ainsi formés seront donc parfaitement alternés.

Les paramètres empiriques ont été d'ailleurs définis par Alfrey et Price afin de quantifier la capacité des comonomères accepteurs et donneurs à former des copolymères alternés.⁵⁵

✓ Paramètres Q et e d'Alfrey et Price

Les paramètres empiriques Q et e ont été définis par Alfrey et Price afin de prévoir et quantifier le caractère alterné des copolymérisations. Le paramètre e apporte une description

semi-quantitative de la polarité du monomère considéré et le paramètre Q caractérise sa stabilisation par résonance. Ces paramètres sont déterminés à partir des constantes de vitesse de propagations croisées k_{AD} et k_{DA} (Équation 1).⁵⁶

Équation 1

$$k_{AD} = P_A Q_D \exp(-e_A e_D)$$

- P_A : paramètre caractérisant la stabilisation par résonance du radical propageant R-A°
- Q_D : paramètre Q du monomère D
- e_A : paramètre e du monomère A
- e_D : paramètre e du monomère D

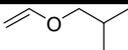
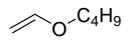
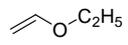
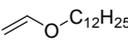
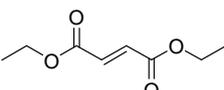
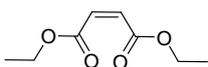
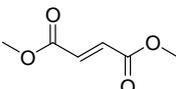
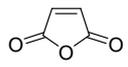
Le rapport de réactivité r_A va donc pouvoir s'écrire de la manière suivante⁵⁴ (Équation 2) :

Équation 2

$$r_A = \frac{Q_A}{Q_D} \exp(-e_D(e_D - e_A))$$

Le Tableau 4 présente des exemples de monomères à caractère donneur et accepteur avec leurs paramètres Q et e.^{56, 57}

Tableau 4 : Exemples de valeurs de Q et e pour des monomères donneurs et accepteurs

monomère	formule	Q	e
Iso-butyl vinyl éther		0,023	- 1,77
n-butyl vinyl éther		0,087	- 1,2
Ethyl vinyl éther		0,032	- 1,17
Dodecyl vinyl éther		0,060	- 0,68
Fumarate de diéthyle		0,25	2,26
Maléate de diéthyle		0,059	1,49
Fumarate de diméthyle		0,76	1,49
Anhydride maléique		0,23	2,25

Le Tableau 5 présente les valeurs de r_A et r_D calculées à partir de l'Équation 2 pour la copolymérisation de l'éthyl-vinyl-éther (EVE) avec le fumarate (DEF) et le maléate de diéthyle (DEM).

Tableau 5 : Rapports de réactivité pour la copolymérisation de l'éthyl-vinyl-éther avec le fumarate et le maléate de diéthyle

	r_A	r_D
EVE-DEF	0,14	$5,5 \cdot 10^{-5}$
EVE-DEM	0,082	0,010

Nous observons dans chaque cas des rapports de réactivité proches de zéro, confirmant la prédominance des réactions de propagation croisées et donc la tendance à former des copolymères parfaitement alternés. Pour la copolymérisation du fumarate de diéthyle avec un éther de vinyle, on observe un rapport de réactivité r_A plus élevé que pour la copolymérisation EVE-DEM. Ceci traduit la possibilité du fumarate de diéthyle à homopolymériser.⁵⁸ De plus nous observons de très faibles valeurs de r_D et r_A traduisant la capacité de ces deux systèmes à former des polymères alternés.

Pour notre étude, nous avons sélectionné les deux comonomères accepteur, le fumarate et le maléate de diéthyle, d'une part pour leur caractère accepteur d'électron

satisfaisant et d'autre part parce que ces molécules sont potentiellement synthétisables par voie enzymatique à partir de ressources renouvelables.⁵⁹ L'acide fumarique peut être synthétisé à partir du glucose et le fumarate de diéthyle sera ensuite produit par estérification avec de l'éthanol. Tous les carbones composant cette molécule seront donc d'origine renouvelable, respectant ainsi les principes de la chimie verte.

✓ Copolymérisation de type donneur-accepteur d'éthers insaturés

Les systèmes donneur-accepteur à base d'éthers insaturés sont très étudiés en raison de leur bonne réactivité. Des études cinétiques ont montré que les éthers de vinyle pouvaient bien copolymériser par homopolymérisation du complexe à transfert de charge en présence d'un comonomère accepteur.⁴⁷ Le mécanisme de copolymérisation peut être décrit de la manière suivante (Schéma 26) :

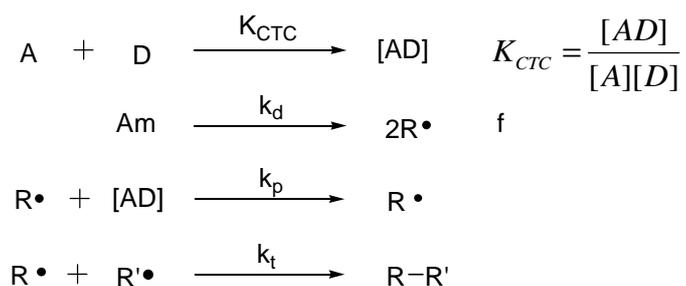


Schéma 26 : Mécanisme de polymérisation par formation d'un complexe à transfert de charge

A : monomère accepteur

D : monomère donneur

[AD] : complexe à transfert de charge

K_{CTC} : constante de formation du complexe

Am : amorceur

R^\bullet : radical propageant

k_d : constante de dissociation de l'amorceur

f : efficacité de l'amorceur

k_p : constante de propagation

k_t : constante de terminaison

La vitesse de polymérisation peut alors s'écrire de la manière suivante (Équation 3) :

Équation 3

$$R_p = k_p \left[\frac{fk_d}{k_t} [Am] \right]^{1/2} K_{CTC} [D][A]$$

R_p : vitesse de polymérisation

Pour une copolymérisation par formation du complexe à transfert de charge, on a alors la vitesse initiale de polymérisation qui est proportionnelle à la concentration initiale des deux comonomères.⁴⁷

Les éthers d'allyle sont décrits d'un point de vue cinétique comme copolymérisant de manière parfaitement alternée en présence d'un comonomère accepteur tel que le fumarate de diéthyle.⁶⁰ Le mécanisme de copolymérisation peut alors s'écrire de la manière suivante (Schéma 27) :

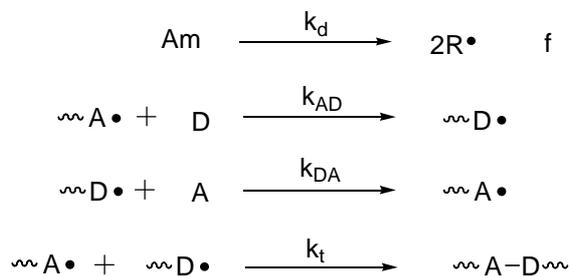


Schéma 27 : Mécanisme de copolymérisation alternée

En considérant ce mécanisme de copolymérisation, la vitesse de polymérisation s'exprime comme suit (Équation 4) :

Équation 4

$$R_p = \left[\frac{fk_d [Am] k_{AD} k_{DA}}{k_t} \right]^{1/2} [A]^{1/2} [D]^{1/2}$$

Pour de telles copolymérisations, la vitesse initiale de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée de la concentration initiale des deux comonomères.

Même si la copolymérisation d'éthers d'allyle est décrite comme parfaitement alternée, en raison de leurs faibles réactivités, il peut y avoir compétition entre la copolymérisation et l'homopolymérisation du monomère accepteur.⁴⁴

3 Conclusion du chapitre

La biomasse est riche d'une grande variété de molécules permettant d'obtenir des matériaux organiques. Ces derniers peuvent être obtenus soit par extraction directe (cellulose ; lignine) soit par polymérisation des biomonomères après hydrolyse. Les hémicelluloses régionales, composées en partie de pentoses (xylose ; arabinose) permettent donc d'obtenir des matières premières en grande quantité pour la synthèse de nouveaux monomères d'origine renouvelable en vue du remplacement des monomères issus de la pétrochimie.

Une des possibilités respectant la chimie verte est la polymérisation de ces monomères par voie photochimique. C'est dans cette optique que nous nous sommes proposés de synthétiser des dérivés allylés et vinylés de pentose. Ces monomères d'origine renouvelable nous ont servi de modèles afin d'étudier la copolymérisation radicalaire de type donneur-accepteur avec le fumarate ou le maléate de diéthyle photo-amorcée. Notre projet a commencé par l'étude de la copolymérisation de dérivés monofonctionnels alkylés modèles, puis issus de monosaccharides, en terme de réactivité. La maîtrise des réactions de copolymérisation en photochimie nous a permis de suivre en terme de cinétique ces dernières par spectroscopie infrarouge. Ce travail a été réalisé sur une gamme importante de molécules modèles éther d'allyle et éther de vinyle copolymérisées avec deux monomères de type accepteur. Ainsi, nous avons pu en déduire des corrélations entre la structure des molécules modèles et leurs réactivités.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux copolymères synthétisés. Des outils d'analyses tels que la spectroscopie de RMN et la spectrométrie de masse nous ont permis d'étudier en détail la microstructure des copolymères synthétisés. Nous avons pu par exemple obtenir des informations sur l'alternance des copolymères. L'analyse des extrémités des polymères nous a également permis d'extraire des informations concernant les mécanismes de polymérisation et particulièrement de caractériser les réactions de transfert.

Notre étude s'est ensuite poursuivie avec des dérivés originaux polyfonctionnels de monosaccharides destinés à être réticulés pour former des réseaux tridimensionnels. Dans un premier temps, l'étude de la réactivité de ces monomères a été réalisée par suivis cinétiques. Nous avons pu comparer la réactivité de ces monomères modèles polyfonctionnels avec celle des monomères modèles monofonctionnels. Enfin, les réseaux ont été caractérisés en terme de conversion par spectroscopie infrarouge et en terme de propriété thermique par analyse enthalpique différentielle (DSC). Les matériaux à fort taux de carbones renouvelables ainsi obtenus pourront trouver des applications dans le domaine des revêtements ou des encres et vernis.

Bibliographie chapitre 1

- 4 - Lancaster, M., *Green Chemistry: An Introductory Text*. 2002; 310 pp., Drew University Madison
- 5- Belgacem, M. N.; Gandini, A.; Editors, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008; p 552 pp., Elsevier Boston
- 6 - Gandini, A.; Belgacem, M. N., Introduction to the chemical exploitation of renewable materials. *Actualite Chimique* **2002**, (11-12), 6-14.
- 7 - Rinaudo, M., Alginates and carrageenans. *Actualite Chimique* **2002**, (11-12), 35-38.
- 8 - Okkerse, C.; van Bekkum, H., From fossil to green. *Green Chemistry* **1999**, 1, (2), 107-114.
- 9 - Ogier, J. C.; Ballerini, D.; Leygue, J. P.; Rigal, L.; Pourquie, J., Ethanol production from lignocellulosic biomass. *Oil & Gas Science and Technology* **1999**, 54, (1), 67-94.
- 10 - Anastas, P.; Warner, J., *Green Chemistry: Theory and Practice*. 1998; 160 pp., Oxford Univ. Press Oxford
- 11 - Plusquellec, D.; Chevalier, G.; Talibert, R.; Wroblewski, H., Synthesis and characterization of 6-O-(N-heptylcarbonyl)-methyl- α -D-glucopyranoside, a new surfactant for membrane studies. *Analytical biochemistry* **1989**, 179, (1), 145-53.
- 12 - Rabetafika, H. N.; Paquot, M.; Dubois, P., Features of plant-based polymers with special applications in plastic field. *Biotechnologie, Agronomie, Societe et Environnement* **2006**, 10, (3), 185-196.
- 13 - Monties, B., *Les Polymères Végétaux: Polymères Pariétaux et Alimentaires non Azotés*. 1980; 343 pp.
- 14 - Hartmann, M. H., High molecular weight polylactic acid polymers. *Biopolymers from Renewable Resources* **1998**, 367-411.
- 15 - Doi, Y.; Steinbuechel, A.; Editors, *Biopolymers, Volume 4: Polyesters III, Applications and Commercial Products*. 2002; 398 pp., Wiley: Weinheim
- 16 - Moore, J. A.; Bunting, W. W., Polyesters and polyamides containing isomeric furan dicarboxylic acids. *Polymer Science and Technology (Plenum)* **1985**, 31, (Adv. Polym. Synth.), 51-91.
- 17 - Moreau, C.; Belgacem, M. N.; Gandini, A., Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers. *Topics in Catalysis* **2004**, 27, (1-4), 11-30.
- 18 - Pelletier, H.; Gandini, A., Preparation of acrylated and urethanated triacylglycerols. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2006**, 108, (5), 411-420.

- 19 - Pelletier, H.; Belgacem, N.; Gandini, A., Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, (6), 3218-3221.
- 20 - Buchholz, K.; Yaacoub, E.; Warn, S.; Skeries, B.; Wick, S.; Boeker, M. Polymers of unsaturated sugars, their preparation and their use. 94-4408391, 4408391, 19940312., 1995.
- 21 - Deppe, O.; Glumer, A.; Yu, S.; Buchholz, K., Synthesis and co-polymerization of an unsaturated 1,5-anhydro-D-fructose derivative. *Carbohydrate Research* **2004**, 339, (12), 2077-2082.
- 22 - Black, W. A. P.; Dewar, E. T.; Rutherford, D., Polymerization of unsaturated derivatives of 1,2:5,6-di-O-isopropylidene-D-glucofuranose. *Journal of the Chemical Society* **1963**, (Sept.), 4433-9.
- 23 - Kawasaki, T.; Osaka, Y.; Yamaguchi, Y.; Ono, S. High polymeric substance having saccharide side chains. 81-290206, 4465827, 19810805., 1984.
- 24 - Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E., *Organic Chemistry, Pt. 1. 2nd Ed.* 1996; 628 pp., Wiley New York
- 25 - Clacens, J. M.; Pouilloux, Y.; Barrault, J., Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis, A: General* **2002**, 227, (1-2), 181-190.
- 26 - Klotz, W.; Schmidt, R. R., Anomeric O-alkylation. 11. Anomeric O-alkylation of O-unprotected hexoses and pentoses - convenient synthesis of decyl, benzyl, and allyl glycosides. *Liebigs Annalen der Chemie* **1993**, (6), 683-90.
- 27 - Jarosz, S.; Szewczyk, K., Allylation of sugar diols under phase transfer conditions using potassium carbonate as a base. Unexpected formation of cyclic carbonates. *Polish Journal of Chemistry* **2000**, 74, (8), 1115-1122.
- 28 - Bhattacharjee, A.; Chattopadhyay, P.; Kundu, A. P.; Mukhopadhyay, R.; Bhattacharjya, A., A simple procedure for O-allylation of carbohydrate derivatives using phase transfer catalyst. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* **1996**, 35B, (1), 69-70.
- 29 - Dubber, M.; Lindhorst, T. K., Synthesis of octopus glycosides: core molecules for the construction of glycoclusters and carbohydrate-centered dendrimers. *Carbohydrate Research* **1998**, 310, (1-2), 35-41.
- 30 - Boysen, M. M. K.; Lindhorst, T. K., An unusual side-reaction in the perallylation of a glucoside brought about by sodium hydride. *Journal of Carbohydrate Chemistry* **2000**, 19, (3), 407-412.
- 31 - Fischer, E., *Chem. Ber.* **1893**, 26, 2400-2410.
- 32 - Finch, P.; Iskander, G. M.; Siriwardena, A. H., Convenient syntheses of 2,3,5-tri-O-benzyl-arabino- and -ribofuranoses via their allyl glycosides. *Carbohydrate Research* **1991**, 210, 319-25.

- 33 - Ruiz, J. M. J.; Osswald, G.; Petersen, M.; Fessner, W. D., The "Natural Strategy" for the glycosidase-assisted synthesis of simple glycosides. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2001**, 11, (4-6), 189-197.
- 34 - Trofimov, B. A.; Parshina, L. N.; Oparina, L. A.; Tantsyrev, A. P.; Khil'ko, M. Y.; Vysotskaya, O. V.; Stepanov, A. V.; Gusarova, N. K.; Henkelmann, J., Direct vinylation of glucose derivatives with acetylene. *Tetrahedron* **2007**, 63, (47), 11661-11665.
- 35 - Okimoto, Y.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y., Development of a Highly Efficient Catalytic Method for Synthesis of Vinyl Ethers. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (8), 1590-1591.
- 36 - Watanabe, W. H.; Conlon, L. E., Homogeneous metal salt catalysis in organic reactions. I. The preparation of vinyl ethers by vinyl transesterification. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79, 2828-33.
- 37 - Perrine, T. D.; Glaudemans, C. P. J.; Ness, R. K.; Kyle, J.; Fletcher, H. G., Jr., Syntheses with partially benzylated sugars. VII. The anomeric vinyl D-glucopyranosides. *Journal of Organic Chemistry* **1967**, 32, (3), 664-9.
- 38 - Weintraub, P. M.; King, C.-H. R., Syntheses of Steroidal Vinyl Ethers Using Palladium Acetate-Phenanthroline as Catalyst. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62, (5), 1560-1562.
- 39 - Handerson, S.; Schlaf, M., Palladium(II)-Catalyzed Transfer Vinylation of Protected Monosaccharides. *Organic Letters* **2002**, 4, (3), 407-409.
- 40 - Bosch, M.; Handerson, S.; Schlaf, M., Optimized synthesis of vinyl ether sugars and vinyl glycosides through transfer vinylation catalyzed by (4,7-ph₂-phen) Pd(OOCCF₃)₂. *Journal of Carbohydrate Chemistry* **2008**, 27, (2), 103-112.
- 41 - Matsuzaki, K.; Ito, H.; Kawamura, T.; Uryu, T., Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies on the stereochemical configurations of 2,4-dimethoxypentane and poly(alkyl vinyl ethers). *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1973**, 11, (5), 971-87.
- 42 - Fujimori, K.; Organ, P. P.; Costigan, M. J.; Craven, I. E., Relative reactivity of free monomers and donor-acceptor complex in alternating copolymerization of isobutyl vinyl ether with maleic anhydride from rate of polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* **1986**, A23, (5), 647-55.
- 43 - Zubov, V. P.; Kumar, M. V.; Masterova, M. N.; Kabanov, V. A., Reactivity of allyl monomers in radical polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* **1979**, A13, (1), 111-31.
- 44 - Burget, D.; Mallein, C.; Fouassier, J. P., Visible light induced polymerization of maleimide-vinyl and maleimide-allyl ether based systems. *Polymer* **2003**, 44, (25), 7671-7678.
- 45 - Crivello, J. V.; Rajaraman, S. K., Transition metal-catalyzed tandem isomerization and cationic polymerization of allyl ethers. II. Structural and mechanistic studies. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1997**, 35, (10), 1985-1997.

- 46 - Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Sasano, M., Synthesis of functional polymers bearing cyclic carbonate groups from (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl vinyl ether. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 32, (2), 301-8.
- 47 - Decker, C.; Bianchi, C.; Decker, D.; Morel, F., Photoinitiated polymerization of vinyl ether-based systems. *Progress in Organic Coatings* **2001**, 42, (3-4), 253-266.
- 48 - Bevington, J. C.; Huckerby, T. N.; Hunt, B. J.; Jenkins, A. D., The effects of allyl ethers upon radical polymerizations. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry* **2001**, A38, (7), 627-640.
- 49 - Johansson, M.; Hult, A., Influence of allyl ethers on free radical polymerization of styrene. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1991**, 29, (1), 9-14.
- 50 - Johansson, M.; Hult, A., Influence of allyl ethers in coating resins. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1991**, 29, (11), 1639-44.
- 51 - Mahrholz, T.; Klein, J.; Klein, T., New poly(sodium carboxylate)s based on saccharides, 1: Synthesis and characterization of ionic allyl glycoside polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, 203, (18), 2640-2649.
- 52 - Du Plessis, T. A.; Lustig, A.; Greyling, E., Radiation-induced copolymerization of ethyl vinyl ether with dibutyl maleate. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* **1977**, A11, (5), 1015-25.
- 53 - Baldwin, M. G., Kinetics of alternating copolymerization. *Journal of Polymer Science* **1965**, 3, (2;Pt. A), 703-10.
- 54 - Odian, G., *Principles of Polymerization, 4th Edition*. 2004; 768 pp., Wiley New York
- 55 - Alfrey, T., Jr.; Price, C. C., Relative reactivities in vinyl copolymerization. *Journal of Polymer Science* **1947**, 2, 101-6.
- 56 - Braun, D.; Hu, F., Polymers from non-homopolymerizable monomers by free radical processes. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, (3), 239-276.
- 57 - Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Editors, *Polymer Handbook, Fourth Edition*. 1998; p 1920 pp., Wiley New York
- 58 - Bengough, W. I.; Park, G. B.; Young, R. A., Free radical initiated polymerization of diethylfumarate. *European Polymer Journal* **1975**, 11, (4), 305-8.
- 59 - Carta, F. S.; Soccol, C. R.; Ramos, L. P.; Fontana, J. D., Production of fumaric acid by fermentation of enzymic hydrolyzates derived from cassava bagasse. *Bioresource Technology* **1998**, 68, (1), 23-28.
- 60 - Jansen, J. F. G. A.; Houben, E. E. J. E.; Tummers, P. H. G.; Wienke, D.; Hoffmann, J., Real-time infrared determination of photoinitiated copolymerization reactivity ratios: Application of the Hilbert transform and critical evaluation of data analysis techniques. *Macromolecules* **2004**, 37, (6), 2275-2286.

Chapitre 2 : Etude de la réactivité de monomères modèles

La bonne compréhension de la réactivité d'éthers de vinyle et d'éthers d'allyle en copolymérisation radicalaire photo-amorcée avec le fumarate ou le maléate de diéthyle passe par l'étude approfondie de monomères modèles. La phase initiale de notre projet a donc consisté en l'étude de monomères monofonctionnels vinylés ou allylés simples de type alkyle dont la structure a été progressivement variée et enrichie.

Cette partie a pour premier objectif d'étudier de manière comparative la réactivité des éthers de vinyle et des éthers d'allyle. Des travaux ont déjà montré dans la littérature attestent de la bonne réactivité des éthers de vinyle en copolymérisation de type donneur-accepteur.⁵² Cette étude préliminaire a permis de placer les éthers d'allyle par rapport à ces derniers en terme de réactivité. Les paramètres réactionnels ont ensuite été modifiés afin d'optimiser la copolymérisation d'éthers d'allyle notamment en termes de vitesse initiale de polymérisation et de conversion finale. Des monomères plus complexes issus de monosaccharides ont été utilisés comme monomère modèle. Leurs structures ont été choisies de manière rationnelle afin de pouvoir les discuter.

1 Choix des monomères

1.1 Principes généraux

1.1.1 Aspect fondamental

L'étude de monosaccharides vinylés ou allylés en copolymérisation de type donneur/accepteur peut s'avérer complexe du fait de la structure des molécules. Un certain nombre de paramètres peut influencer sur la réactivité de tels monomères :

- ✓ En raison de la présence de fonctions éther et hydroxyle sur la structure hydrocarbonée, les glucides sont porteurs de sites de transfert privilégiés en chimie radicalaire. Ils peuvent donc modifier la réactivité des systèmes en copolymérisation. En effet, les hydrogènes situés sur les carbones secondaires portant un groupement hydroxyle peuvent facilement être arrachés (Schéma 28). L'isopropanol est par exemple connu pour être un bon agent de transfert.⁶¹

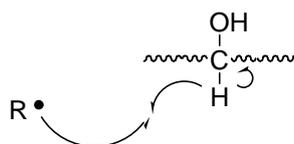


Schéma 28 : Sites de transfert privilégiés sur les monosaccharides

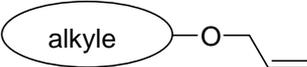
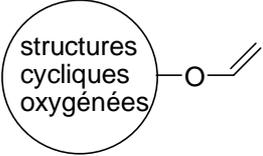
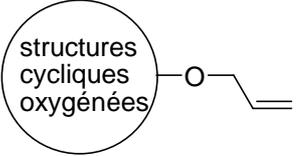
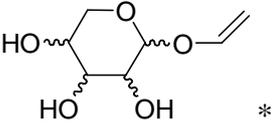
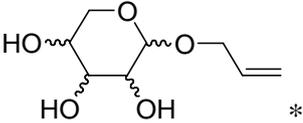
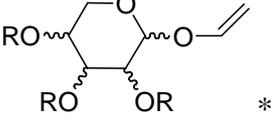
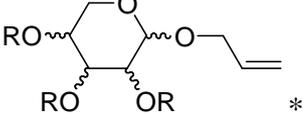
- ✓ La présence d'oxygènes cycliques et de fonctions hydroxyle peut avoir une influence sur les interactions intermoléculaires et donc la polarité du milieu. Ces fonctions peuvent avoir un rôle sur la formation du complexe à transfert de charge.
- ✓ La présence de fonctions hydroxyle peut également avoir un rôle sur la viscosité du milieu et par conséquent sur sa réactivité.

Le nombre de paramètres structuraux influant sur la réactivité des systèmes nous a conduit à appréhender de manière progressive cette étude. Des monomères modèles de structures simples ont préalablement été étudiés, puis la structure de ces molécules a été variée et enrichie progressivement pour prendre en compte les caractéristiques des monosaccharides :

- ✓ Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des éthers d'allyle et de vinyle issus d'alkyles. La longueur de la chaîne alkylée a également été modifiée afin d'observer son influence.
- ✓ Des fonctions hydroxyle ont été introduites sur les chaînes alkyles afin de modifier la polarité du milieu et d'en étudier l'effet.
- ✓ L'utilisation de modèles simples possédant des oxygènes cycliques a été envisagée afin de modifier la polarité du milieu et afin de se rapprocher de la structure des monosaccharides.
- ✓ Enfin, des monosaccharides modifiés par l'insertion d'éthers d'allyle et d'éthers de vinyle ont été utilisés. Nous avons également choisi de protéger certaines des fonctions hydroxyle sur ces monosaccharides afin de modifier leur concentration et d'en étudier leur influence.

Les caractéristiques recherchées pour ces monomères modèles ont été regroupées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Caractéristiques des monomères modèles envisagés

Monomères modèles éthers de vinyle	Monomères modèles éthers d'allyle
	
	
	
	
	

R= H ou alkyle

* sous forme pyranosique ou furanosique

1.1.2 Aspects expérimentaux

Le choix des monomères modèles s'est fait en prenant en compte d'une part la structure de la molécule et d'autre part la possibilité de l'utiliser en copolymérisation en film liquide sans solvant.

La copolymérisation en masse implique un certain nombre de contraintes que doivent respecter les monomères :

- ✓ Premièrement, il est nécessaire que les monomères utilisés soient parfaitement définis en termes de pureté. Un mélange de forme (pyranosique ou furanosique) par exemple n'est pas envisageable dans un premier temps pour pouvoir établir des relations structure-réactivité. En revanche, nous n'avons pas tenu compte des formes anomériques (α ; β).

- ✓ La copolymérisation se réalisant en film liquide en absence de solvant, les monomères de départ doivent être liquides à température ambiante.
- ✓ Afin d'éviter tout problème d'évaporation et donc de variation non souhaitée de la composition au cours de la réaction, les monomères utilisés ne doivent pas être volatils et avoir un point d'ébullition suffisamment élevé.

C'est en prenant en compte ces principes que nous avons choisi nos monomères modèles vinylés et allylés.

1.2 Monomères vinylés

L'éther de vinyle le plus simple pouvant être utilisé comme monomère modèle est le (vinyloxy)éthane (éthyl-vinyl-éther ; EVE). Néanmoins ce composé étant particulièrement volatil à température ambiante, ($T_{eb}=36^{\circ}\text{C}$) il ne peut pas être utilisé en copolymérisation en film liquide sans solvant. Nous nous sommes donc tournés vers d'autres éthers de vinyle commerciaux. Le 1-(vinyloxy)butane (butyl-vinyl-éther ; BVE ; $T_{eb}=94^{\circ}\text{C}$) ou le 4-(vinyloxy)butan-1-ol (hydroxybutyl-vinyl-éther ; HBVE ; $T_{eb}=189^{\circ}\text{C}$) peuvent quant à eux être utilisés comme monomères modèles sans trop de problèmes d'évaporation.

L'ensemble des molécules utilisées est présenté en termes de nomenclature systématique, nom d'usage, structure et acronyme à la fin de ce manuscrit (p259).

1.2.1 Synthèse d'éthers de vinyle

Nous fait le choix de varier progressivement la structure des composés étudiés, dans un premier temps en allongeant la chaîne carbonée de l'alkyle, puis en utilisant des molécules dont la structure se rapproche de la structure des monosaccharides. Le 1-(vinyloxy)hexane (hexyl-vinyl-éther ; HVE), ainsi que le 2,2-diméthyl-4-(vinyloxyméthyl)-1,3-dioxane (vinyl-isopropylidène glycérol ; VIG) ont donc été choisis pour compléter la liste des monomères vinylés modèles. Ces molécules n'étant pas commerciales, elles ont été synthétisées au laboratoire par transvinylation catalysée par un complexe du palladium (II) en présence d'éthyl-vinyl-éther et de l'alcool de départ dans le dichlorométhane.^{38,40} Les synthèses de ces molécules sont décrites sur le Schéma 29.

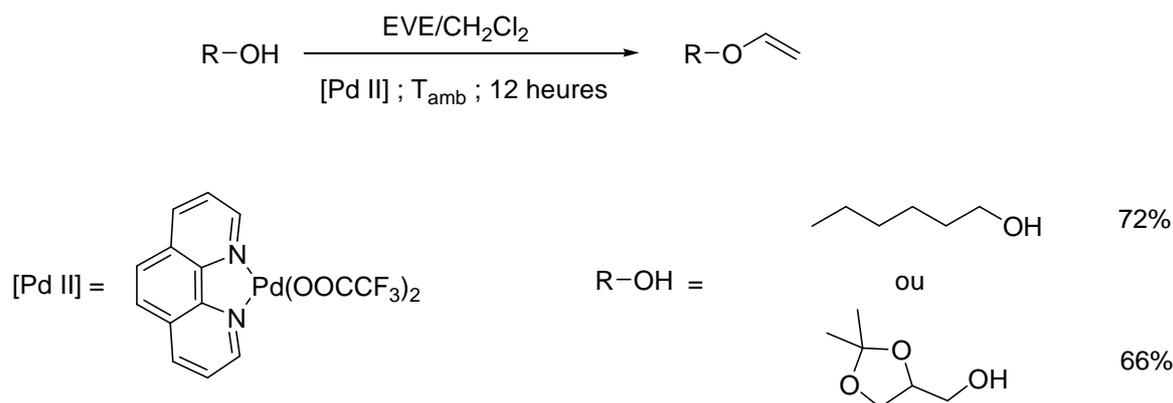


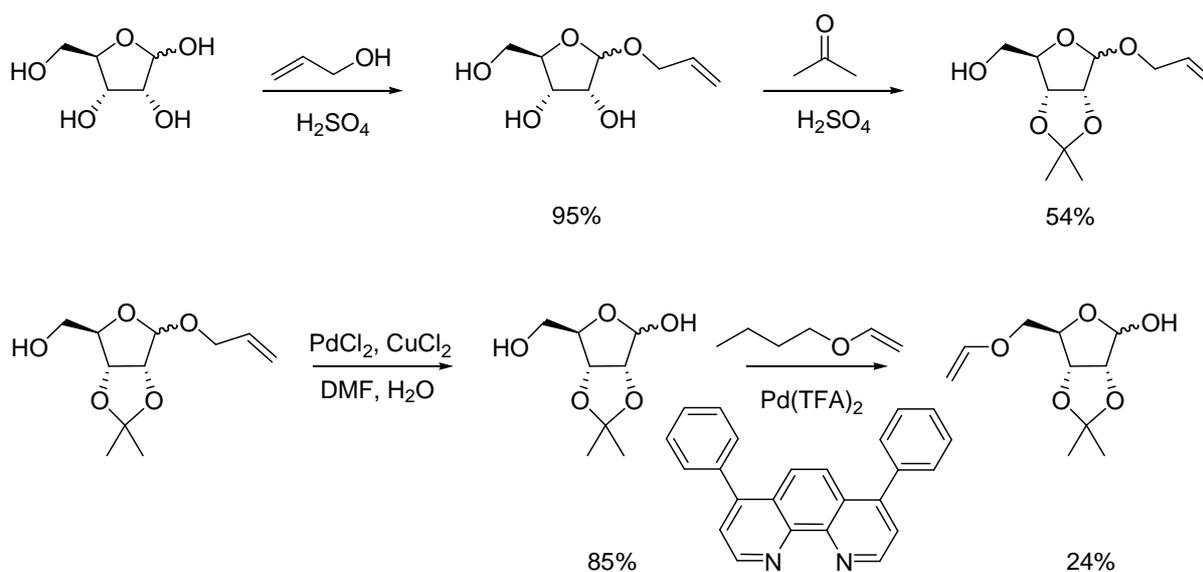
Schéma 29 : Synthèse de HVE et VIG

Ces molécules sont obtenues avec de bons rendements de 72% pour HVE et 66% pour VIG.

Enfin, pour achever cette liste, deux monomères modèles issus de monosaccharides ont été utilisés : le 5-*O*-vinyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose et le vinyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside. Les synthèses de ces deux molécules sont décrites dans les paragraphes suivants.

1.2.2 Synthèse du 5-*O*-vinyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose

La synthèse du 5-*O*-vinyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose déroule en quatre étapes en partant du D-ribose comme le montre le Schéma 30.

Schéma 30 : Synthèse du 5-*O*-vinyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose

Les deux premières étapes consistent en la synthèse de l'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (AIR) et seront décrites au paragraphe 1.3.2. Lors de la troisième étape, la position anomérique de l'AIR est déprotégée en présence de PdCl₂ et CuCl₂ selon le procédé de Wacker.^{62,63} Le 2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose (IR) est alors obtenu avec un rendement de 85%. L'IR peut alors être vinylé par catalyse au palladium en présence de butyl-vinyl-éther. Le 5-*O*-vinyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose est alors obtenu avec un rendement de 24%.

1.2.3 Synthèse du vinyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside

La synthèse de cette molécule s'effectue en quatre étapes en partant du D-ribose comme le montre le Schéma 31.

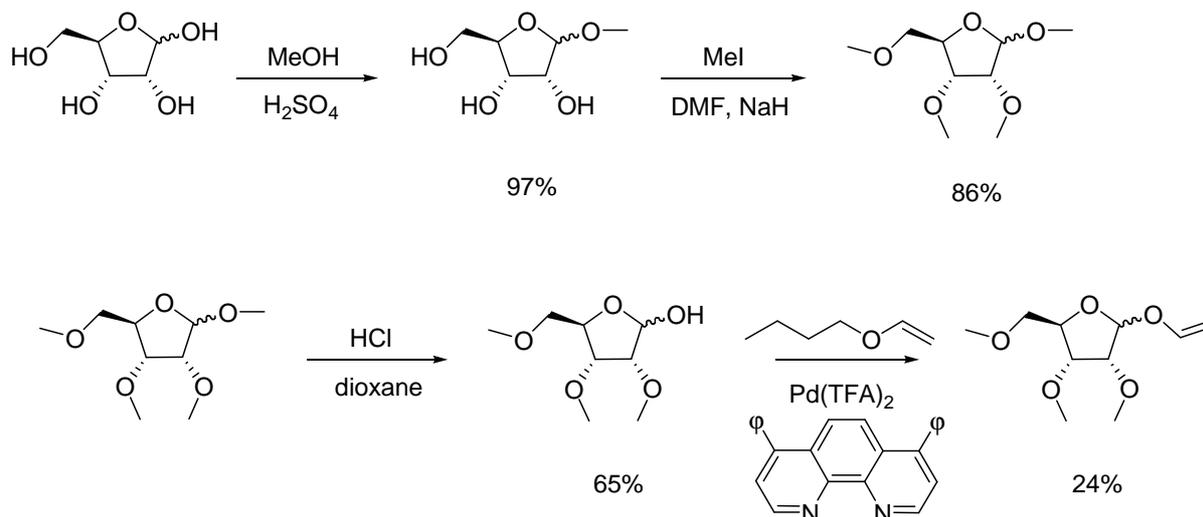


Schéma 31 : Synthèse du vinyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside

Les deux premières étapes consistent à modifier sous forme d'éthers méthylique les hydroxyles, d'abord sur la position anomérique par O-glycosylation de Fischer³¹ en présence de méthanol avec un catalyseur acide, puis, par la méthode de Williamson,²⁵ les positions 2, 3 et 5 en présence de iodométhane dans le DMF en milieu basique. Cette stratégie a été préférée à la méthylation directe des quatre fonctions hydroxyle libres car elle est décrite dans la littérature comme étant plus efficace.⁶⁴

La déprotection de la position anomérique est ensuite effectuée par hydrolyse (processus inverse de la O-glycosylation de Fischer) en introduisant le méthyl-2,3,5-tri-*O*-

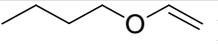
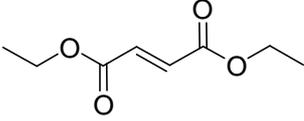
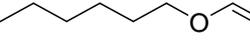
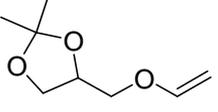
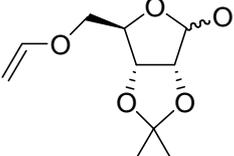
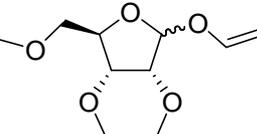
méthyl-D-ribofuranoside dans le dioxane en présence d'un acide fort.^{65,66} Les trois premières étapes sont réalisées avec de bons rendements, supérieurs à 65%.

La dernière étape est l'étape de vinylation catalysée au palladium en présence de butyl-vinyl-éther. Le vinyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside est obtenu avec un rendement de 24%.

1.2.4 Bilan des monomères modèles éther de vinyle

Six monomères vinylés modèles ont donc été sélectionnés pour l'étude préliminaire de la réactivité des éthers de vinyle en copolymérisation de type donneur-accepteur photo-amorcées avec le fumarate et le maléate de diéthyle. Ces molécules sont représentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Monomères modèles vinylés

Monomères donneurs (éthers de vinyle)	Monomères accepteurs
 BVE	 DEF
 HBVE	
 HVE	
 VIG	
 VIR	
 VTMR	
	 DEM

La pureté des molécules synthétisées a été vérifiée par des méthodes analytiques : la spectroscopie de RMN ¹H et ¹³C, la spectrométrie de masse ESI-MS ainsi que la microanalyse. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le chapitre 5. On peut notamment identifier l'apparition de deux pics en RMN ¹³C lors de la vinylation des molécules. Les déplacements chimiques de ces pics sont présentés dans le Tableau 8 en fonction du monomère.

Tableau 8 : Signaux caractéristiques de la fonction éther de vinyle en RMN ^{13}C

	δ_1 (ppm)	δ_2 (ppm)
HVE	152,1	86,2
VIG	151,6	86,9
VIR	151,2	87,1
VTMR	148,8	81,2

1.3 Monomères allylés

1.3.1 Allylation d'alcools simples

Comme pour les éthers de vinyle, la molécule allylée la plus simple est l'(allyloxy)éthane (allyl-éthyl-éther ; AEE), cependant sa volatilité ne lui permet pas non plus d'être utilisée aisément en copolymérisation en film liquide ($T_{\text{eb}}=65^\circ\text{C}$).

D'autres molécules allylées moins volatiles ont été synthétisées au laboratoire et utilisées en tant que monomères modèles. La même série que pour les éthers de vinyle a été synthétisée : le 1-(allyloxy)hexane (allyl-hexyl-éther ; AHE) et le 4-(allyloxyméthyl)-2,2-diméthyl-1,3-dioxolane (allyl-isopropylidène glycérol ; AIG) par éthérisation de Williamson²⁵ partant des alcools correspondant dans un mélange toluène/soude, en présence de bromure d'allyle et d'un catalyseur à transfert de phase (le bromure de tétrabutylammonium) comme le décrit le Schéma 32.

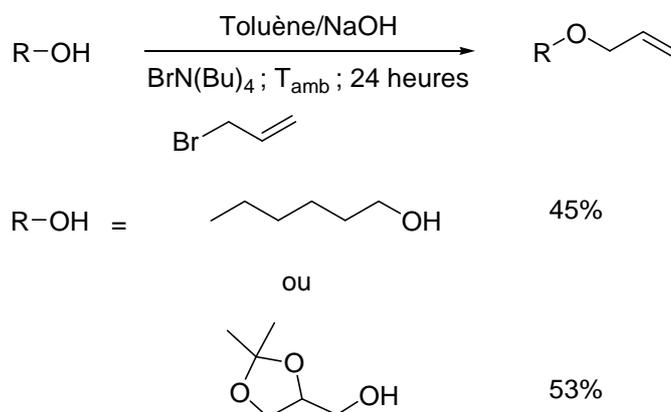


Schéma 32 : Allylation des alcools

Les produits ont été synthétisés avec des rendements moyens de 45 et 53%. Le but premier étant d'obtenir des produits en quantité suffisante pour l'étude de la copolymérisation, ces rendements n'ont pas été optimisés.

Le 4-(allyloxyméthyl)-1,3-dioxolan-2-one (éther allylique du carbonate de glycérol ; ACG) a également été synthétisé par étherification de Williamson en partant du carbonate de glycérol en présence de bromure d'allyle et d'une base forte (NaH) dans le DMF (Schéma 33).

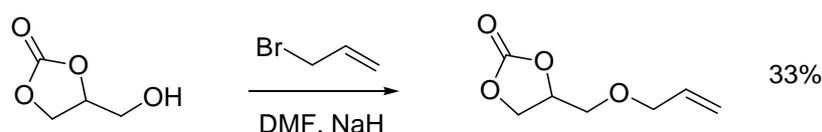


Schéma 33 : Alkylation du carbonate de glycérol

L'ACG est obtenu avec un rendement de 33%. Ce faible rendement peut être expliqué par une ouverture du cycle pendant la synthèse.

Après l'étude de ces molécules simples, nous avons envisagé l'étude de molécules monoallylées plus complexes dérivées de pentoses.

1.3.2 Dérivés allylés de pentoses

Nous nous sommes proposés d'étudier comme molécules modèles des dérivés monoallylés de pentose. L'allylation d'un pentose en position anomérique se réalise aisément par O-glycosylation de Fischer.³¹

Nous avons testé l'allylation en position anomérique sur trois pentoses : le D-xylose, le L-arabinose et le D-ribose.³² Les pentoses sont mis en présence d'alcool allylique en milieu acide comme décrit dans le Schéma 34. La température optimale de la réaction dépend de la nature du pentose à allyler.

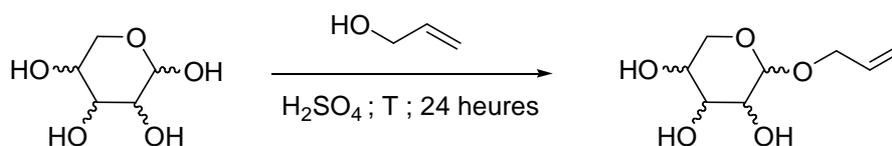
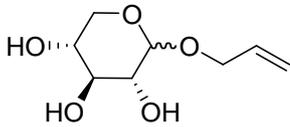
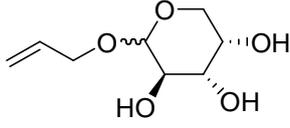
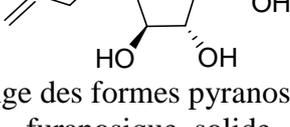


Schéma 34 : Alkylation de la position anomérique des pentoses

Les résultats obtenus pour ces trois synthèses sont résumés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Synthèse de dérivés allylés de pentoses

Sucre de départ	Température de la réaction	Rendement	Produits obtenus
D-xylose	80°C	79%	 Forme pyranosique, solide
L-arabinose	80°C	84%	 Mélange des formes pyranosique et furanosique, solide
D-ribose	Température ambiante	96%	 Forme furanosique, liquide visqueux

Les trois réactions sont menées à terme avec de très bons rendements (supérieurs à 80%) comme décrit dans la littérature.³² La forme (pyranosique ou furanosique) du pentoside synthétisé dépend de la nature du monosaccharide de départ. Ainsi, pour le D-xylose la forme pyranosique est obtenue exclusivement. Pour le D-ribose, la forme furanosique est obtenue exclusivement. Pour le L-arabinose, un mélange de formes pyranosique et furanosique est observé par RMN dans le brut réactionnel.

L'allyl-D-xylopyranoside synthétisé par O-glycosylation se trouve à l'état solide à température ambiante. Les mélanges équimolaires que nous avons réalisés avec le fumarate ou le maléate de diéthyle se présentent à température ambiante sous forme de pâtes semi-solides ne convenant pas à nos essais de photopolymérisation. Il ne peut donc pas être utilisé comme monomère modèle pour l'étude de la copolymérisation en film liquide qui nécessite des monomères à l'état liquide. Le mélange allyl-L-arabinopyranoside et allyl-L-arabinofuranoside obtenu par la O-glycosylation se trouve également à l'état solide. De plus pour notre étude, il est nécessaire d'utiliser des produits purs et bien définis. Une étape de

séparation est envisageable mais pour des raisons de commodité, nous avons opté pour un monomère modèle issu de monosaccharide pouvant être obtenu de manière plus simple.

L'allylation du D-ribose conduit à l'allyl-D-ribofuranoside avec un très bon rendement (96%). Le produit obtenu se trouve sous la forme d'un liquide visqueux à température ambiante. Cette molécule possède toutes les caractéristiques nécessaires pour être utilisée comme monomère modèle.

Afin d'obtenir une autre molécule modèle avec des propriétés différentes en terme de polarité, d'hydrophilie et d'encombrement dans le voisinage du site polymérisable, nous avons modifié l'allyl-D-ribofuranoside (AR) en lui insérant un groupement isopropylidène en positions 2 et 3. Cette réaction s'effectue en présence d'acétone en milieu acide comme l'illustre le Schéma 35.

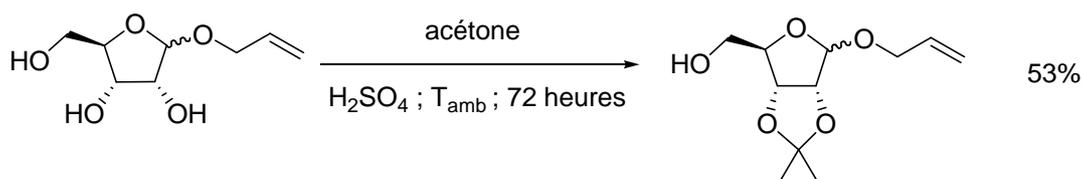


Schéma 35 : Cétalisation de l'allyl-D-ribofuranoside

L'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (AIR) est obtenu avec un rendement de 53%. Ce faible rendement peut s'expliquer par le fait que la réaction est équilibrée. Comme cette synthèse avait essentiellement pour but d'obtenir le monomère pour l'étudier en copolymérisation, il n'a pas été nécessaire de chercher à optimiser le rendement.

Une dernière molécule a été sélectionnée comme monomère modèle : l'allyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (ATMR) (analogue allylé du VTMR). Cette molécule est synthétisée par *O*-glycosylation en partant du 2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranose (intermédiaire obtenu lors de la synthèse du VTMR) en présence d'alcool allylique et d'un catalyseur acide (Schéma 36).

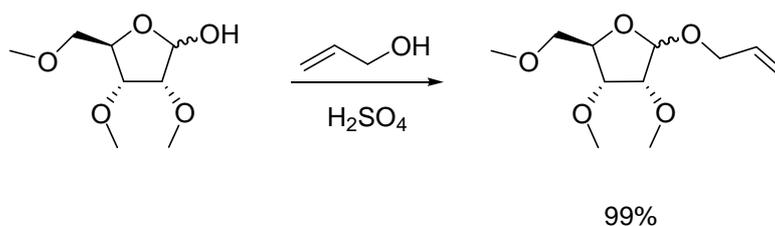


Schéma 36 : Synthèse de l'allyl-2,3,5-tri-O-méthyl-D-ribofuranoside

L'allyl-2,3,5-tri-O-méthyl-D-ribofuranoside a été synthétisé de manière quantitative.

1.3.3 Bilan sur les monomères modèles éther d'allyle

Six molécules pouvant être utilisées comme monomère allylé modèle ont donc été synthétisées. Ces molécules ont été copolymérisées en film liquide avec comme comonomère le fumarate ou le maléate de diéthyle (Tableau 10).

Tableau 10 : Monomères modèles pour allylés

Monomères donneurs (éther d'allyle)	Monomères accepteurs
AHE	
AIG	
ACG	
AR	DEF
AIR	DEM
ATMR	

Comme pour les éthers de vinyle, ces molécules ont été caractérisées par RMN ^1H et ^{13}C , spectrométrie de masse et micro-analyse. Les résultats de ces caractérisations sont détaillés dans le chapitre 5. On observe notamment en RMN ^{13}C l'apparition de trois pics

supplémentaires correspondant à la fonction éther d'allyle. Les valeurs des déplacements chimiques de ces pics sont résumées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Signaux des fonctions éther d'allyle en RMN ^{13}C

	δ_1 (ppm)	δ_2 (ppm)	δ_3 (ppm)
AHE	71,9	135,2	116,7
AIG	74,7	134,2	117,3
ACG	72,7	135,5	117,2
AR	67,8	135,3	113,4
AIR	67,1	134,4	116,7
ATMR	68,4	134,1	117,5

On observe une différence significative des déplacements chimiques des carbones C1 des dérivés de monosaccharides par rapport aux dérivés d'alcool. Ce phénomène est expliqué par le fait que l'on a affaire à des fonctions acétal et non éther.

1.4 Photopolymérisation

Nous avons étudié la réactivité des monomères éther de vinyle et éther d'allyle en copolymérisation radicalaire photo-amorcée de type donneur/accepteur. Le mécanisme idéal d'une telle réaction peut être décrit en considérant la formation d'un complexe à transfert de charge (Schéma 26). Un mécanisme plus conventionnel de copolymérisation avec propagations croisées peut être considéré lorsque la constante de formation du complexe n'est pas suffisamment forte (Schéma 27).

Sous l'action d'une irradiation UV, un photo-amorceur PA₁-PA₂ subit une coupure homolytique conduisant à la formation de deux radicaux. Ces radicaux réagissent sur le complexe à transfert de charge formé par les deux comonomères pour amorcer la polymérisation radicalaire. La propagation s'effectue par homopolymérisation du complexe à transfert de charge ou propagation croisée. La terminaison peut se faire soit par recombinaison soit par dismutation.

Les copolymérisations ont été réalisées en film initialement liquide sans solvant en utilisant comme photo-amorceur une molécule photosensible classiquement utilisée en

photopolymérisation : la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone⁶⁷ (Schéma 37) sous une irradiation monochromatique de 365 nm.

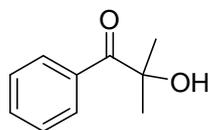


Schéma 37 : 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone

Les conditions expérimentales ont été choisies de manière à être dans des conditions optimales en terme de photochimie :

- ✓ La longueur d'onde de faible énergie (365 nm) ne vient recouvrir qu'une partie de la bande du photo-amorceur sans atteindre les monomères. La Figure 3 présente le spectre d'absorption de la formulation AHE-DEF avec 5% en masse de photo-amorceur.

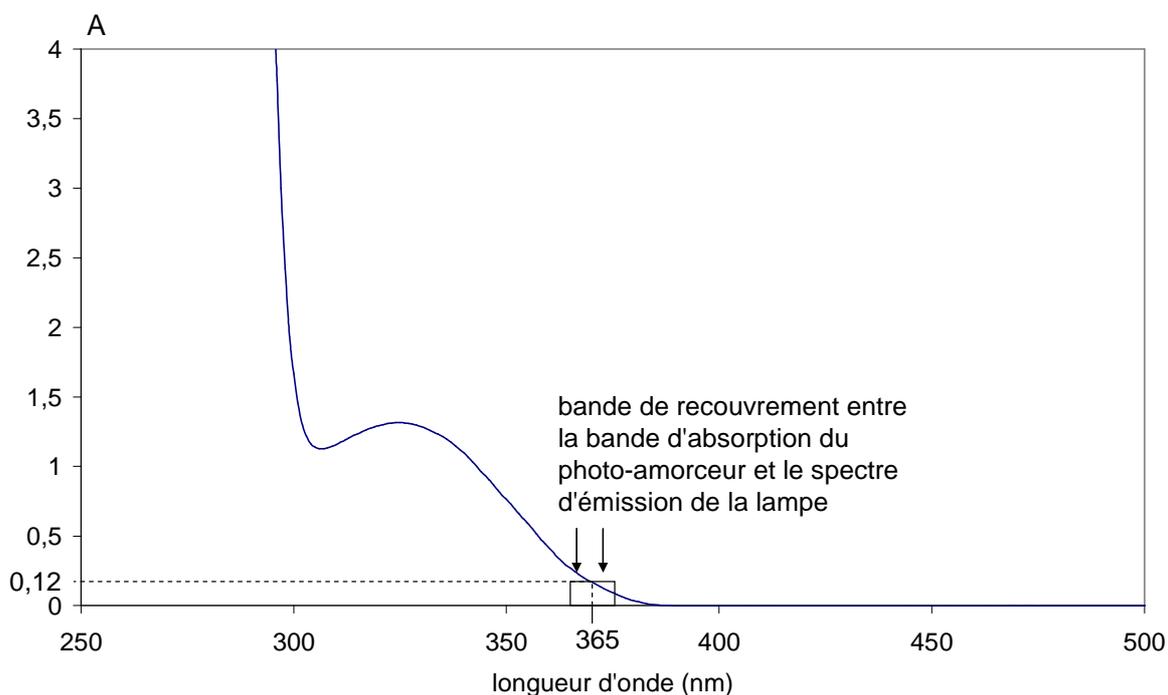


Figure 3 : Spectre d'absorption UV/visible de la formulation AHE-DEF avec 5% en masse de photo-amorceur

- ✓ La faible concentration en photo-amorceur permet l'établissement d'une cinétique de photolyse d'ordre 1 conduisant à une intensité absorbée proportionnelle à la

concentration en photo-amorceur et donc une polymérisation homogène en profondeur dans l'échantillon irradié. Cette propriété est vérifiée pour des faibles absorptions (typiquement inférieures à 0,12). L'ordre 1 de la cinétique de photolyse sera établi dans la suite du chapitre.

2 Copolymérisation de type donneur-accepteur d'éthers de vinyle

2.1 Suivi de la cinétique de copolymérisation

Les formulations ont été préparées en mélangeant le monomère donneur (éther de vinyle) et le monomère accepteur (fumarate ou maléate de diéthyle) en proportion équimolaire. Le photo-amorceur (5 % en masse) est ensuite ajouté à la formulation (le choix de cette proportion en photo-amorceur sera justifié lors de l'étude de la copolymérisation des éthers d'allyle). Après homogénéisation, 15 μL de ce mélange sont placés entre deux faces de NaCl. Le film liquide formé, d'une épaisseur comprise entre 15 et 20 μm , est exposé à différentes doses cumulées. La source de rayonnement UV utilisée est une source monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$ et de puissance $P = 8 \text{ mW.cm}^{-2}$. Les caractéristiques de la source sont décrites dans le chapitre 5 (page 237).

Le Schéma 38 représente la copolymérisation idéale des éthers de vinyle avec le fumarate de diéthyle.

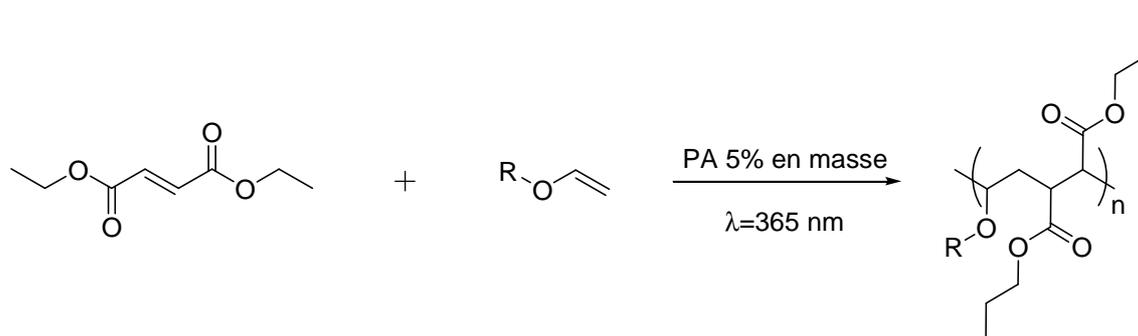


Schéma 38 : Copolymérisation des éthers de vinyle avec le fumarate de diéthyle

Un suivi par spectroscopie infrarouge est réalisé au cours de l'irradiation. La disparition des bandes caractéristiques des insaturations des monomères permet de suivre l'avancement de la copolymérisation. La Figure 4 présente la superposition des spectres

infrarouge de la formulation hexyl-vinyl-éther (HVE) fumarate de diéthyle (DEF) avec 5 % en masse en photo-amorceur (PA) en fonction de la dose d'irradiation.

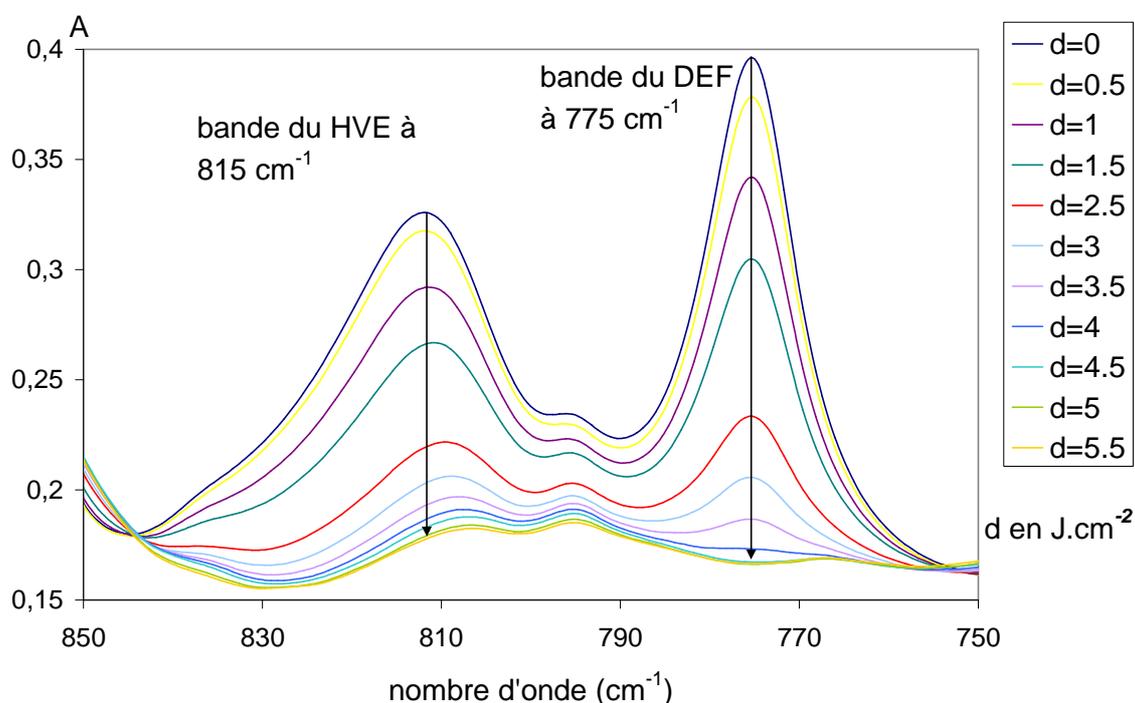


Figure 4 : Suivi cinétique par infrarouge de la copolymérisation de l'hexyl-vinyl-éther avec le fumarate de diéthyle en présence de 5% en masse de photo-amorceur ($\lambda=365$ nm ; $P=8mW.cm^{-2}$)

La bande à 815 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation hors du plan de la double liaison des éthers de vinyle et la bande à 775 cm^{-1} est une bande caractéristique de la déformation de l'insaturation du fumarate de diéthyle. On suit la disparition de ces deux bandes en fonction de la dose d'irradiation. Cette méthode est quantitative puisque l'intensité de la bande d'absorption est directement proportionnelle à la concentration de l'insaturation considérée (loi de Beer-Lambert). Il est alors possible de calculer la conversion des deux comonomères en fonction de la dose d'irradiation en utilisant les formules suivantes (Équation 5) :⁶⁸

Équation 5

$$\pi_{815} = 1 - \frac{A_{815}^d - A_{815}^\infty}{A_{815}^0 - A_{815}^\infty} \quad \pi_{775} = 1 - \frac{A_{775}^d - A_{775}^\infty}{A_{775}^0 - A_{775}^\infty}$$

π_{815} : conversion de l'éther de vinyle

π_{775} : conversion du fumarate de diéthyle

A_{815}^d : absorbance à 815 cm^{-1} pour la dose d

A_{815}^0 : absorbance initiale à 815 cm^{-1}

A_{775}^d : absorbance à 775 cm^{-1} pour la dose d

A_{775}^0 : absorbance initiale à 775 cm^{-1}

A_{815}^∞ : absorbance à 815 cm^{-1} pour une dose infinie

A_{775}^∞ : absorbance à 775 cm^{-1} pour une dose infinie

On trace alors la conversion en fonction de la dose d'irradiation pour les deux comonomères. La Figure 5 présente ce tracé pour la formulation hexyl-vinyl-éther/fumarate de diéthyle avec 5% en masse en photo-amorceur.

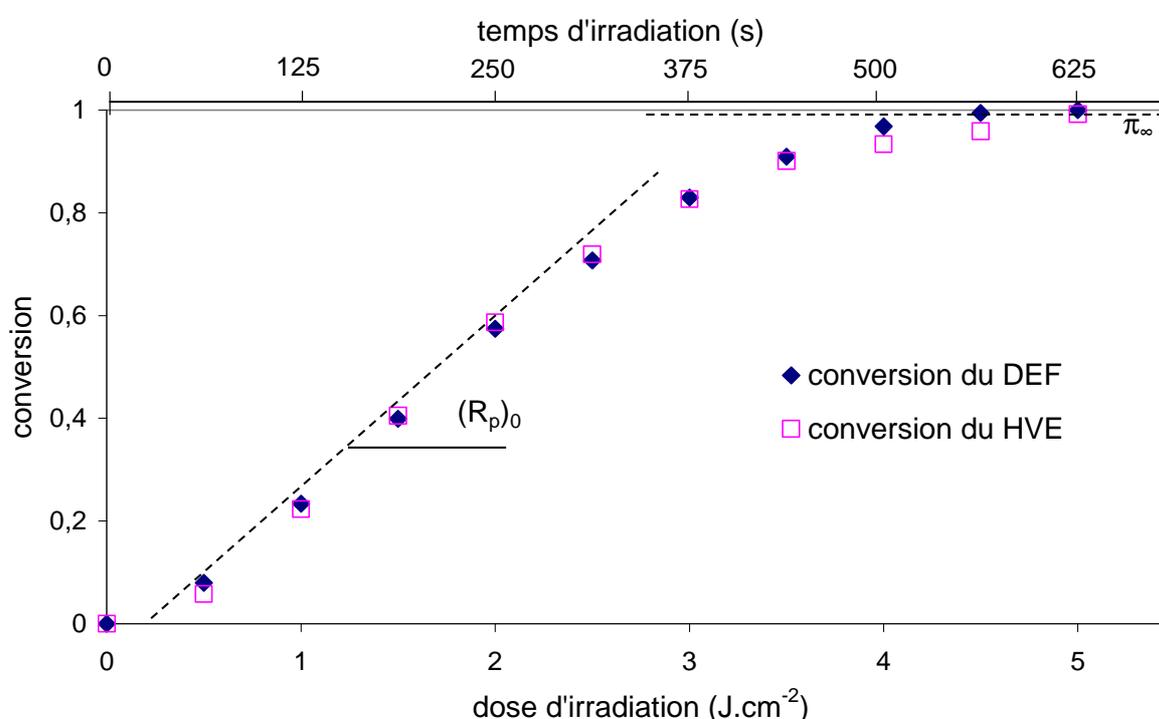


Figure 5 : Conversion en fonction de la dose d'irradiation pour le système DEF-HVE avec 5% en masse en photo-amorceur ($\lambda=365\text{ nm}$; $P=8\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

On observe une disparition quasi-simultanée des deux comonomères au cours de la polymérisation. Ce résultat conforte une copolymérisation parfaitement alternée bien établie pour les éthers de vinyle qui homopolymérisent mal dans les mêmes conditions (HVE avec 5 % en masse de photo-amorceur $(R_p)_0=0,3\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ $\pi_\infty=12\%$). Ces suivis cinétiques permettent d'étudier de manière quantitative la réactivité en copolymérisation de ces monomères : on extrait deux grandeurs fondamentales : la vitesse de polymérisation initiale $((R_p)_0)$ et la conversion finale (π_∞) . Celles-ci sont identiques pour les deux comonomères. La

conversion finale (π_∞) est lue directement sur le graphe, alors que la vitesse initiale de polymérisation est obtenue en multipliant la pente k de la tangente à $d=0$ par la concentration initiale en monomère $[M]_0$ (Équation 6). La pente k initialement lue sur le graphe en $\text{cm}^2.\text{J}^{-1}$ est rapportée en s^{-1} en la multipliant par la puissance de la lampe ($8.10^{-3} \text{ W.cm}^{-2}$).

Équation 6

$$(R_p)_0 = k[M]_0$$

$$(R_p)_0 \text{ en } \text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k \text{ en } \text{s}^{-1}$$

$$[M]_0 \text{ en } \text{mmol.kg}^{-1}$$

La réactivité en copolymérisation donneur-accepteur des éthers de vinyle a été comparée avec celle de fonctions réactives classiquement utilisées en polymérisation, les acrylates. Nous avons réalisé un suivi cinétique de l'acrylate de butyle (BA) et du mélange équimolaire BVE-DEF dans les mêmes conditions expérimentales. La disparition de l'insaturation de la fonction acrylate à 810 cm^{-1} a été suivie. Les deux grandeurs caractéristiques pour la copolymérisation BVE-DEF et pour la polymérisation de BA sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Grandeurs caractéristiques de réactivité pour le système BVE-DEF et pour le BA

	$(R_p)_0$ ($\text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	π_∞ (%)
BVE-DEF	22	100
BA	240	100

Comme l'acrylate de butyle, le système donneur-accepteur BVE-DEF atteint des conversions infinies proches de 100%. De plus, les deux vitesses initiales de polymérisation ne diffèrent que d'un facteur 10. Ce résultat montre la bonne réactivité des éthers de vinyle en film liquide sans solvant et permet d'envisager des applications au niveau industriel comme pour les formulations à base acrylate.

Afin d'étudier de manière plus précise la réactivité de tels systèmes, deux paramètres ont été déclinés : la nature de l'éther de vinyle et celle du monomère accepteur.

2.2 Influence de la nature de l'éther de vinyle

Comme décrit dans le paragraphe 1.2, six monomères vinyliques ont été étudiés : le butyl-vinyl-éther (BVE), l'hexyl-vinyl-éther (HVE), hydroxybutyl-vinyl-éther (HBVE), le vinyl-isopropylidène glycérol (VIG), le 5-*O*-vinyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose (VIR), et le vinyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (VTMR). Les copolymérisations de ces monomères avec le DEF ont été réalisées dans les conditions expérimentales décrites précédemment. Les courbes de conversion en fonction de la dose d'irradiation pour les six systèmes sont représentées sur la Figure 6.

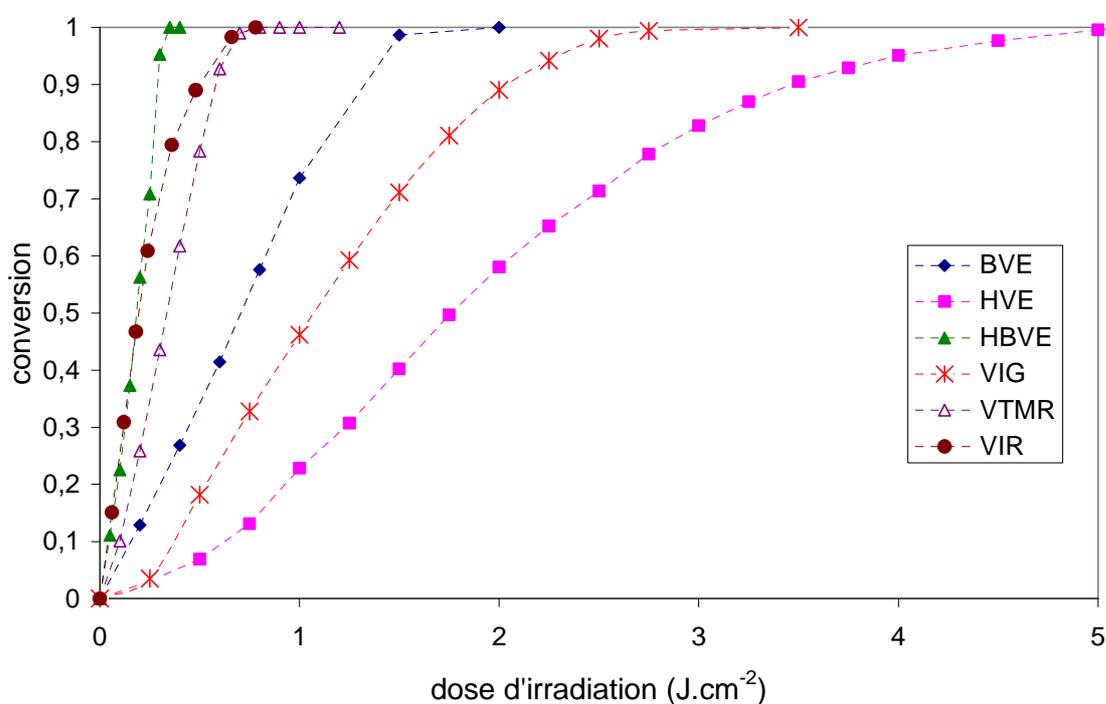


Figure 6 : Conversion en fonction de la dose d'irradiation pour les monomères vinyliques copolymérisés avec le DEF (%PA=5% en masse ; $\lambda=365\text{ nm}$; $P=8\text{ mW.cm}^{-2}$)

Pour chaque système, la disparition des deux comonomères étant simultanée, un seul point de conversion est représenté sur la courbe pour chaque mesure. Les différences de conversion entre les deux comonomères est dans chaque cas inférieures à 3%. Les vitesses initiales de polymérisation et les conversions finales ont été déduites de ces suivis cinétiques et sont détaillées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Grandeurs caractéristiques pour la copolymérisation des éthers de vinyle avec le fumarate de diéthyle (5% en masse de PA ; $\lambda=365$ nm ; P=8 mW.cm⁻²)

	$(R_p)_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π_∞ (%)
BVE-DEF	22	100
HVE-DEF	9	100
HBVE-DEF	76	100
VIG-DEF	14	100
VTMR-DEF	31	100
VIR-DEF	51	100

De ces résultats, nous pouvons tirer un certain nombre de conclusions.

- ✓ La réactivité est plus faible pour le HVE ($(R_p)_0=9$ mmol.kg⁻¹.s⁻¹) que pour le BVE ($(R_p)_0=22$ mmol.kg⁻¹.s⁻¹). La présence d'une chaîne aliphatique plus longue pour le HVE conduisant à une gêne stérique plus importante peut expliquer ces différences. De plus, à cause de cette chaîne plus longue, la polarité du système diminue ainsi que la concentration en fonctions réactives. La formation du complexe à transfert de charge serait alors moins aisée et conduirait à une diminution de la vitesse de polymérisation.⁵⁶ Ce résultat peut se confirmer en comparant la réactivité des systèmes HVE-DEF et VIG-DEF. En effet, le VIG possède une structure cyclique et la présence d'atomes d'oxygène conduit à des systèmes plus polaires. On a formation d'un complexe à transfert de charge plus facilement et donc augmentation de la vitesse initiale de copolymérisation ($(R_p)_0=14$ mmol.kg⁻¹.s⁻¹).
- ✓ Le système HBVE-DEF possède une réactivité très supérieure à celles des autres systèmes ($(R_p)_0=76$ mmol.kg⁻¹.s⁻¹). La polarité plus élevée du système HBVE-DEF peut expliquer ce résultat. De plus, avec la présence du groupement hydroxyle du HBVE, des liaisons hydrogène se forment. La molécule peut ainsi se comporter comme une molécule difonctionnelle avec l'intervention d'une autoaccélération par effet de gel :⁶⁹ l'augmentation de la viscosité du système par la création d'un réseau tridimensionnel va conduire à une baisse de la mobilité des radicaux. La réaction de propagation est alors favorisée par rapport aux réactions de terminaison augmentant ainsi la vitesse de copolymérisation.

Pour conclure, la réactivité des systèmes éther de vinyle-DEF dépend de la nature du monomère donneur. La réactivité tend à augmenter avec la polarité du milieu, ainsi qu'avec la formation de liaisons physiques intermoléculaires fortes de type liaison hydrogène.

Un approche possible pour analyser ces résultats en terme d'interactions intermoléculaires consiste à utiliser le paramètre δ_H de Hansen. En 1936, Hildebrand définit le paramètre δ afin d'évaluer la capacité de solubilité de deux solvants. Un solvant S_1 de paramètre δ_1 et un solvant S_2 de paramètre δ_2 seront d'autant plus miscibles que δ_1 et δ_2 sont proches. En 1966 Hansen relie trois paramètres considérés comme indépendants au paramètre de Hildebrand par la formule suivante (Équation 7) :⁷⁰

Équation 7

$$\delta = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_H^2}$$

Avec δ paramètre de Hildebrand

δ_p δ_d δ_H paramètres de Hansen

Le paramètre de dispersion δ_d de Hansen traduit la présence de liaisons intermoléculaires faibles de type non dipôle-non dipôle, typiquement observées pour les produits organiques tels que les hydrocarbures.

Le paramètre polaire δ_p de Hansen traduit la présence de liaisons intermoléculaires modérées de type dipôle-dipôle, typiquement observées dans les composés comme les cétones les esters ou les éthers.

Le paramètre δ_H de Hansen traduit la présence de liaisons intermoléculaires fortes de type liaisons hydrogène observées pour les alcools ou les amines. Ce dernier paramètre peut donc être un bon outil pour déterminer la présence de liaisons intermoléculaires fortes pour les monomères étudiés.

Les paramètres δ_H de Hansen pour les différents monomères donneurs ont été calculés en utilisant la méthode de contribution de groupes de Stephanis et Panayiotou.⁷¹ Dans ce modèle, le paramètre δ_H de Hansen s'écrit (Équation 8) :

Équation 8

$$\delta_H = (\sum N_i C_i + \sum M_j D_j + 7,9793) \text{ MPa}^{0,5}$$

Avec C_i , la contribution du premier ordre du groupe i , et N_i , son occurrence et D_j , la contribution du second ordre du groupe j , et M_j , son occurrence.

Un exemple de calcul du paramètre δ_H pour le HBVE est donné dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Contributions du premier et second ordre pour le calcul du paramètre δ_H de Hansen du HBVE

Groupes du 1 ^{er} ordre	δ_H	Occurrence
-CH ₂ -	-0,4119	3
-CH ₂ -O-	-0,1528	1
CH ₂ =CH-	-1,2985	1
-OH	7,1908	1
Groupe du 2 nd ordre	δ_H	Occurrence
-C-O-CH=CH ₂	1,1344	1

On obtient pour le HBVE un paramètre δ_H de Hansen de 13,6 MPa^{0,5}.

Ce paramètre a été calculé pour tout les monomères vinylés et les valeurs obtenues sont présentées Tableau 15.

Tableau 15 : Paramètre δ_H de Hansen pour les monomères vinylés

Monomère	BVE	HVE	HBVE	VIG	VIR	VTMR
Paramètre δ_H en MPa ^{0,5}	6,1	5,2	13,6	6,6	12,1	9,6

La Figure 7 représente la vitesse initiale de copolymérisation entre les monomères vinylés et le fumarate de diéthyle.

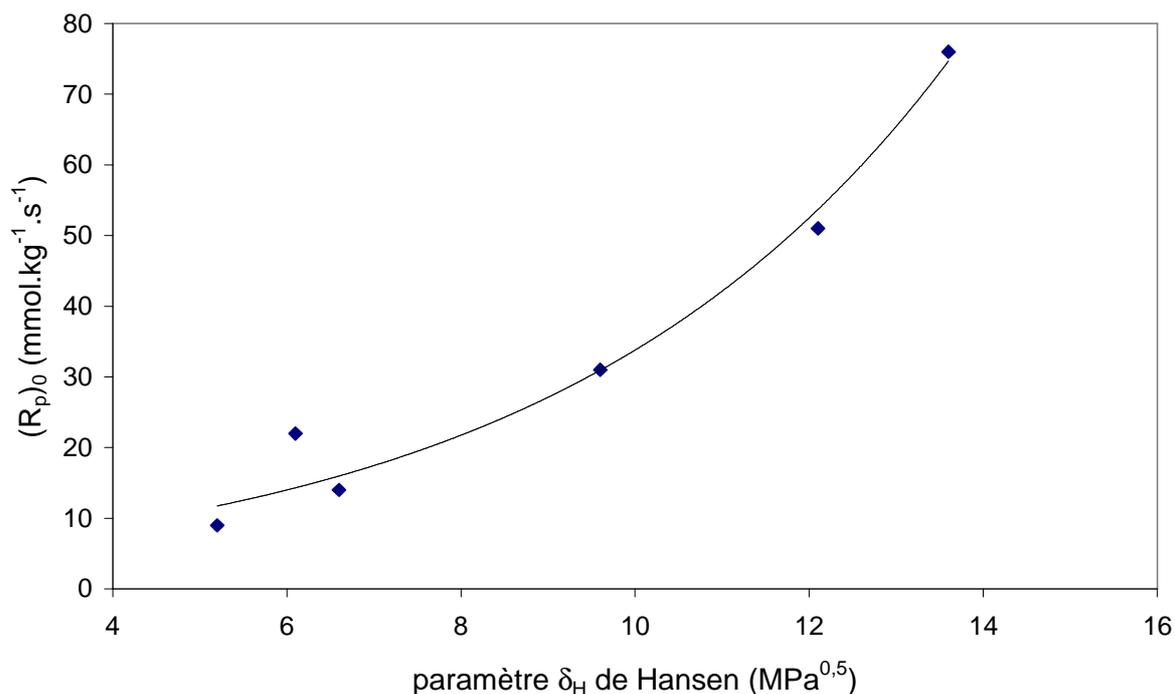


Figure 7 : Vitesses initiales de copolymérisation en fonction du paramètre δ_H de Hansen des monomères vinylés avec le fumarate de diéthyle

La Figure 7 montre bien la corrélation entre la vitesse initiale de polymérisation et la présence de liaisons physiques fortes dans le milieu réactionnel telles que des liaisons hydrogène. Les monomères issus de monosaccharides riches en fonctions hydroxyle sont par conséquent de bons candidats en terme de réactivité pour la copolymérisation de type donneur/accepteur.

Un certain nombre de travaux a déjà été effectué concernant l'influence de la structure de monomères acryliques ou méthacryliques sur les vitesses de polymérisation. En conclusion de ces travaux, les auteurs ont montré que la présence de liaisons intermoléculaires fortes a un rôle important sur les différentes étapes de la polymérisation :

- ✓ l'efficacité du photo-amorceur augmente en milieu polaire conduisant à des vitesses de polymérisation plus élevées,^{72,73}
- ✓ la polarité du milieu permet de diminuer les énergies d'activation des réactions de propagation augmentant ainsi la réactivité,^{74,75}

- ✓ les hydrogènes présents sont des sites de transfert privilégiés pouvant conduire à des phénomènes de réticulation et donc d'auto-accélération.⁷⁶ Avec la présence de liaisons hydrogène fortes les monomères se comportent comme des monomères polyfonctionnels impliquant le même effet. Les réactions de propagations sont alors favorisées,
- ✓ les vitesses de terminaison diminuent avec la polarité du milieu conduisant à une augmentation de la vitesse de polymérisation.⁷⁷

Ces phénomènes ont lieu simultanément et conduisent tous à une meilleure réactivité des systèmes avec l'augmentation de la polarité du milieu.

Le deuxième paramètre étudié est la nature du monomère accepteur.

2.3 Influence de la nature du monomère accepteur

Les mêmes suivis cinétiques ont été réalisés en utilisant comme monomère accepteur le maléate de diéthyle (DEM) (Schéma 39).

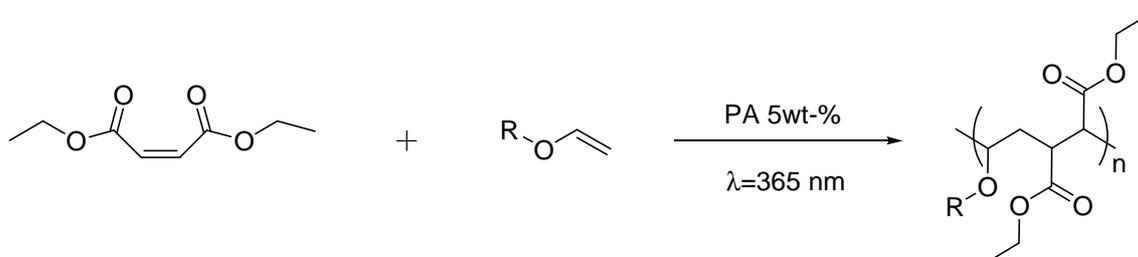


Schéma 39 : Copolymérisation d'éthers de vinyle avec le maléate de diéthyle

La bande caractéristique de l'éther de vinyle se situe à 815 cm⁻¹. Le maléate de diéthyle possède deux bandes caractéristiques à 835 et 810 cm⁻¹. Le suivi cinétique de copolymérisation du système BVE-DEM est présenté sur la Figure 8.

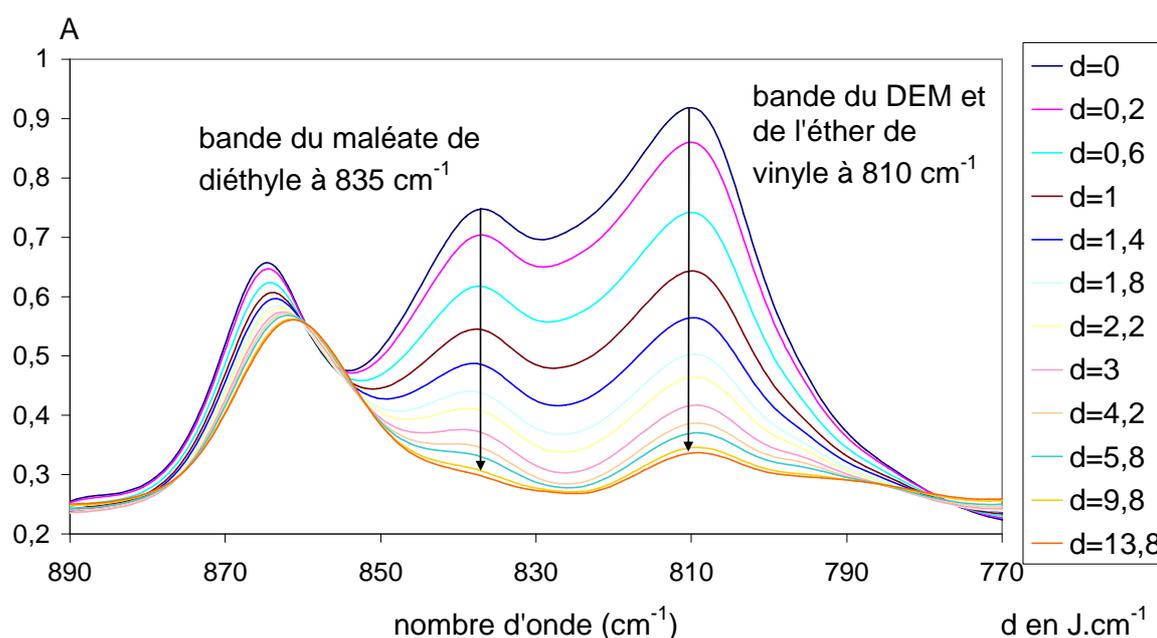


Figure 8 : Suivi cinétique de la copolymérisation du BVE avec le maléate de diéthyle (%PA=5% en masse ; $\lambda=365$ nm ; $P=8$ mW.cm⁻²)

La bande de l'éther de vinyle étant superposée à la deuxième bande du maléate de diéthyle, pour pouvoir estimer l'intensité à 810 cm^{-1} due à l'éther de vinyle, nous avons soustrait à la bande à 810 cm^{-1} la composante due au DEM estimée à $A_{810}^{\text{DEM}}=1,2 A_{835}^{\text{DEM}}$ d'après le spectre infrarouge du DEM pur. Les conversions pour les deux comonomères ont ensuite été calculées de la même manière que pour le fumarate de diéthyle (Équation 5).

La Figure 9 présente les courbes de conversion en fonction de la dose d'irradiation pour les monomères vinylés copolymérisés avec le maléate de diéthyle. Comme avec le fumarate de diéthyle, les deux monomères disparaissent de manière simultanée. Une seule série de points a donc été représentée sur le graphe pour chaque mesure.

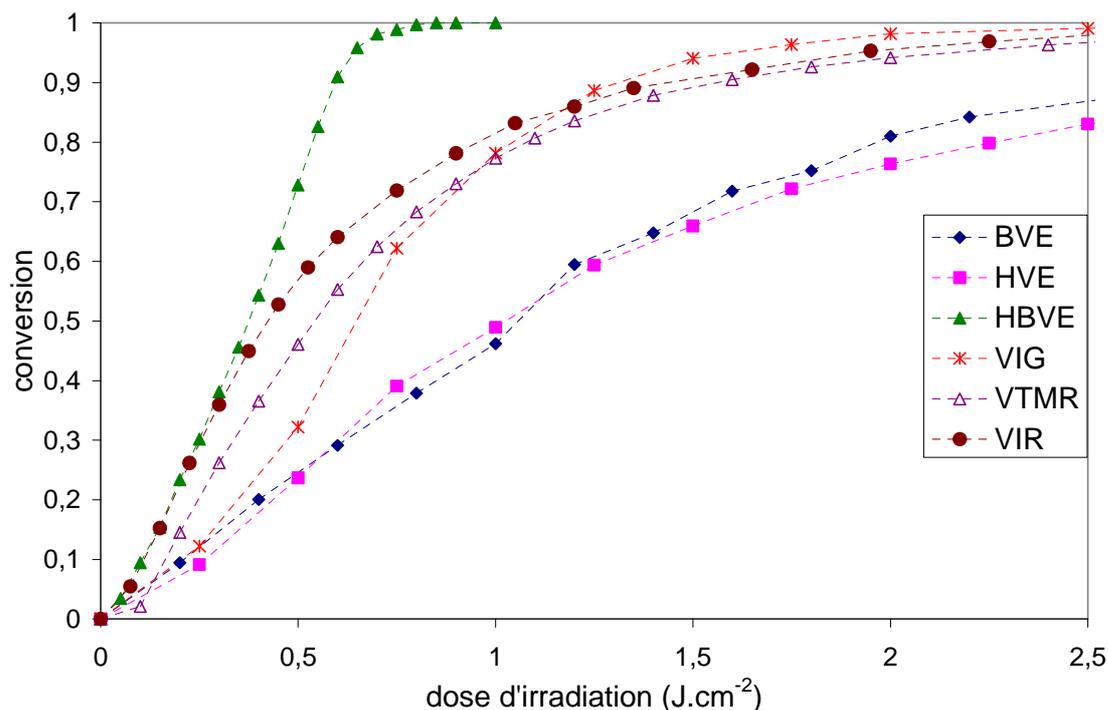


Figure 9 : Conversion en fonction de la dose d'irradiation pour les monomères vinyliques copolymérisés avec le maléate de diéthyle (%PA=5% en masse ; $\lambda=365$ nm ; $P=8$ mW.cm⁻²)

Les deux grandeurs caractéristiques (vitesse initiale de polymérisation $(R_p)_0$ et conversion infinie π_∞) sont reportées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Grandeurs caractéristiques pour la copolymérisation des éthers de vinyle avec le maléate de diéthyle (5% en masse de PA ; $\lambda=365$ nm ; $P=8$ mW.cm⁻²)

	$(R_p)_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π_∞ (%)
BVE-DEM	14	100
HVE-DEM	13	100
HBVE-DEM	42	100
VIG-DEM	19	100
VTMR-DEM	21	100
VIR-DEM	31	100

Les valeurs des grandeurs caractéristiques issues des suivis cinétiques de copolymérisation des éthers de vinyle avec le DEM confirment les résultats obtenus avec le DEF. En effet, la disparition simultanée des deux comonomères confirme la formation d'un copolymère parfaitement alterné. De plus, la réactivité du système augmente avec la polarité du monomère donneur. Ainsi, la vitesse initiale de polymérisation pour les monomères HBVE ($(R_p)_0=42$ mmol.kg⁻¹.s⁻¹) et VIG ($(R_p)_0=19$ mmol.kg⁻¹.s⁻¹) est bien supérieure à celle des monomères BVE ($(R_p)_0=14$ mmol.kg⁻¹.s⁻¹) et HVE ($(R_p)_0=13$ mmol.kg⁻¹.s⁻¹).

Au terme de cette étude, les réactivités du DEM et du DEF ont pu être comparées de manière quantitative. Les vitesses initiales de polymérisation sont similaires pour les deux monomères accepteurs avec les systèmes mettant en jeu le BVE, le HVE et le VIG. Néanmoins, pour un système donneur-accepteur comportant un monomère très bon donneur d'électron comme le HBVE, on observe une diminution significative de la vitesse initiale de polymérisation. Ce résultat confirme la moins bonne réactivité du DEM par rapport au DEF en copolymérisation radicalaire de type donneur-accepteur⁵⁶. Une concentration moins importante du complexe à transfert de charge dans le milieu (constante de formation du complexe plus faible pour le DEM que pour le DEF) peut expliquer ce phénomène. On peut mettre en évidence ce résultat en considérant les paramètres Q et e de Alfrey et Price. Ces paramètres sont présentés dans le chapitre 1 et sont résumés dans le Tableau 17 pour le fumarate et le maléate de diéthyle.

Tableau 17 : Paramètres Q et e de Alfrey et Price pour le fumarate et le maléate de diéthyle

	Q	e
DEF	0,25	2,26
DEM	0,059	1,49

Le paramètre Q traduit la stabilité du radical formé. Cette dernière est meilleure pour le fumarate de diéthyle. Le paramètre e informe sur la polarité du milieu. Le paramètre e pour le DEF est supérieur à celui du DEM et donc les complexes à transfert de charges peuvent être plus facilement formés.

Comme pour la copolymérisation avec le fumarate de diéthyle, la vitesse initiale de polymérisation en fonction du paramètre δ_H de Hansen a été tracée pour la copolymérisation avec le maléate de diéthyle (Figure 10).

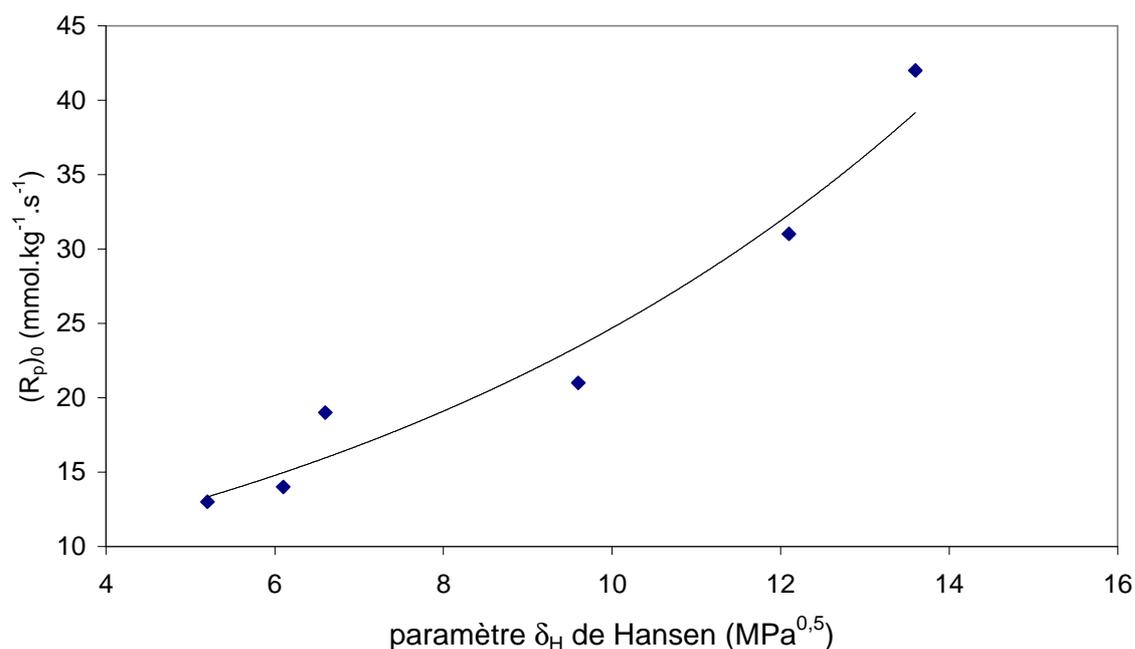


Figure 10 : Vitesses initiales de copolymérisation en fonction du paramètre δ_H de Hansen des monomères vinylés avec le maléate de diéthyle

De la même manière qu'avec le fumarate de diéthyle, la vitesse initiale de copolymérisation augmente avec la présence de liaisons physiques fortes dans le milieu réactionnel.

2.4 Bilan

La bonne réactivité des éthers de vinyle en copolymérisation par voie radicalaire de type donneur-accepteur photo-amorcée montre l'intérêt de l'utilisation de telles fonctions réactives pour la valorisation de pentoses. La synthèse de nouveaux polymères originaux à fort taux de carbone renouvelable peut donc être envisagée par cette voie.

Une autre fonction réactive de type donneur a également été étudiée : les éthers d'allyle. Ces fonctions réactives ont un caractère donneur moins fort que les éthers de vinyle mais il est possible de les copolymériser par voie radicalaire avec un comonomère accepteur⁶⁰. La suite du chapitre traitera de leur copolymérisation dans les mêmes conditions expérimentales avec le fumarate et le maléate de diéthyle.

3 Copolymérisation de type donneur-accepteur d'éthers d'allyle

Comme pour les éthers de vinyle, l'étude des éthers d'allyle s'est effectuée de manière progressive en commençant par des monomères alkylés simples (allyl-hexyl-éther (AHE)) et en modifiant progressivement la nature du monomère.⁷⁸ L'allyl-isopropylidène-glycérol (AIG) et l'éther d'allyle du carbonate de glycérol (ACG) dont les structures se rapprochent plus des monosaccharides ont été analysés. Enfin le suivi de la réactivité de monomères allylés modèles s'est achevé avec trois molécules dérivées de monosaccharides : l'allyl-D-ribofuranoside, l'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside et l'allyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside. Ces trois derniers monomères diffèrent en terme de fonctions hydroxyle libres et vont permettre d'étudier l'influence de la présence de fonctions hydroxyle sur la réactivité des monomères en copolymérisation donneur-accepteur.

3.1 Suivi cinétique des copolymérisations

De la même manière que pour les éthers de vinyle, la réactivité en copolymérisation par voie radicalaire photo-amorcée de type donneur-accepteur des éthers d'allyle a été étudiée par spectroscopie infrarouge en suivant la disparition des bandes caractéristiques de déformation hors du plan des insaturations des deux comonomères. Le Schéma 40 présente la copolymérisation idéale entre un éther d'allyle et le fumarate de diéthyle.

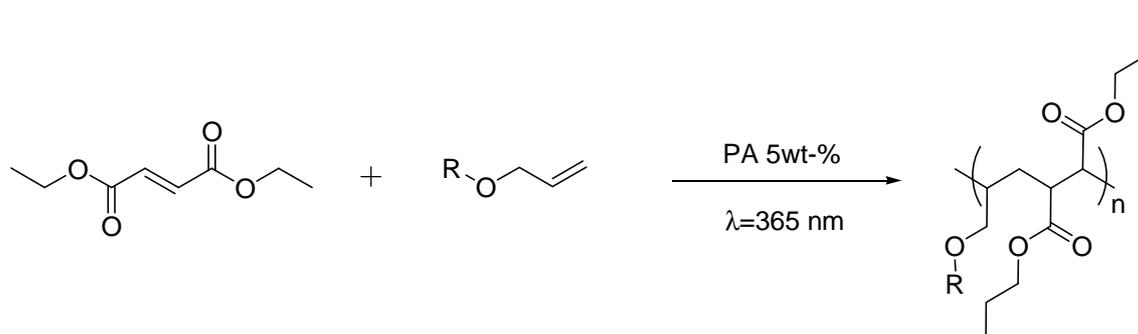


Schéma 40 : Copolymérisation d'éthers d'allyle avec le fumarate de diéthyle

La disparition des bandes caractéristiques des insaturations du DEF à 775 cm^{-1} et de l'éther d'allyle à 930 cm^{-1} a été suivie quantitativement. La Figure 11 présente le profil cinétique de copolymérisation de l'allyl-hexyl-éther avec le fumarate de diéthyle en présence de 5 % en masse de photo-amorceur (2-hydroxy-2-méthylpropiophénone) sous une irradiation de longueur d'onde $\lambda=365\text{ nm}$.

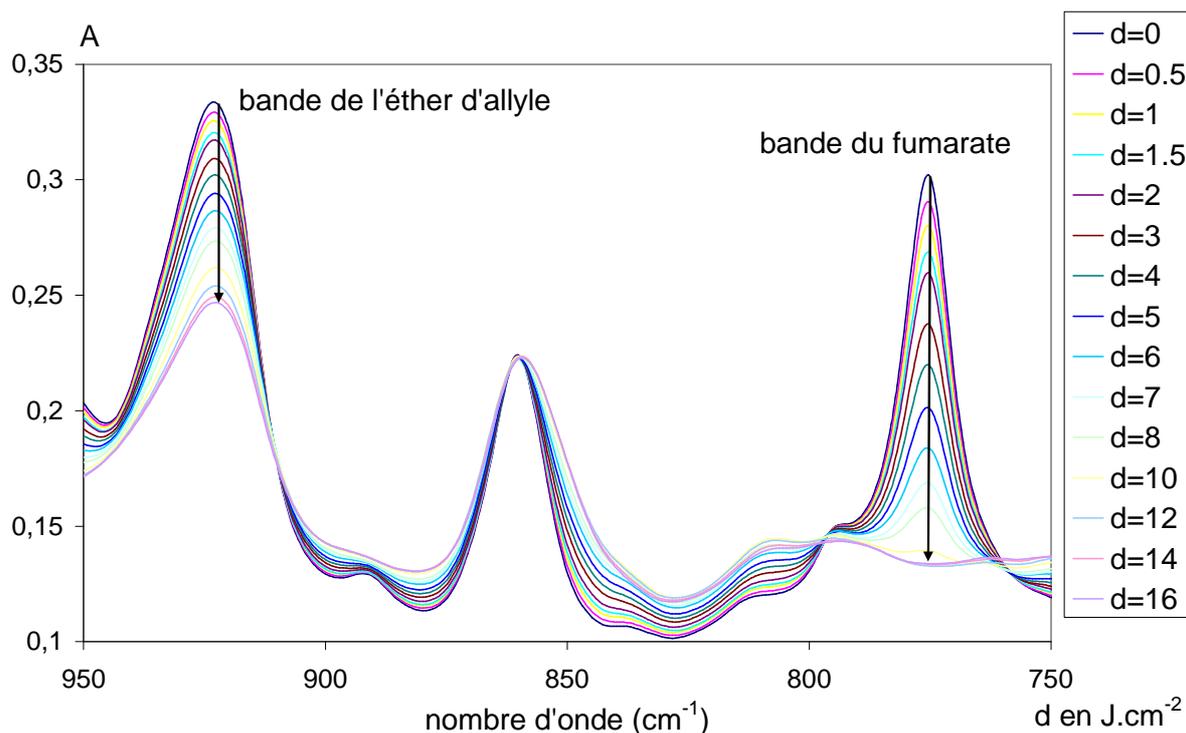


Figure 11 : Suivi cinétique par infrarouge de la copolymérisation de AHE avec le DEF (5% en masse de PA ; $\lambda=365$ nm ; $P=8$ mW.cm⁻²)

Ces données nous permettent de tracer la conversion en fonction de la dose d'irradiation en considérant les équations suivantes (Équation 9) :

Équation 9

$$\pi_{930} = 1 - \frac{A_{930}^d - A_{930}^\infty}{A_{930}^0 - A_{930}^\infty} \quad \pi_{775} = 1 - \frac{A_{775}^d - A_{775}^\infty}{A_{775}^0 - A_{775}^\infty}$$

π_{930} : conversion de l'éther de vinyle

π_{775} : conversion du fumarate de diéthyle

A_{930}^d : absorbance à 930 cm⁻¹ pour la dose d

A_{930}^0 : absorbance initiale à 930 cm⁻¹

A_{775}^d : absorbance à 775 cm⁻¹ pour la dose d

A_{775}^0 : absorbance initiale à 775 cm⁻¹

A_{775}^∞ : absorbance à 775 cm⁻¹ pour une dose infinie

A_{930}^∞ : absorbance à 930 cm⁻¹ pour une dose infinie

Pour la bande de l'insaturation du fumarate de diéthyle, l'absorbance pour la dernière mesure est considérée comme nulle et servira de ligne de base. L'absorbance pour la dose d est donc déterminée par différence. L'absorbance pour la bande de l'éther d'allyle est mesurée

en utilisant comme ligne de base une droite passant par les deux points bas de la bande. La Figure 12 représente la conversion des deux monomères en fonction de la dose d'irradiation.

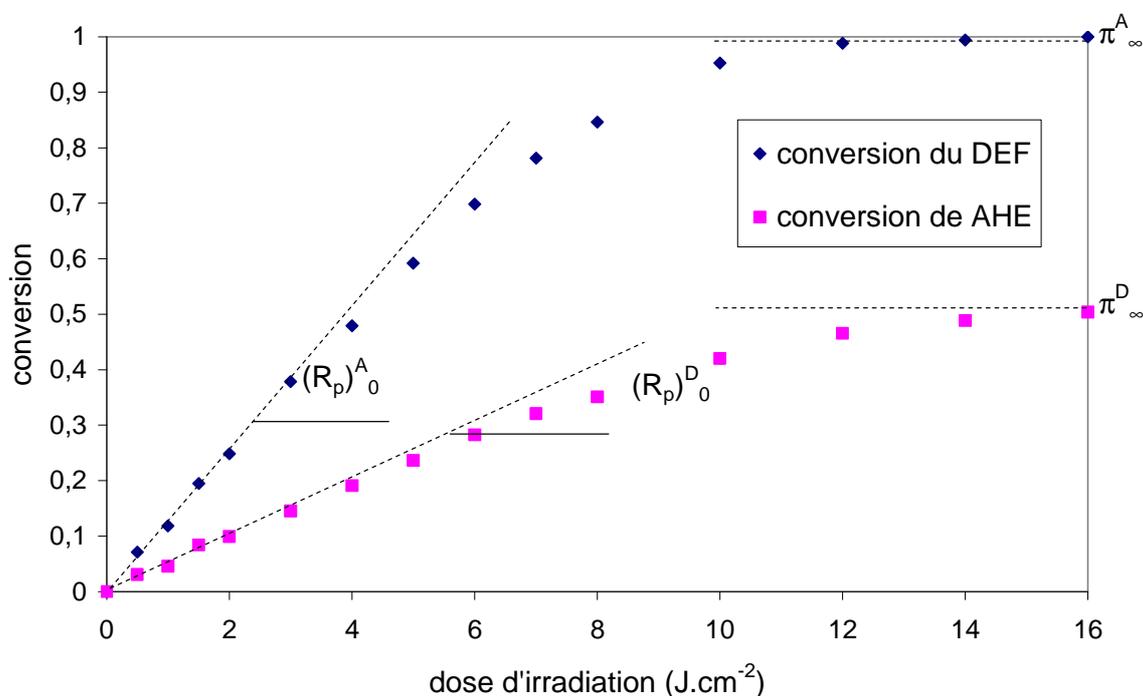


Figure 12 : Conversion en fonction de la dose d'irradiation pour le système DEF-AHE avec 5% en masse en photo-amorceur ($\lambda=365$ nm ; $P=8$ mW.cm⁻²)

On observe pour ce suivi cinétique que, contrairement aux éthers de vinyle, la disparition n'est pas simultanée pour les deux comonomères. La bande caractéristique du DEF disparaît plus rapidement. La plus faible réactivité des éthers d'allyle conduit à une compétition entre la copolymérisation alternée des deux comonomères et la formation de séquences de monomères accepteur par homopropagation.

De cette courbe, des grandeurs caractéristiques sont également extraites afin d'évaluer les performances des éthers d'allyle en copolymérisation donneur-accepteur par voie radicalaire photo-amorcée en comparaison avec les éthers de vinyloxy. Ces grandeurs sont les suivantes : les vitesses initiales de polymérisation pour les deux comonomères $(R_p)_0^D$ et $(R_p)_0^A$, (avec D représentant le monomère donneur et A le monomère accepteur) ainsi que les conversions ultimes pour les deux comonomères (π_∞^A et π_∞^D), déterminées par lecture directe sur le graphique. Les vitesses initiales de polymérisation sont obtenues en multipliant la pente de la tangente à l'origine par la concentration du monomère correspondant (Équation 10).

Équation 10

$$(R_p)_0^A = k^A [A]_0 \quad (R_p)_0^D = k^D [D]_0$$

$$(R_p)_0^i \text{ en mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k^i \text{ en s}^{-1}$$

$$[A]_0 \text{ et } [D]_0 \text{ en mmol.kg}^{-1}$$

Le Tableau 18 résume les valeurs de ces paramètres déterminées lors de la copolymérisation du système AHE-DEF.

Tableau 18: Grandeurs caractéristiques pour la copolymérisation du AHE avec le DEF (5% en masse de PA ; $\lambda=365$ nm ; P=8 mW.cm⁻²)

$(R_p)_0^D$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	$(R_p)_0^A$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π_∞^D (%)	π_∞^A (%)
1,3	3,5	49	100

Outre le fait que la disparition du DEF est plus rapide que celle de l'éther d'allyle, une différence de réactivité avec les éthers de vinyle est observée. Les vitesses initiales de polymérisation des éthers d'allyle sont cinq à dix fois inférieures à celles des éthers de vinyle. Cette plus faible réactivité explique la compétition existant entre la copolymérisation alternée et la tendance à l'homopropagation du monomère accepteur.

Afin de comprendre plus précisément les phénomènes ayant lieu lors de la copolymérisation d'éthers d'allyle avec un monomère accepteur et de pallier la disparition plus rapide du DEF, un certain nombre de paramètres a été analysé. Les influences de la teneur en photo-amorceur, de la nature de l'éther d'allyle ou du monomère accepteur et de la proportion donneur/accepteur ont été évaluées.

3.2 Influence de la teneur en photo-amorceur

Le premier paramètre étudié est l'influence de la teneur en photo-amorceur. La copolymérisation entre l'allyl-hexyl-éther et le fumarate de diéthyle en film liquide a été réalisée avec 2 et 5% en masse en photo-amorceur dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les valeurs des grandeurs caractéristiques extraites de ces suivis sont reportées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Grandeurs caractéristiques pour la copolymérisation du AHE avec le DEF ($\lambda=365$ nm ; P=8 mW.cm⁻²)

%PA (% en masse)	$(R_p)^D_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	$(R_p)^A_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π^D_∞ (%)	π^A_∞ (%)
2	0,6	2,0	21	60
5	1,3	3,5	49	100

Comme attendu, les vitesses initiales de polymérisation augmentent avec la teneur en photo-amorceur. En photo-polymérisation radicalaire réalisée dans des conditions idéales, la vitesse de polymérisation peut être exprimée de la manière suivante (Équation 11) :⁵⁴

Équation 11

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{\phi I_a}{k_t} \right)^{1/2}$$

R_p vitesse de polymérisation

k_p constante de vitesse de propagation

$[M]$ concentration en monomère

ϕ rendement quantique de l'amorceur

I_a intensité absorbée

k_t constante de vitesse de terminaison

On peut émettre l'hypothèse que, pour une faible concentration en photo-amorceur, l'intensité absorbée est proportionnelle à la concentration en photo-amorceur. Cette approximation est vérifiée lorsque l'absorbance à la longueur d'onde d'exposition est inférieure à $A = 0,12$. On trace alors les vitesses initiales de polymérisation pour le monomère accepteur et l'éther d'allyle en fonction de la racine carrée de la concentration initiale en photo-amorceur (Figure 13).

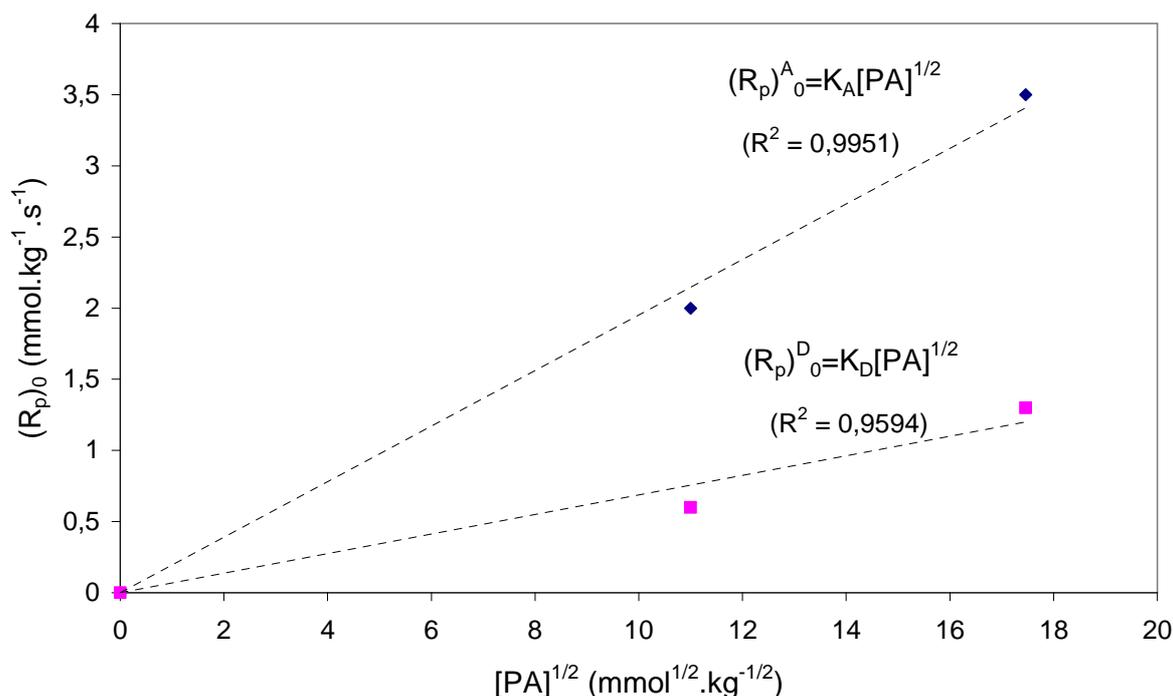


Figure 13 : Vitesses initiales de polymérisation pour les deux comonomères en fonction de la racine carrée de la concentration en photo-amorceur

On observe sur ce graphe que les vitesses initiales de polymérisation varient approximativement linéairement en fonction de la racine carrée de la concentration initiale en photo-amorceur. Ce résultat montre donc que nos suivis cinétiques sont en accord avec la théorie de la cinétique de photo-polymérisation par voie radicalaire.

Outre ce résultat, nous observons également que la conversion finale des deux comonomères augmente avec la teneur en photo-amorceur. La conversion finale du DEF à 2% en masse en photo-amorceur n'atteint pas l'unité. On peut donc supposer que la photolyse de l'amorceur est achevée avant la consommation totale du monomère. Cette teneur n'est donc pas suffisante pour notre étude. La suite des suivis cinétiques a donc été réalisée avec 5 % en masse en photo-amorceur.

Pour évaluer la cinétique et confirmer que l'intensité absorbée est proportionnelle à la concentration en photo-amorceur, nous avons suivi la photolyse de l'amorceur dans les conditions expérimentales des réactions précédentes : une solution à 5% en masse d'amorceur dans le n-hexanol à été irradiée en film liquide à différentes doses. Dans cette solution a été ajouté 2% en masse de undécane servant d'étalon interne. La disparition du photo-amorceur a été suivie par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

(GCMS) en considérant la diminution du rapport entre l'intégration de l'amorceur et l'intégration de l'étalon interne sur les chromatogrammes.⁷⁹ La Figure 14 représente la diminution de ce rapport d'intégration en fonction de la dose d'irradiation.

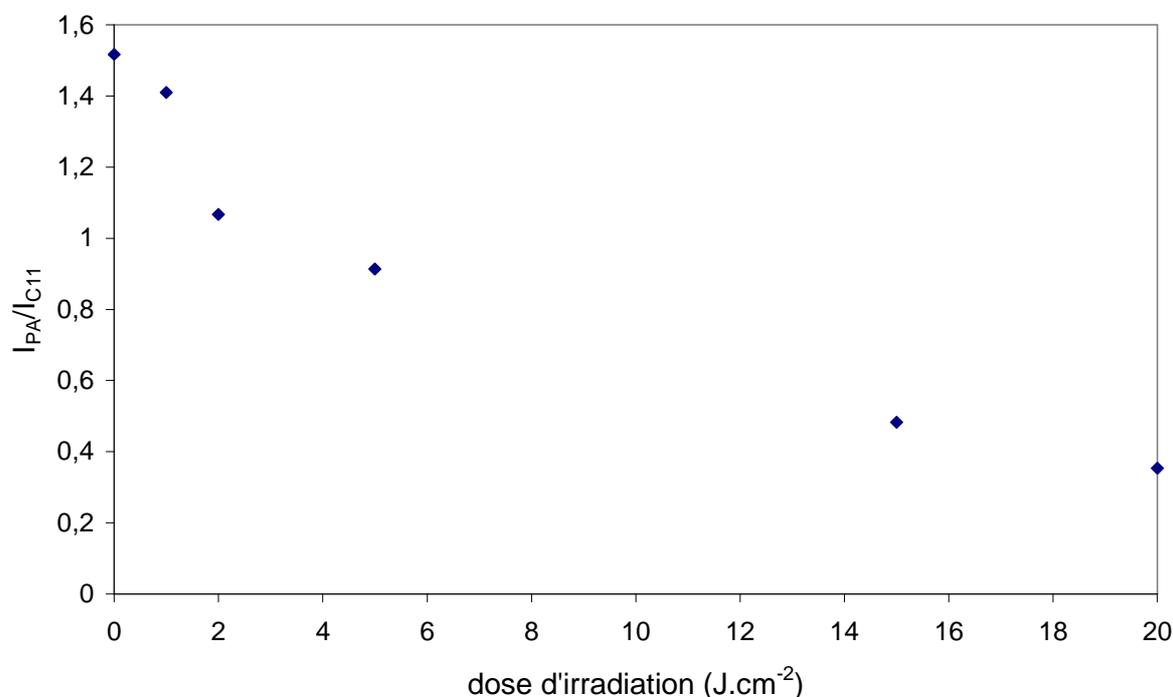


Figure 14 : Rapport d'intégration I_{PA}/I_{C11} en fonction de la dose d'irradiation

Afin de déterminer l'ordre de la réaction, on définit la grandeur α (Équation 12) et on trace la grandeur $-\ln(\alpha)$ en fonction de la dose d'irradiation (Figure 15).

Équation 12

$$\alpha = \frac{[PA]_d}{[PA]_0} = \frac{(I_{PA} / I_{C11})_d}{(I_{PA} / I_{C11})_0}$$

$[PA]_d$ concentration en photo-amorceur pour la dose d

$[PA]_0$ concentration initiale en photo-amorceur

I_{PA} intégration du photo-amorceur lue sur le chromatogramme

I_{C11} intégration du undécane lue sur le chromatogramme

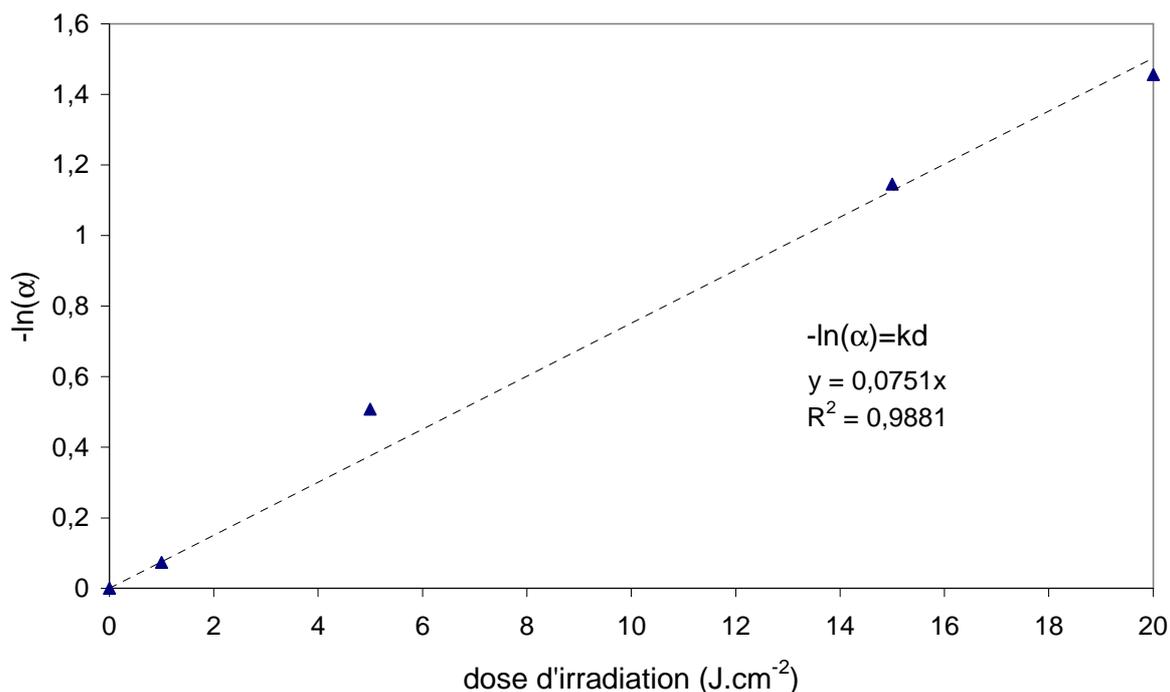


Figure 15 : Détermination de l'ordre de la cinétique pour la photolyse de l'amorceur (-ln(α) en fonction de la dose d'irradiation)

La grandeur $-\ln(\alpha)$ est proportionnelle à la dose d'irradiation, ce qui confirme que la cinétique de la photolyse est d'ordre 1. L'intensité absorbée est proportionnelle à la concentration en photo-amorceur. On peut également calculer la dose de demi-vie (Équation 13) :

Équation 13

$$d_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = 10 \text{ J.cm}^{-2}$$

Avec $k=0,0758 \text{ cm}^2.\text{J}^{-1}$

On a pu également évaluer la teneur en amorceur restant dans le milieu après 16 J.cm^{-2} d'irradiation (dose pour laquelle s'est achevé le suivi cinétique) (Tableau 20).

Tableau 20 : Teneur en PA à d=0 et à d=16 J.cm⁻²

Teneur en PA à d=0 (% en masse)	Teneur en PA à d=16 J.cm ⁻² (% en masse)
2	0,6
5	1,4

On évalue la teneur restante en photo-amorceur à 0,6% en masse après une dose de 16 J.cm^{-2} pour la formulation à 2% en masse initiale. Cette faible valeur confirme le fait que l'on obtient des conversions non totales en monomère accepteur.

Le deuxième paramètre étudié est la nature de l'éther d'allyle.

3.3 Influence de la nature de l'éther d'allyle

Des suivis cinétiques dans les mêmes conditions expérimentales ont été réalisés en faisant varier cette fois la nature de l'éther d'allyle, en commençant par l'hexyl-allyl-éther (AHE) puis l'allyl-isopropylidène glycérol (AIG) et l'éther d'allyle du carbonate de glycerol (ACG) et enfin sur trois monomères issus de monosaccharides : l'allyl-D-ribofuranoside (AR), l'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (AIR) et l'allyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (ATMR). Ces monomères ont été copolymérisés en mélange équimolaire avec le DEF en présence de 5% en masse de photo-amorceur.

Les grandeurs caractéristiques ($(R_p)_0^i$ et π_∞^i) ont été extraites de ces suivis et sont reportées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Grandeurs caractéristiques pour la copolymérisation d'éthers d'allyle avec le DEF ($\lambda=365 \text{ nm}$; $P=8 \text{ mW.cm}^{-2}$)

	$(R_p)_0^D$ ($\text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$(R_p)_0^A$ ($\text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	π_∞^D (%)	π_∞^A (%)
AHE-DEF	1,3	3,5	49	100
AIG-DEF	0,9	5,8	40	100
ACG-DEF	1,1	3,2	37	100
AR-DEF	4,6	9,7	100	100
AIR-DEF	3,7	4,0	93	84
ATMR-DEF	1,3	3,0	58	100

Le AHE, l'AIG et l'ACG ont des réactivités comparables : le fumarate de diéthyle est consommé plus rapidement que l'éther d'allyle jusqu'à obtenir des conversions de 100%. La conversion de l'éther d'allyle atteint 40 à 50% avec de faibles vitesses initiales de polymérisation (environ $1 \text{ mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Les réactivités sont bien meilleures avec les dérivés du ribose (AR, AIR et ATMR). L'augmentation des grandeurs caractéristiques se corrèle bien avec l'augmentation de la densité de liaison C-O et C-O-H du milieu réactionnel. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus pour la copolymérisation des éthers de vinyle : la vitesse de

polymérisation augmente donc avec la polarité du milieu réactionnel. Pour étayer cette interprétation, les paramètres δ_H de Hansen ont été calculés (Tableau 22) et la vitesse initiale de polymérisation a été tracée en fonction de ces derniers pour les trois monomères issus du ribose (Figure 16).

Tableau 22 : paramètre δ_H de Hansen pour les monomères allylés issus du ribose

Monomère	AR	AIR	ATMR
Paramètre δ_H (MPa ^{0,5})	28,0	12,5	7,9

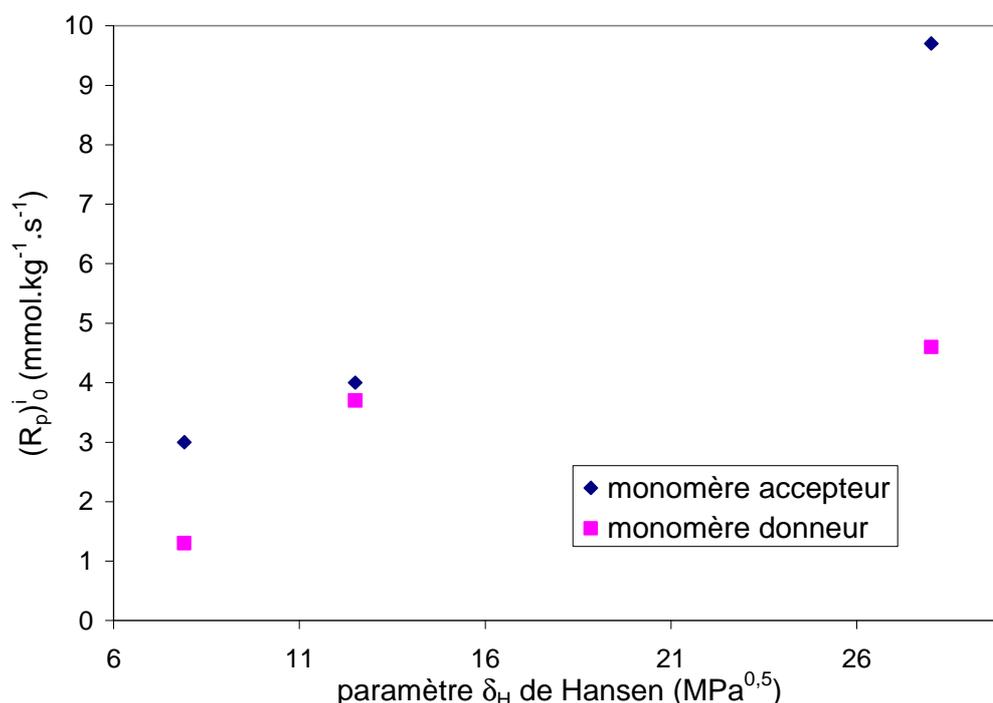


Figure 16 : Vitesses initiales de polymérisation des monomères accepteurs et donneurs en fonction des paramètres δ_H de Hansen des monomères donneurs allylés issus du ribose pour la copolymérisation avec le DEF

Comme pour les systèmes vinylés, les vitesses initiales de polymérisation tendent à augmenter avec la présence de liaisons physiques fortes dans le milieu. Ainsi, en augmentant le nombre de fonctions hydroxyle libres sur les dérivés allylés issus du ribose, on observe une augmentation des vitesses initiales de polymérisation pour les deux comonomères. Néanmoins, la corrélation entre les vitesses initiales de polymérisation et les paramètres δ_H est moins nette que pour les éthers de vinyle. Ceci peut être expliqué par la faible réactivité des éthers d'allyle et la tendance du fumarate de diéthyle à l'homopropagation. Nous verrons dans la suite de cette partie que cette corrélation est bien meilleure en utilisant le maléate de diéthyle qui n'homopolymérise pas.

Afin de compenser la disparition plus rapide du monomère accepteur, l'influence de la proportion initiale donneur/accepteur a été suivie.

3.4 Influence de la proportion donneur/accepteur

La copolymérisation des monomères allylés modèles a été réalisée en faisant varier le rapport molaire f_D . Ce rapport est défini de la manière suivante (Équation 14) :

Équation 14

$$f_D = \frac{[D]_0}{[D]_0 + [A]_0}$$

Avec $[D]_0$ concentration initiale en éther d'allyle

$[A]_0$ concentration initiale en fumarate de diéthyle

Le Tableau 23 résume les résultats obtenus lors de cette étude.

Tableau 23 : Influence de la composition sur les grandeurs caractéristiques pour la copolymérisation d'éthers d'allyle avec le DEF ($\lambda=365$ nm ; $P=8$ mW.cm⁻²)

Monomère donneur	f_D	$(R_p)^D_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	$(R_p)^A_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π^D_∞ (%)	π^A_∞ (%)
AHE	0,25	0,9	4,1	78	100
AHE	0,33	1,0	3,7	64	100
AHE	0,50	1,3	3,5	49	100
AHE	0,66	0,8	3,3	38	100
AIG	0,25	0,9	3,9	62	100
AIG	0,33	0,8	3,1	58	100
AIG	0,50	0,9	5,8	40	100
ACG	0,25	0,6	2,8	72	100
ACG	0,33	1,0	3,8	60	100
ACG	0,50	0,7	2,7	35	100
AR	0,25	2,5	8,9	100	100
AR	0,50	4,6	9,7	100	100
AIR	0,33	1,2	2,4	83	100
AIR	0,50	3,7	4,0	93	84
ATMR	0,25	0,5	2,9	73	100
ATMR	0,33	0,5	2,2	68	100
ATMR	0,50	1,3	3,0	58	100

La variation du rapport molaire f_D a peu d'influence sur les vitesses initiales de polymérisation ($0,8 < (R_p)^{D:AHE}_0 < 1,3$; $3,3 < (R_p)^{A:AHE}_0 < 4,1$). Néanmoins, l'augmentation de la

proportion du monomère accepteur pour les systèmes contenant le AHE et l'AIG permet de compenser sa disparition plus rapide. Ainsi les conversions en monomère donneur augmentent avec l'accroissement de la proportion en monomère accepteur. Des conversions satisfaisantes sont obtenues avec des rapports molaires $f_D=0,25$ ($\pi_{\infty}^{D:AHE} = 78\%$ et $\pi_{\infty}^{D:AIG} = 62\%$). Les conversions finales pour les systèmes mettant en jeu des dérivés du ribose restent élevées quel que soit le rapport molaire f_D ($\pi_{\infty}^i > 60\%$).

L'influence de la nature du monomère accepteur est le dernier paramètre examiné. Le fumarate de diéthyle a été remplacé par le maléate de diéthyle pour cette partie.

3.5 Influence du monomère accepteur

Afin de comprendre l'influence du monomère accepteur sur la réactivité en copolymérisation radicalaire de type donneur-accepteur photo-amorcée d'éthers d'allyle, le fumarate de diéthyle a été remplacé par le maléate de diéthyle (DEM). Le DEM est connu pour être moins réactif en copolymérisation donneur-accepteur avec un bon monomère donneur tel qu'un éther de vinyle.⁵⁶ Nous avons suivi la disparition de la bande caractéristique de déformation de l'insaturation du maléate de diéthyle à 835 cm^{-1} . Le Tableau 24 présente les grandeurs caractéristiques obtenues avec le AHE et l'AIG.

Tableau 24 : Influence du monomère accepteur sur les grandeurs caractéristiques pour la copolymérisation d'éthers d'allyle ($\lambda=365\text{ nm}$; $P=8\text{ mW.cm}^{-2}$)

Monomère accepteur	Monomère donneur	$(R_p)^D_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	$(R_p)^A_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π_{∞}^D (%)	π_{∞}^A (%)
DEF	AHE	1,3	3,5	49	100
DEM	AHE	3,5	5,7	68	100
DEF	AIG	0,9	5,8	40	100
DEM	AIG	2,0	3,5	49	77
DEF	ACG	0,7	2,7	35	100
DEM	ACG	0,8	2,1	35	81
DEF	AR	4,6	9,7	100	100
DEM	AR	4,0	4,0	96	100
DEF	AIR	3,7	4,0	93	84
DEM	AIR	2,7	2,7	85	90
DEF	ATMR	1,3	3,0	58	100
DEM	ATMR	2,0	2,2	67	85

Le DEM, connu pour être moins réactif en copolymérisation donneur-accepteur avec les éthers de vinyle ne semble pas avoir la même influence sur la copolymérisation des éthers

d'allyle. En effet, les grandeurs caractéristiques extraites des suivis cinétiques montrent des réactivités équivalentes voire meilleures avec le DEM. Ce résultat peut s'expliquer par le caractère donneur moins marqué des éthers d'allyle. La description de cette réaction comme une copolymérisation avec une tendance à l'alternance et non une homopolymérisation d'un complexe à transfert de charge semble donc être privilégiée.

Comme pour la copolymérisation des éthers d'allyle avec le fumarate de diéthyle, les vitesses initiales de polymérisation pour le monomère donneur et le monomère accepteur en fonction des paramètres δ_H de Hansen des monomères allylés ont été tracées pour les dérivés du ribose (AR, AIR et ATMR) (Figure 17).

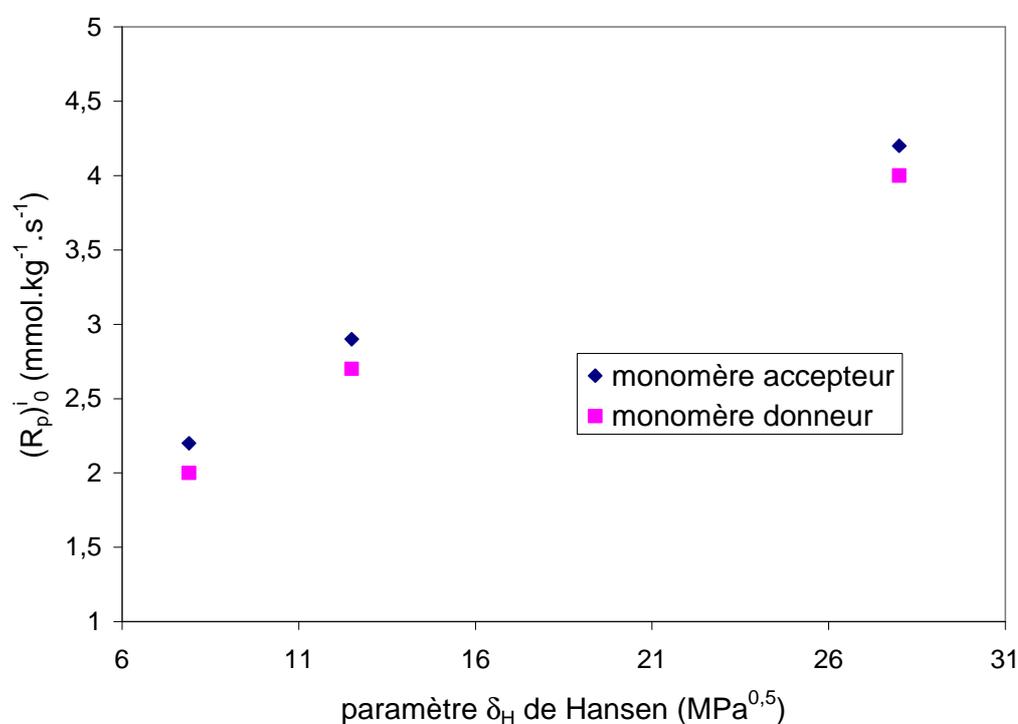


Figure 17 : Vitesses initiales de polymérisation des monomères accepteurs et donneurs en fonction des paramètres δ_H de Hansen des monomères donneurs allylés issus du ribose pour la copolymérisation avec le DEM

On confirme avec ce tracé le résultat observé avec le fumarate de diéthyle. Les vitesses de polymérisation augmentent avec la présence de liaisons physiques fortes. Les vitesses initiales de polymérisations sont plus faibles avec le maléate de diéthyle qu'avec le fumarate. Néanmoins, on observe une bonne corrélation entre les $(R_p)_0^i$ et le paramètre δ_H de Hansen, telle qu'on avait pu l'observer avec les dérivés vinylés.

3.6 Bilan

La copolymérisation radicalaire photo-amorcée d'éther d'allyle avec un monomère accepteur ne s'explique pas aussi simplement que celle des éthers de vinyle. La plus faible réactivité des éthers d'allyle conduit à une compétition entre la copolymérisation de ces derniers et l'homopolymérisation du monomère accepteur. Néanmoins, l'étude des différents paramètres régissant cette copolymérisation (teneur en photo-amorceur, nature de l'éther d'allyle et du monomère accepteur, proportion des deux comonomères) nous permet de mieux comprendre la réactivité des éthers d'allyle. L'optimisation des paramètres a également améliorée les grandeurs caractéristiques régissant la copolymérisation, notamment en terme de conversion finale.

4 Conclusion du chapitre

L'étude comparative de la réactivité d'éthers de vinyle et d'éthers d'allyle en copolymérisation radicalaire de type donneur-accepteur photo-amorcée s'est effectuée avec l'emploi de monomères monofonctionnels modèles. Ces monomères ont été préalablement synthétisés au laboratoire puis étudiés en copolymérisation avec un monomère accepteur : le fumarate ou le maléate de diéthyle. Ces monomères ont été choisis, d'une part de manière à effectuer une étude sur l'influence de la structure sur la réactivité, et d'autre part pour être utilisables en polymérisation en film liquide sans solvant.

Les différents monomères portant une fonction éther de vinyle montrent des réactivités comparables à celle des monomères acrylates. Leur réactivité tend à augmenter avec la présence de liaisons physiques fortes intermoléculaires dans le milieu réactionnel révélée par le paramètre de Hansen comme descripteur du monomère. Les dérivés de monosaccharides riches en fonctions hydroxyle ont donc des réactivités intéressantes par cette voie. La détermination de grandeurs caractéristiques ($(R_p)_0$ et π_∞) a permis d'examiner l'aspect quantitatif mais également de comparer la réactivité d'éthers d'allyle avec celle des éthers de vinyle.

L'étude d'éthers d'allyle dans les mêmes conditions expérimentales montre des différences de réactivité. Du fait de leur caractère donneur moins prononcé, les éthers d'allyle sont moins réactifs en copolymérisation radicalaire en présence d'un monomère accepteur.

Une compétition entre la copolymérisation d'éthers d'allyle avec le monomère accepteur et l'homopolymérisation de ce dernier est observée grâce aux suivis cinétiques. L'examen détaillé des différents paramètres régissant la copolymérisation a permis de d'optimiser la conversion finale. La réactivité des monomères allylés issus du ribose est meilleure que celle des monomères modèles porteurs d'une chaîne alkyle simple. Il a été également montré qu'il existait une corrélation entre la réactivité des systèmes allylés et la présence de liaisons intermoléculaires fortes dans le milieu. Les dérivés de monosaccharides riches en fonctions hydroxyle ont par conséquent des réactivités intéressantes.

Après avoir évalué la réactivité de monomères modèles, le chapitre suivant sera consacré à l'étude des polymères obtenus à partir de ces modèles en terme de taille (masses molaires moyennes) et de microstructure (extrémités de chaîne, composition, alternance), afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels intervenant lors de ces copolymérisations.

Bibliographie chapitre 2

- 25 - Clacens, J. M.; Pouilloux, Y.; Barrault, J., Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis, A: General* **2002**, *227*, (1-2), 181-190.
- 31 - Fischer, E., *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2400-2410.
- 32 - Finch, P.; Iskander, G. M.; Siriwardena, A. H., Convenient syntheses of 2,3,5-tri-O-benzyl-arabino- and -ribofuranoses via their allyl glycosides. *Carbohydrate Research* **1991**, *210*, 319-25.
- 38 - Weintraub, P. M.; King, C.-H. R., Syntheses of Steroidal Vinyl Ethers Using Palladium Acetate-Phenanthroline as Catalyst. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, (5), 1560-1562.
- 40 - Bosch, M.; Handerson, S.; Schlaf, M., Optimized synthesis of vinyl ether sugars and vinyl glycosides through transfer vinylation catalyzed by (4,7-ph₂-phen) Pd(OOCCF₃)₂. *Journal of Carbohydrate Chemistry* **2008**, *27*, (2), 103-112.
- 52 - Du Plessis, T. A.; Lustig, A.; Greyling, E., Radiation-induced copolymerization of ethyl vinyl ether with dibutyl maleate. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* **1977**, *A11*, (5), 1015-25.
- 54 - Odian, G., *Principles of Polymerization, 4th Edition*. 2004; 768 pp., Wiley New York
- 56 - Braun, D.; Hu, F., Polymers from non-homopolymerizable monomers by free radical processes. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, (3), 239-276.
- 60 - Jansen, J. F. G. A.; Houben, E. E. J. E.; Tummers, P. H. G.; Wienke, D.; Hoffmann, J., Real-time infrared determination of photoinitiated copolymerization reactivity ratios: Application of the Hilbert transform and critical evaluation of data analysis techniques. *Macromolecules* **2004**, *37*, (6), 2275-2286.
- 61 - Chernyshev, A. V.; Soini, A. E., Free radical dispersion polymerization of styrene in a mixture of 2-propanol and tetrahydrofuran. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, (15), 2757-2761.
- 62 - Mereyala, H. B.; Lingannagaru, S. R., A study of Pd(II)Cl₂CuCl catalyzed Wacker reaction for the deprotection of 2-propenyl and 1-propenyl ethers. *Tetrahedron* **1997**, *53*, (51), 17501-17512.
- 63 - Mereyala, h. B.; Guntha, S., A novel, mild palladium mediated deprotection of O-allyl and prop-1-enyl ethers. *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, (43), 6929-30.
- 64 - Wang, H.; Sun, L.; Glazebnik, S.; Zhao, K., Peralkylation of saccharides under aqueous conditions. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, (17), 2953-6.
- 65 - Barker, R.; Fletcher, H. G., 2,3,5-Tri-O-benzyl-D-ribosyl and -L-arabinosyl bromides. *Journal of Organic Chemistry* **1961**, *26*, 4605-9.

- 66 - Behr, J.-B.; Erard, A.; Guillerm, G., A facile and rapid route to a new series of pyrrolizidines structurally related to (+)-alexine and (+)-australine. *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, (7), 1256-1262.
- 67 - Dietlin, C.; Lalevee, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P.; Visconti, M.; Li Bassi, G.; Norcini, G., Reactivity and efficiency of difunctional radical photoinitiators. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107, (1), 246-252.
- 68 - Patacz, C.; Defoort, B.; Coqueret, X., Electron-beam initiated polymerization of acrylate compositions 1 : FTIR monitoring of incremental irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2000**, 59, (3), 329-337.
- 69 - Yu, O.; Nauman, S.; Santerre, J. P.; Zhu, S., Photopolymerization behavior of di(meth)acrylate oligomers. *Journal of Materials Science* **2001**, 36, (15), 3599-3605.
- 70 - Bruke, J., Solubility Parameters: Theory and application. *The book and Paper Group Annual, volume three* **1984**.
- 71 - Stefanis, E.; Panayiotou, C., Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution Method. *International Journal of Thermophysics* **2008**, 29, (2), 568-585.
- 72 - Turro, N. J.; Kleinman, M. H.; Karatekin, E., Electron spin polarization and time-resolved electron paramagnetic resonance: applications to the paradigms of molecular and supramolecular photochemistry. *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, 39, (24), 4437-4461.
- 73 - Valderas, C.; Bertolotti, S.; Previtali, C. M.; Encinas, M. V., Influence of the amine structure on the polymerization of methyl methacrylate photoinitiated by aromatic ketone/amine. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (16), 2888-2893.
- 74 - Berchtold, K. A.; Nie, J.; Stansbury, J. W.; Hacıoglu, B.; Beckel, E. R.; Bowman, C. N., Novel Monovinyl Methacrylic Monomers Containing Secondary Functionality for Ultrarapid Polymerization: Steady-State Evaluation. *Macromolecules* **2004**, 37, (9), 3165-3179.
- 75 - Degirmenci, I.; Avci, D.; Aviyente, V.; Van Cauter, K.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M., Density functional theory study of free-radical polymerization of acrylates and methacrylates: structure-reactivity relationship. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2007**, 40, (26), 9590-9602.
- 76 - Jansen, J. F. G. A.; Dias, A. A.; Dorsch, M.; Coussens, B., Fast Monomers: Factors Affecting the Inherent Reactivity of Acrylate Monomers in Photoinitiated Acrylate Polymerization. *Macromolecules* **2003**, 36, (11), 3861-3873.
- 77 - Lee, T. Y.; Roper, T. M.; Joensson, E. S.; Guymon, C. A.; Hoyle, C. E., Influence of Hydrogen Bonding on Photopolymerization Rate of Hydroxyalkyl Acrylates. *Macromolecules* **2004**, 37, (10), 3659-3665.

78 - Pichavant, L.; Guillermain, C.; Duchiron, S.; Coqueret, X., Compared Reactivity of Allyl Ribosides in UV-Initiated Free Radical Copolymerization with Acceptor Monomers. *Biomacromolecules* **2009**, 10, (2), 400-407.

79 - Yoo, S. J.; Pace, G. V.; Khoo, B. K.; Lech, J.; Hartman, T. G., Mass spectrometry and gas chromatographic retention indices of selected UV/EB-curable monomers and photoinitiators commonly used in food packaging print and coating formulations. *RadTech Report* **2004**, 18, (3), 60-68.

Chapitre 3 : Etude de la microstructure des copolymères synthétisés et mécanisme de copolymérisation

Dans le précédent chapitre, nous avons pu mesurer la réactivité de deux familles de monomères donneurs en copolymérisation avec le fumarate et le maléate de diéthyle. Au sein de chaque famille, les caractéristiques moléculaires ont été déclinées en commençant par des molécules modèles simples pour finir par de nouveaux monomères dérivés de glucides.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la structure des copolymères synthétisés par voie radicalaire photo-amorcée. Notre analyse de la littérature a révélé un réel manque de connaissance sur le sujet. Des études sur des macromolécules obtenues par copolymérisation alternée d'éthers de vinyle avec des monomères accepteurs de type maléimide ont été réalisées par analyse en spectroscopie de RMN ^{13}C afin de mieux établir leur microstructure.⁸⁰ Des informations sur le mécanisme de copolymérisation de type donneur-accepteur ont été également préalablement obtenues en considérant des modèles cinétiques.^{81,82} Les résultats de ces travaux ont montré la complexité de tels mécanismes et notamment que la propagation s'effectuait à la fois par copolymérisation parfaitement alternée ($r_1=r_2=0$) et par homopolymérisation du complexe à transfert de charge. Peu d'études ont été réalisées sur les réactions secondaires présentes durant ces copolymérisations et en particulier sur l'importance des réactions de transfert.^{43,83}

Notre projet de recherche traite de la copolymérisation de type donneur-accepteur d'éthers de vinyle et d'éthers d'allyle dérivés de monosaccharide avec le fumarate ou le maléate de diéthyle par voie radicalaire photo-amorcée. En raison de la complexité de ces dérivés, nous nous sommes essentiellement intéressés à la copolymérisation de monomères modèles simples afin d'obtenir des informations approfondies sur les mécanismes de copolymérisation et en particulier sur l'importance des réactions de transfert, ainsi que sur le caractère alterné des copolymères.

Ces copolymères ont été obtenus dans un premier temps en solution diluée à 10 % en masse. Par cette voie, les réactions sont beaucoup plus propres et moins affectées par l'augmentation de viscosité consécutive à la polymérisation. Dans un second temps, les copolymères ont été synthétisés en masse, comme ceux formés lors de l'étude de la réactivité présentée au chapitre 2.

Les copolymères allylés et vinylés ont ensuite été analysés en terme de taille (masses molaires et distribution de masses déterminées par chromatographie d'exclusion stérique) et en terme de microstructure (composition, enchaînements et extrémités de chaîne étudiés par RMN et par spectrométrie de masse).

La spectroscopie de RMN permet d'obtenir des informations sur la composition et l'alternance des copolymères, mais également sur la présence d'insaturations aux extrémités des macromolécules. Pour pouvoir observer les signaux correspondant à la chaîne principale, il est nécessaire d'utiliser des monomères possédant des groupements pendants de faible taille et donc des monomères modèles simples.

La spectrométrie de masse permet d'obtenir des informations sur la masse des macromolécules et donc d'identifier les extrémités de chaînes.⁸⁴ Les techniques utilisées dans le domaine des polymères sont la spectrométrie de masse par ionisation electrospray (ESI-MS) et le MALDI TOF-MS (matrix-assisted laser desorption/ionisation time of flight mass spectrometry).^{85,86,87} La spectrométrie de masse ESI permet d'analyser des polymères avec des masses inférieures à 4000 g.mol⁻¹. Les polymères analysés en MALDI-TOF peuvent être de taille plus élevée.⁸⁸ Pour notre étude, nous avons utilisé les deux techniques mais seule la technique ESI a donné des résultats concluants. Ces résultats seront présentés dans ce chapitre. En ionisation électrospray, l'ionisation des faibles masses est favorisée par rapport aux fortes masses, seule une partie des distributions est observée. Néanmoins, malgré la limitation de l'analyse, nous avons pu observer des différences de distribution entre les deux types de monomères donneurs (éther d'allyle et éther de vinyle) ainsi qu'entre les conditions de synthèse (en solution ou en phase condensée) et nous avons pu déduire des informations plus détaillées sur les mécanismes de copolymérisation.

1 Copolymères synthétisés en solution

1.1 Synthèse des copolymères

Les copolymérisations ont été réalisées en proportion équimolaire en solution dans un bon solvant du polymère. Les deux comonomères sont dilués à 10% en masse dans l'acétate d'éthyle préalablement désoxygéné par bullage à l'azote. La copolymérisation est photo-

amorcée par la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone à 0,25 part pour cent parts en masse de solution. La composition des formulations irradiées est présentée dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Composition des formulations irradiées

Constituants	Parts en masse
Acétate d'éthyle	90
Monomères donneur et accepteur en proportion équimolaire	10
Photo-amorceur	0,25

Les solutions sont irradiées dans des tubes munis d'un septum en l'absence d'oxygène (dégazage à l'azote) dans un réacteur photochimique à carrousel équipé de tubes émettant à 350 nm ($P=13-14 \text{ J.cm}^{-2}$) (chapitre 5 p237). Le solvant et le monomère donneur résiduel sont ensuite évaporés sous vide (évaporateur rotatif muni d'une trompe à eau à $T=40^\circ\text{C}$). Les copolymères sont purifiés par évaporation du monomère accepteur résiduel sous un vide poussé ($P=10^{-2}$ mbar) à 90°C . Des analyses RMN ^1H ont été réalisées afin de vérifier l'absence des pics des insaturations des monomères. Les conversions ont été déterminées par gravimétrie et corrigées à l'aide de l'intégration des pics des monomères résiduels en RMN ^1H le cas échéant (Équation 15).

Équation 15

$$\pi = \frac{m_{copo}^f}{m_{mono}^i}$$

Avec m_{copo}^f la masse du copolymère finale

m_{mono}^i la masse des monomères introduits initialement

Les masses molaires moyennes ont été évaluées par chromatographie d'exclusion stérique. Les conditions de ces analyses sont détaillées dans la partie expérimentale (chapitre 5).

Différents couples de monomères donneur-accepteur ont été mis en œuvre pour l'étude de la copolymérisation en solution :

- le fumarate de diéthyle avec l'éthyl-vinyl-éther ou l'allyl-éthyl-éther (DEF-EVE et DEF-AEE).
- Le maléate de diéthyle avec également l'éthyl-vinyl-éther ou l'allyl-éthyl-éther (DEM-EVE et DEM-AEE).

Dans un premier temps, l'influence de deux paramètres a été analysée afin d'optimiser la synthèse en solution : le temps d'irradiation et la teneur en photo-amorceur.

1.1.1 Influence du temps d'irradiation

Les quatre copolymères décrits ci-dessus ont été synthétisés en faisant varier le temps d'irradiation. La Figure 18 représente la conversion en fonction du temps d'irradiation pour les copolymères DEF-EVE et DEF-AEE.

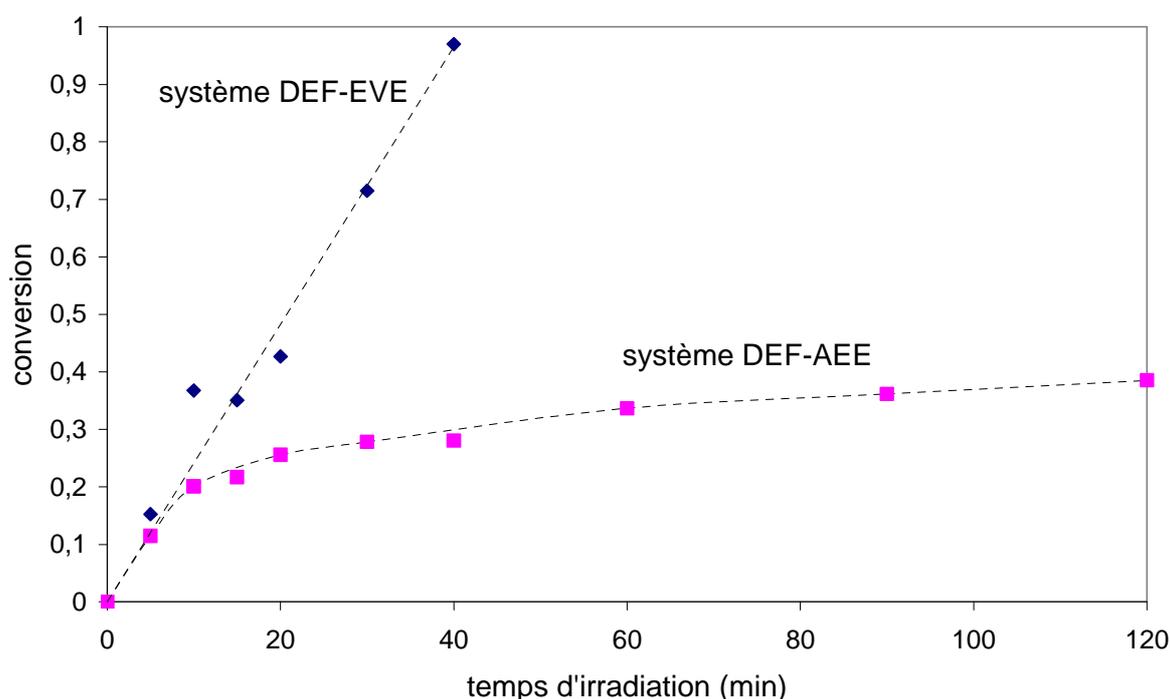


Figure 18 : Conversion en fonction du temps d'irradiation pour les copolymères DEF-EVE et DEF-AEE 10% en masse en solution dans l'acétate d'éthyle (0,25 parts en en masse de PA ; P=13-14 mW.cm⁻²)

Pour le système DEF-EVE, la conversion augmente rapidement avec le temps d'irradiation jusqu'à atteindre 100% après 40 min. Concernant le système DEF-AEE, la vitesse de polymérisation diminue progressivement au cours de la réaction. Après 120 min d'irradiation, la conversion atteint environ 40%. Un jaunissement progressif du milieu réactionnel est également observé pour le système DEF-AEE. La formation d'un nouveau chromophore dont le spectre d'absorption s'étend sur le domaine visible peut expliquer ce phénomène. Il est possible d'observer la présence de ce chromophore par spectroscopie UV/visible (Figure 19).

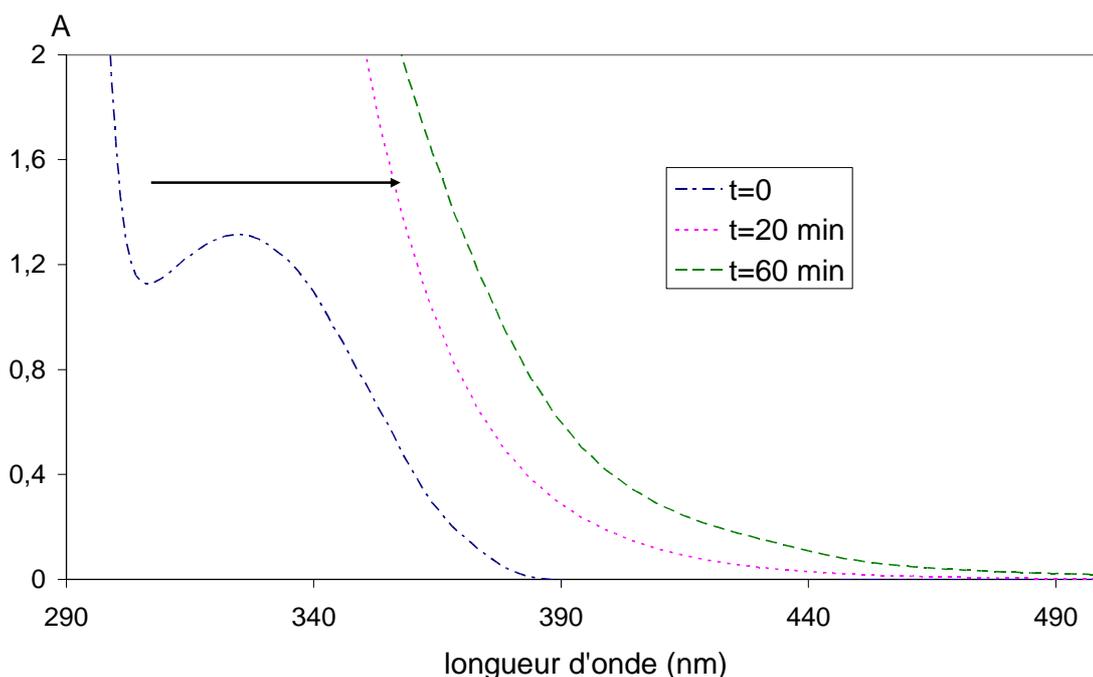


Figure 19 : Spectres UV/visible du milieu réactionnel pour la copolymérisation du système DEF-AEE

L'absorbance observée dans le visible permet de supposer la présence d'un chromophore aromatique tel que le benzile dont la première bande d'absorption se situe à 460 nm,⁸⁹ provenant d'un réarrangement du photo-amorceur (Schéma 41).



Schéma 41 : Formation de benzile par recombinaison de radicaux benzoyle

Un effet d'écran interne vis-à-vis du rayonnement lumineux conduit à bloquer progressivement la photolyse de l'amorceur et par conséquent, la conversion des monomères n'augmente que très lentement. Pour confirmer cette absorbance, nous avons enregistré les spectres UV/visible du benzile à 0,1% et 1% en masse dans le méthanol (Figure 20). Il absorbe bien dans le visible (vers $\lambda=460$ nm). Nous n'avons pas cherché à établir de manière plus précise l'origine de ce phénomène secondaire.

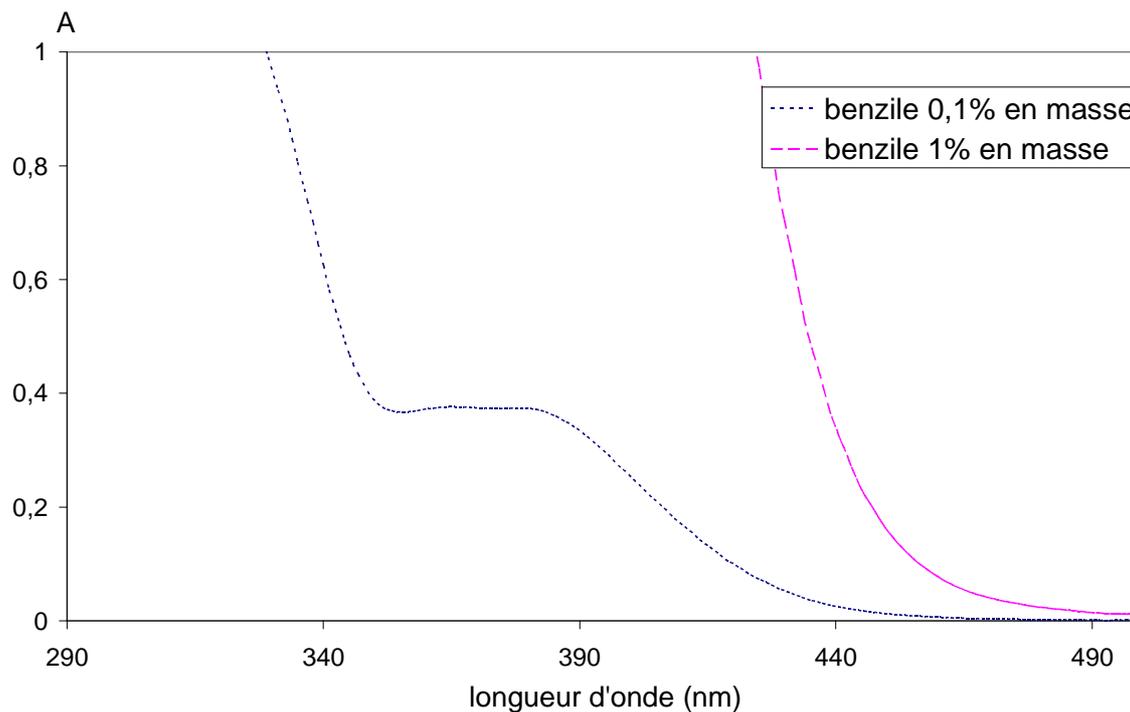


Figure 20 : Spectres UV/visible du benzile à 0,1% et 1% en masse dans le méthanol

Les masses molaires des copolymères synthétisés ont également été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Le Tableau 26 présente les masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n (équivalent styrène) ainsi que les indices de polymolécularité (IP) pour les deux systèmes DEF-EVE et DEF-AEE.

Tableau 26 : Masses molaires moyennes en nombre et indices de polymolécularité pour les systèmes DEF-EVE et DEF-AEE

DEF-EVE			DEF-AEE		
Temps d'irradiation (min)	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	IP	Temps d'irradiation (min)	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	IP
5	3300	1,30	5	700	1,29
10	2200	1,48	10	690	1,30
15	2500	1,52	15	670	1,35
20	2600	1,46	20	690	1,32
30	2500	1,54	30	660	1,36
40	1600	1,64	40	650	1,37
			60	650	1,36
			90	660	1,36
			120	640	1,38

Les masses molaires obtenues sont faibles du fait de la dilution ($2000 < \overline{M}_n < 3000 \text{ g.mol}^{-1}$ pour le système DEF-EVE et environ 700 g.mol^{-1} pour le système DEF-AEE).

Ces faibles masses sont également dues au choix d'un amorceur photochimique. En effet, avec ce type d'amorceur, les vitesses d'amorçage sont beaucoup plus importantes que les vitesses d'amorçage avec un amorceur thermique classique. Pour une polymérisation radicalaire en absence de réaction de transfert, les longueurs de chaînes cinétiques sont inversement proportionnelles à la vitesse d'amorçage. La taille des radicaux propageant va donc être plus faible pour des polymérisations photo-amorcées avec le type d'amorceur utilisé. Pour exemple, la constante de vitesse d'amorçage dans nos conditions expérimentales est $k_{am}=3,1 \text{ s}^{-1}$ alors que la constante de vitesse d'amorçage de l'AIBN dans l'acétate d'éthyle⁵⁷ à 60°C est $k_{am}=9,4.10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Les masses molaires diminuent et les indices de polymolécularité augmentent avec la conversion. Ce résultat peut être expliqué par une diminution de la concentration en monomère au cours de la polymérisation. En fin de réaction, les polymères formés vont avoir une taille apparente deux fois plus faible.

Le système allylé conduit à des polymères de plus faible taille que le système vinylé. Il est possible d'expliquer ce résultat d'une part par la réactivité plus faible des éthers d'allyle : les vitesses de propagation sont plus faibles pour les systèmes allylés, et la présence de réactions de transfert est plus importante. Il a été montré que les éthers d'allyle possédaient des sites favorisant les réactions de transfert.⁴⁸ La réaction de transfert privilégiée lorsqu'on met en œuvre les éthers d'allyle est présentée dans le Schéma 42.



Schéma 42 : Réaction de transfert privilégiée pour les éthers d'allyle

La même étude a été effectuée en utilisant comme monomère accepteur le maléate de diéthyle. La Figure 21 présente la conversion des systèmes DEM-EVE et DEM-AEE en fonction du temps d'irradiation.

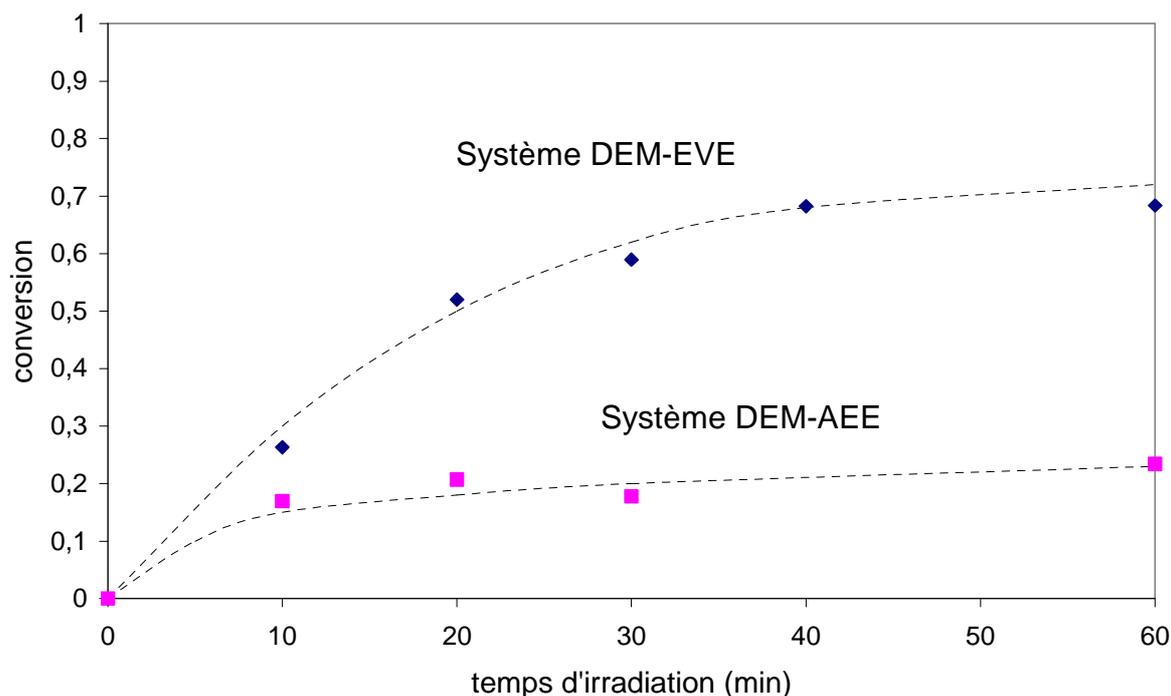


Figure 21 : Conversion en fonction du temps d'irradiation pour les copolymères DEM-EVE et DEM-AEE à 10% en masse en solution dans l'acétate d'éthyle (0,25 parts en masse de PA ; P=13-14 mW.cm⁻²)

Ces résultats conduisent aux mêmes conclusions que celles obtenues pour les systèmes comprenant le fumarate de diéthyle, à savoir que les systèmes vinylés sont plus réactifs que les systèmes allylés et que l'on tend à bloquer la photolyse de l'amorceur par la création de chromophores avec les éthers d'allyle. On observe également une différence entre le système DEM-EVE et le système DEF-EVE : pour le maléate de diéthyle, la conversion finale est moins élevée (70%). Le fumarate de diéthyle permet d'obtenir des conversions plus élevées en raison de sa meilleure réactivité en copolymérisation donneur-accepteur et de sa possible homopolymérisation. Le maléate de diéthyle ne peut homopolymériser qu'après isomérisation en fumarate de diéthyle.⁹⁰ Ce phénomène n'a pas lieu dans les conditions expérimentales choisies. La longueur d'onde utilisée pour l'irradiation ($\lambda=350$ nm) n'est pas suffisamment faible pour permettre l'isomérisation.^{60,91} Celle-ci a lieu pour des longueurs d'onde inférieures à 340 nm. En irradiant une solution contenant du fumarate de diéthyle à une longueur d'onde $\lambda=254$ nm, on observe en spectroscopie de RMN ¹H l'apparition d'un pic correspondant au proton de la double liaison du maléate de diéthyle à $\delta=6,24$ ppm.

Les spectres UV/visible du fumarate et du maléate de diéthyle ont été représentés sur la Figure 22. On observe que les bandes d'absorption de ces deux monomères commencent

respectivement vers 320 et 310 nm. Ils ne sont donc pas affectés par une irradiation à $\lambda=350$ nm.

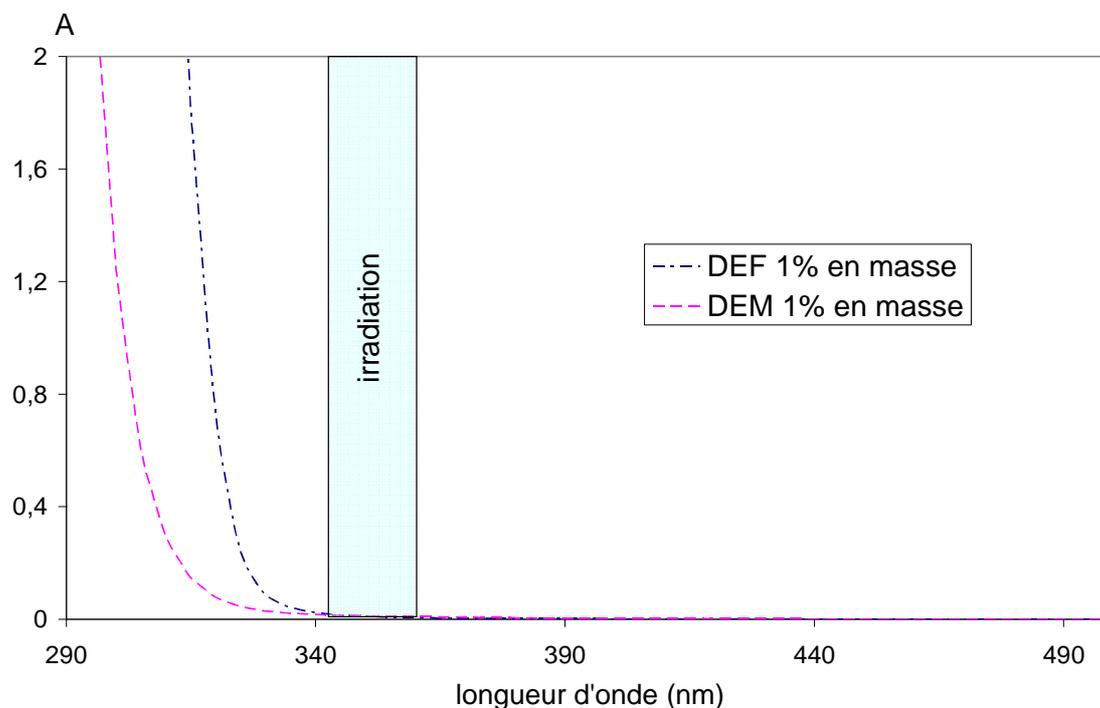


Figure 22 : Spectres UV/visible du DEF et du DEM à 1% en masse dans le dichlorométhane

Comme précédemment, les masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n ont été mesurées en CES (équivalent styrène) et sont présentées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Masses molaires moyennes en nombre et indices de polymolécularité pour les systèmes DEM-EVE et DEM-AEE

DEM-EVE			DEM-AEE		
Temps d'irradiation (min)	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	IP	Temps d'irradiation (min)	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	IP
5	2500	1,91	10	800	1,17
10	2400	1,87	15	810	1,16
15	2050	1,97	20	820	1,18
20	2050	1,80	30	820	1,18
30	2000	1,73	40	820	1,19
40	1950	1,79	60	790	1,14
60	2150	1,78			

Les mêmes observations sont faites :

- pour le système vinylé, les masses molaires tendent à diminuer avec le temps d'irradiation.
- Les masses molaires pour le système allylé sont beaucoup plus faibles que pour le système vinylé du fait de la moins bonne réactivité des éthers d'allyle et du nombre plus important de réactions de transfert.

Afin de mettre en évidence la présence de réactions de transfert, les mêmes copolymérisations ont été effectuées en faisant varier la concentration en photo-amorceur.

1.1.2 Influence de la concentration en photo-amorceur

La copolymérisation des systèmes DEF-EVE, DEF-AEE et DEM-EVE a été effectuée dans les mêmes conditions en faisant varier la teneur en photo-amorceur. Les irradiations ont été réalisées à une longueur d'onde $\lambda=350$ nm $P=13-14$ mW.cm⁻² pendant 30 min. La Figure 23 représente les masses molaires moyennes en nombre mesurées par CES en fonction de la teneur en photo-amorceur pour les trois systèmes. Les valeurs correspondant à la conversion des monomères ainsi qu'aux masses molaires moyennes en nombre et aux indices de polymolécularité sont reportées dans le Tableau 28.

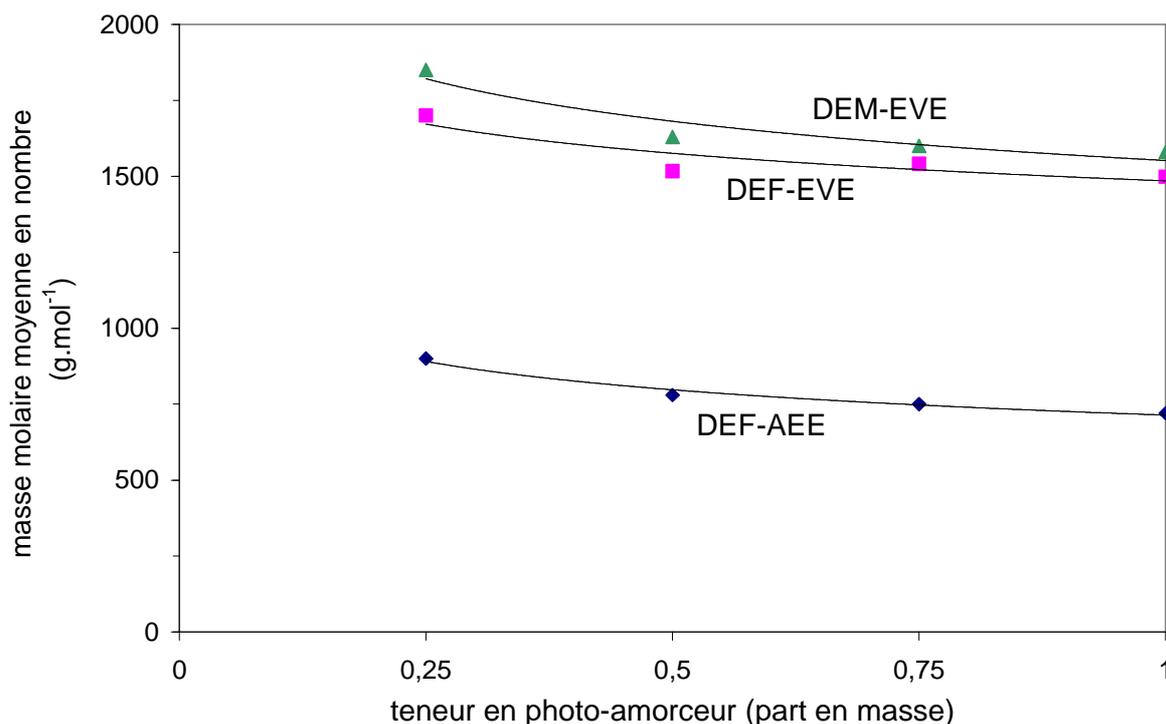


Figure 23 : Masses molaires moyennes en nombre en fonction de la teneur en photo-amorceur pour les systèmes DEF-EVE, DEF-AEE et DEM-EVE

Tableau 28 : Conversions, masses molaires moyennes en nombre et indices de polymolécularité pour les systèmes DEF-EVE, DEM-EVE et DEF-AEE en fonction de la teneur en photo-amorceur

	Teneur en PA (part en masse)	Conversion (%)	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	IP
DEF-EVE	0,25	70	1700	1,61
	0,5	84	1520	1,53
	0,75	92	1540	1,60
	1	100	1500	1,50
DEM-EVE	0,25	56	1850	1,83
	0,5	59	1630	1,73
	0,75	61	1600	1,74
	1	79	1580	1,68
DEF-AEE	0,25	26	900	1,23
	0,5	45	780	1,20
	0,75	53	750	1,20
	1	65	720	1,17

Comme attendu, la conversion des différents systèmes augmente avec la teneur en photo-amorceur. Sur la Figure 23 on observe également une diminution des masses molaires en fonction de la teneur en photo-amorceur. L'analyse des masses molaires permet de mettre en évidence la présence de réactions de transfert lors de la copolymérisation pour ces systèmes.

On considère λ la longueur de chaîne cinétique. La longueur de chaîne cinétique est définie comme étant le rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse de terminaison additionnée à la somme des vitesses de transfert (Équation 16).⁵⁴

Équation 16

$$\lambda = \frac{R_p}{R_{in} + \sum R_{ti}}$$

Avec λ longueur de chaîne cinétique

R_p vitesse de propagation

R_{in} vitesse d'amorçage

R_{ti} vitesse de transfert pour la réaction i

La longueur de chaîne cinétique est directement proportionnelle au degré de polymérisation \overline{DP}_n ($\overline{DP}_n = k\lambda$ avec $1 < k < 2$ en fonction du mode de terminaison) et donc à la masse molaire moyenne en nombre (Équation 17).⁵⁴

Équation 17

$$\overline{M}_n = M \times \overline{DP}_n$$

Avec \overline{M}_n la masse molaire moyenne en nombre

M la masse molaire de l'unité monomère

\overline{DP}_n le degré de polymérisation

En cas d'absence de réaction de transfert, la longueur de chaîne cinétique est égale au rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse d'amorçage et peut exprimer comme décrit dans l'Équation 18 pour un amorçage photochimique.⁵⁴

Équation 18

$$\lambda = \frac{k_p [M]}{2(k_t \phi)^{1/2} I_a^{1/2}}$$

Avec k_p la constante de vitesse de propagation

[M] la concentration en monomère

k_t la constante de vitesse de terminaison

ϕ le rendement quantique de la réaction de photolyse

I_a l'intensité absorbée

Pour de faibles absorbances à la longueur d'onde de travail, l'intensité absorbée est proportionnelle à la concentration en photo-amorceur. On peut vérifier cette propriété en déterminant l'ordre de la réaction de photolyse du photo-amorceur. En chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, on suit la disparition du photo-amorceur au cours du temps en utilisant un étalon interne⁷⁹ (le undécane). La Figure 24 représente le rapport de l'intensité du pic du photo-amorceur sur l'intensité du pic du undécane en fonction du temps d'irradiation.

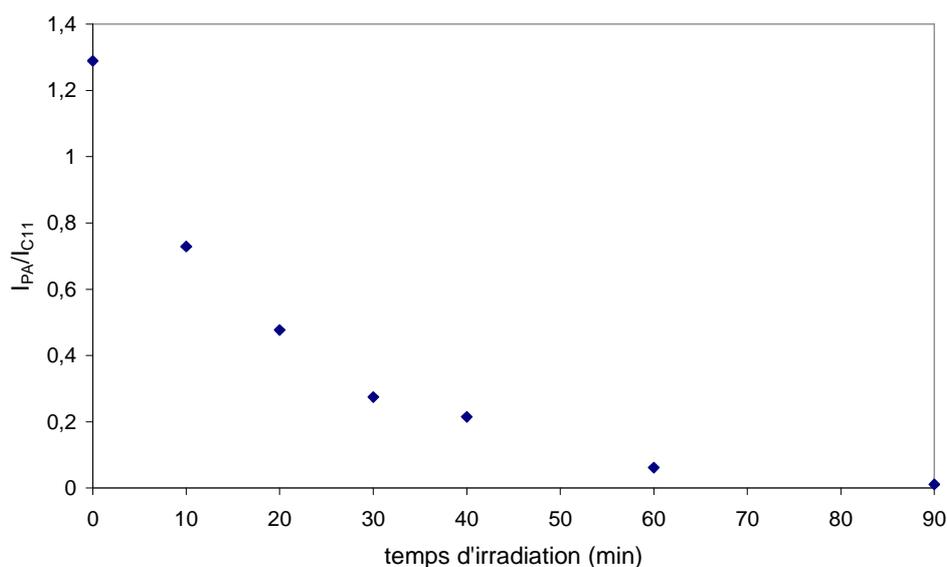


Figure 24 : Disparition du photo-amorceur en fonction du temps d'irradiation suivi par GCMS

On trace la courbe représentant la grandeur $-\ln(\alpha)$ en fonction du temps d'irradiation (Figure 25) avec $\alpha = \frac{(I_{PA}/I_{C11})_t}{(I_{PA}/I_{C11})_0}$.

Avec $(I_{PA}/I_{C11})_t$ rapport des intensités du photo-amorceur et de l'étalon interne au temps t

$(I_{PA}/I_{C11})_0$ rapport des intensités initiales du photo-amorceur et de l'étalon interne.

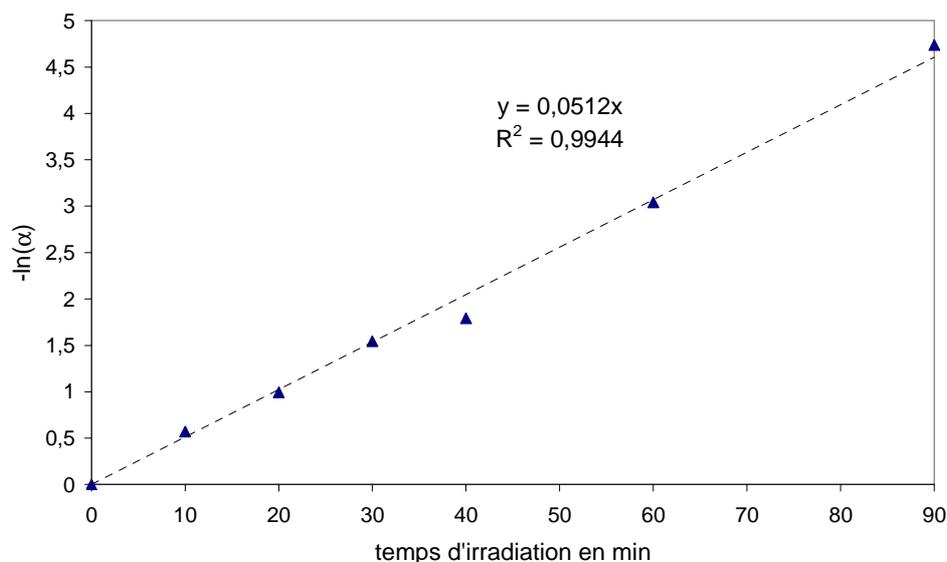


Figure 25 : Grandeur $-\ln(\alpha)$ en fonction du temps d'irradiation

La grandeur α est donc proportionnelle au temps d'irradiation. La réaction est bien d'ordre 1. L'intensité absorbée et la vitesse d'amorçage sont donc proportionnelles à la concentration en photo-amorceur.

Par conséquent, en cas d'absence de réaction de transfert, la longueur de chaîne cinétique et la masse molaire moyenne en nombre seraient inversement proportionnelles à la racine carrée de la concentration en photo-amorceur. En multipliant par quatre la concentration en photo-amorceur (de 0,25 à 1 part) la masse molaire moyenne en nombre devrait être divisée par deux. Or on observe une diminution de \overline{M}_n avec l'augmentation de la concentration en photo-amorceur, mais cette diminution n'est pas si importante (Figure 23). Dans l'Équation 16, le terme $\sum R_{ti}$ a donc une forte contribution devant R_{in} et il y a bien présence de réactions de transfert.

Après avoir démontré l'existence de ces réactions de transfert, nous avons cherché à déterminer la composition des copolymères formés et à approfondir notre connaissance de leur microstructure.

2 Microstructure des copolymères synthétisés en solution

L'étude de la réactivité des éthers de vinyle et d'éthers d'allyle en copolymérisation radicalaire de type donneur/accepteur nous a permis d'optimiser les conditions expérimentales

afin d'obtenir des copolymères en solution. Néanmoins, ce travail a soulevé le problème de la microstructure des copolymères synthétisés, notamment le caractère alterné des copolymères, le mode de terminaison (par dismutation ou par recombinaison) ou encore la mise en évidence de la présence de réactions de transfert.

La microstructure de copolymères synthétisés en solution a été étudiée sur quatre copolymères différents : deux copolymères avec l'éthyl-vinyl-éther (fumarate de diéthyle/éthyl-vinyl-éther (DEF-EVE) et fumarate de diméthyle/éthyl-vinyl-éther (DMF-EVE)) et deux copolymères utilisant les mêmes monomères accepteur et l'allyl-éthyl-éther (DEF-AEE et DMF-AEE). Les dérivés vinylés et allylés de l'éthanol ont été utilisés car ils permettent l'obtention de polymères possédant des chaînes pendantes courtes conduisant à moins de signaux en spectroscopie de RMN, et donc permettant de mieux observer les signaux correspondant à la chaîne principale. Pour la même raison, le fumarate de diéthyle a été remplacé dans certains cas par l'ester diméthylé de l'acide fumarique.

Les copolymères ont été synthétisés en solution dans l'acétate d'éthyle dans les mêmes conditions que précédemment. Les formulations ont été irradiées pendant 30 min. Le solvant est ensuite évaporé sous vide (évaporateur rotatif muni d'une trompe à eau à T=40°C). Les copolymères vinylés sont reprecipités dans un mélange eau/méthanol (20/80) à -15°C. Les copolymères allylés étant de trop faibles masses pour être reprecipités, ils sont purifiés par évaporation des monomères résiduels sous un vide poussé (P=10⁻² mbar) à 90°C. Des analyses RMN ¹H ont été réalisées afin de contrôler la pureté (absence des pics des insaturations des monomères). Les conversions ont été déterminées par gravimétrie et les masses molaires moyennes par chromatographie d'exclusion stérique. Le Tableau 29 résume les caractéristiques des copolymères obtenus.

Tableau 29 : Caractéristiques des copolymères synthétisés

Copolymère	Conversion (%)	\overline{M}_n en (g.mol ⁻¹ (eq styrène))	IP
DEF-EVE	70	2500	1,54
DEF-AEE	26	900	1,23
DMF-EVE	65	1200	1,69
DMF-AEE	30	760	1,21

Comme préalablement observé, les masses des copolymères allylés sont beaucoup plus faibles que celles des copolymères vinylés et les conversions finales sont également plus

faibles. Cette caractéristique a déjà été reliée à la présence de réactions de transfert plus significatives pour les éthers d'allyle, entraînant un raccourcissement de la chaîne cinétique et la formation de chromophores bloquant la photolyse du photo-amorceur.

Afin de déterminer la microstructure des polymères (composition ; alternance ; extrémités de chaînes) et de mettre en évidence la présence de ces réactions de transfert, nous avons étudié ces copolymères en spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et HSQC ainsi qu'en spectrométrie de masse par ionisation electrospray (ESI-MS).

2.1 Analyse en spectroscopie de RMN

Les analyses RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisées sur les copolymères synthétisés afin de déterminer dans un premier temps leurs structures. En effet, il est nécessaire de confirmer la présence des deux comonomères, ainsi que leur enchaînement dans la chaîne supposée linéaire. Dans un second temps, nous avons voulu caractériser les extrémités des chaînes polymère, montrer la présence d'insaturations et ainsi confirmer l'existence de réactions de transfert.

Ces analyses ont été réalisées dans un premier temps sur les deux copolymères utilisant comme monomère accepteur le fumarate de diéthyle, puis dans un second temps, les mêmes analyses ont été réalisées sur les copolymères utilisant le fumarate de diméthyle.

La superposition des bandes représentant les hydrogènes sur le spectre RMN ^1H (à 500 MHz) a rendu difficile leur attribution. On observe aisément les bandes des hydrogènes des chaînes pendantes (entre 0,9 et 1,5 ppm pour les $-\text{CH}_3$ et entre 4,0 et 4,5 ppm pour les $-\text{CH}_2\text{-O-}$), mais les hydrogènes de la chaîne principale (CH liés à des fonctions ester ou éther et $-\text{CH}_2-$) sont difficilement identifiables. D'autre part, sur le spectre RMN ^{13}C (à 500 MHz) des copolymères, les carbones se trouvant sur les chaînes pendantes ont été facilement identifiés (vers 15 ppm pour les $-\text{CH}_3$ et vers 62 et 66 ppm pour les $-\text{CH}_2\text{-O-}$). En revanche, les carbones se trouvant sur la chaîne principale se sont montrés peu distinguables et interprétables. Des analyses de RMN à deux dimensions ont été réalisées afin de corrélérer les protons avec les carbones sur lesquels ils sont liés (analyse HSQC *Heteronuclear Single Quantum Coherence*).

2.1.1 Copolymères vinyliés

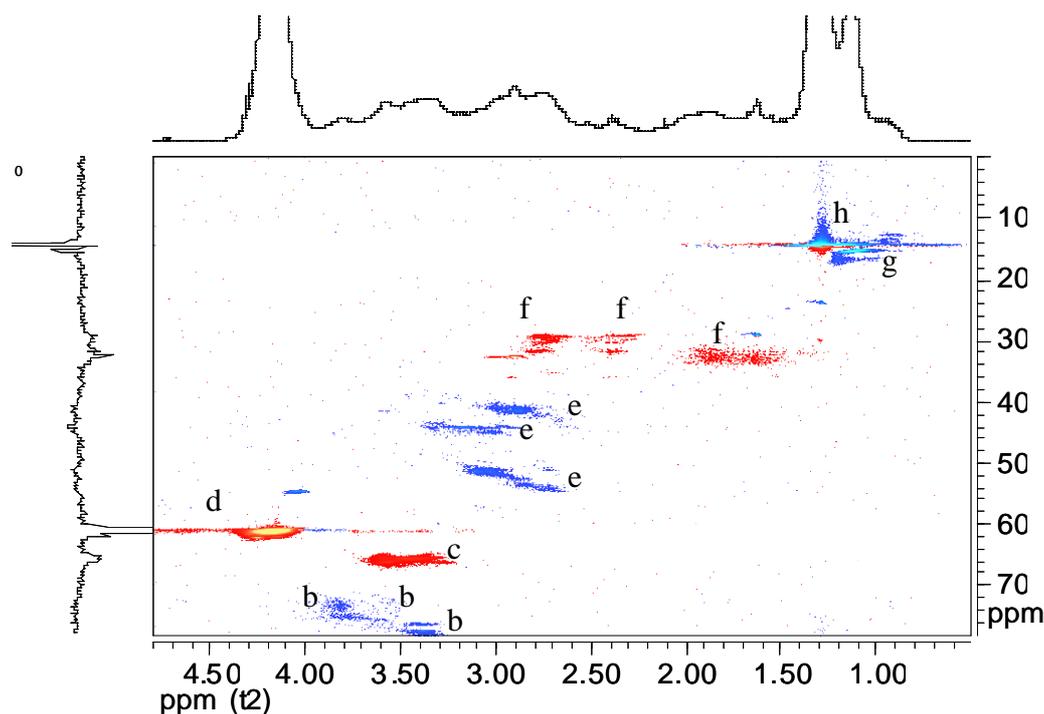


Figure 26 : Spectre HSQC du copolymère DEF-EVE sur un spectromètre RMN 500 MHz à 10 % en masse dans CDCl_3

Le spectre HSQC du copolymère DEF-EVE est présenté sur la Figure 26. L'analyse de ce spectre nous a permis d'identifier clairement les carbones et protons présents sur les chaînes pendantes du polymère et également ceux de la chaîne principale en fonction de leur place sur la chaîne du polymère.

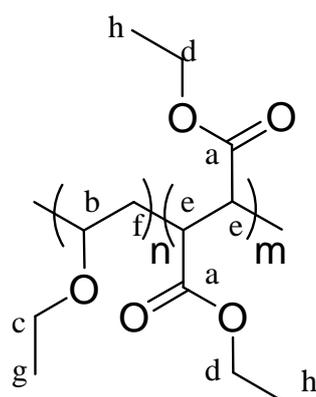


Schéma 43 : Copolymère DEF-EVE

Les groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ont été attribués comme suit : les CH_3 - des unités du fumarate de diéthyle (DEF) (h) se retrouvent sur le spectre ^1H entre 1,21 et 1,05 ppm et sur le spectre ^{13}C vers 14,1 ppm et les $-\text{CH}_2-$ (d) entre 4,07 et 4,21 ppm en proton et vers 60,7 ppm en carbone. Le carbone du carbonyle (a) donne un signal entre 171,1 et 173,8 ppm. Les CH_3 -

de l'éther de vinyle (EVE) (g) se retrouvent entre 1,04 et 1,12 en proton et vers 15,1 ppm en carbone et les $-\text{CH}_2-$ (c) se situent entre 3,35 et 3,55 ppm en proton et entre 65,3 et 65,8 ppm en carbone.

L'intégration de ces différentes taches permet de quantifier la proportion de DEF et d'EVE dans le copolymère. On obtient environ 1/3 d'EVE pour 2/3 de DEF. Ces résultats ne sont pas tout à fait conformes aux attentes. En effet, il était attendu un copolymère parfaitement alterné. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le DEF a la possibilité d'homopolymériser le fumarate de diéthyle. Nos conditions expérimentales ne sont donc probablement pas optimales pour effectuer une copolymérisation de type donneur-accepteur avec formation d'un complexe à transfert de charge en raison de la dilution et le système aura également tendance à laisser le monomère accepteur réagir par homopropagation.

Les carbones de la chaîne principale ont également pu être identifiés. Les carbones CH (e) du DEF donnent des signaux à trois endroits différents en fonction de leur environnement : 51,0 ppm correspondant à un carbone (e) entouré d'un autre carbone (e) et d'un CH de l'EVE, 43,9 ppm correspondant à un carbone (e) entouré de deux autres carbones (e) et 28,8 ppm pour un carbone (e) entouré d'un autre carbone (e) et d'un $-\text{CH}_2-$ de l'EVE (2,95-3,04 ppm, 2,98-3,17 ppm et 2,80-2,92 ppm pour les protons). L'intégration de ces taches montre la présence de ces trois carbones en proportion d'environ 1/3, 1/3, 1/3.

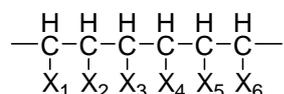
Les CH et $-\text{CH}_2-$ de l'EVE donnent également des signaux à trois endroits, mais beaucoup plus rapprochés que pour le DEF. Ceci correspond à trois configurations différentes de l'éther de vinyle se trouvant entre deux DEF. Le Tableau 30 présente les déplacements chimiques ^1H et ^{13}C pour le copolymère DEF-EVE.

Tableau 30 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C du copolymère DEF-EVE

	Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	Déplacement chimique ^1H (ppm)	Quantification	
a	171,1-173,8		C=O	
b	77,1	3,30-3,35	CH	
	76,0	3,30-3,35		
c	72,9	3,75-3,78	CH ₂	33% d'EVE
	65,8	3,48-3,55		
d	65,3	3,35-3,45	CH ₂	67% de DEF
	60,7	4,07-4,21		
e	51,0	2,95-3,04	CH	33%
	43,9	2,98-3,17		
	41,0	2,80-2,92		
f	32,2	1,81-2,85	CH ₂	
	29,8	2,34-2,68		
	28,8	2,26-2,66		
g	15,1	1,04-1,12	CH ₃	33% d'EVE
h	14,1	1,21-1,30	CH ₃	67% de DEF

Afin d'étayer l'attribution des signaux présents sur le spectre HSQC, des calculs de déplacements chimiques ont été réalisés sur les différentes triades possibles. Ces calculs sont présentés dans le Tableau 31. Les calculs de prédiction de déplacements chimiques ont été effectués avec le logiciel ACD/Labs (version 9).

On considère l'enchaînement représenté sur le Schéma 44. Pour ces calculs de déplacements chimiques, nous avons fait l'hypothèse d'un enchaînement uniquement tête-queue et négligé les enchaînements tête-tête susceptibles de se produire de manière minoritaire avec les diades d'éthers de vinyle.

**Schéma 44 : Enchaînements envisagés pour le calcul des déplacements chimiques**

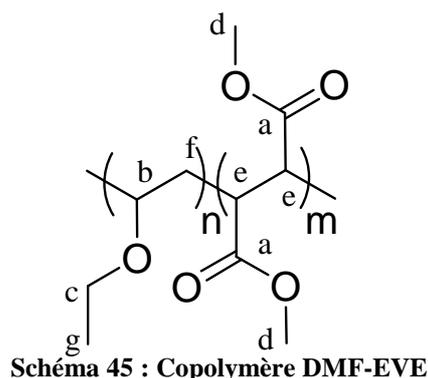
Les calculs de déplacements chimiques ont été réalisés sur les positions 3 et 4 en considérant les différentes triades possibles. Le monomère de type accepteur est nommé A et le monomère de type donneur est nommé D.

Tableau 31 : Calcul des déplacements chimiques pour le copolymère DEF-EVE

Triades	δC^3 en ppm	δC^4 en ppm	δH^3 en ppm	δH^4 en ppm
AAA	46,5	46,5	3,25	3,25
AAD	48,4	44,9	3,16	2,91
ADD	33,9	74,3	1,80	3,52
ADA	31,3	76,8	2,25	3,67
DAA	51,2	46,1	2,80	3,26
DAD	51,9	42,8	2,75	2,75
DDA	36,3	77,7	2,45-2,30	3,78
DDD	39,3	73,5	2,15	3,56

L'analyse de ces prédictions nous permet de retrouver les trois formes possibles pour le carbone tertiaire issu du fumarate. En effet, en considérant la triade DAD, on retrouve les déplacements chimiques observés sur le spectre (51,9 et 42,8 ppm). La troisième tache peut être identifiée en considérant les enchaînements de type AAA, AAD ou DAA (44,9-46,5 ppm). Les taches du $-\text{CH}_2-$ issus de l'éther de vinyle sont clairement identifiées en considérant un enchaînement ADA (31,3 ppm). En revanche, les enchaînements de type DDD ou DDA ne sont pas observés sur le spectre (pas de tache vers 36,3 ou 39,3 ppm).

La même analyse a été réalisée pour le copolymère éthyl-vinyl-éther/diméthyle fumarate (DMF). Le déblindage du CH_3- du DMF se trouvant directement lié à un oxygène permet de mieux visualiser les taches se trouvant dans la zone 1-2 ppm en proton et 15-20 ppm en carbone.



Le Tableau 32 présente les déplacements chimiques ^1H et ^{13}C pour le copolymère DMF-EVE.

Tableau 32 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C pour le copolymère DMF-EVE

	Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	Déplacement chimique ^1H (ppm)	Quantification
a	171,7-174,2		C=O
b	76,9	3,34-3,37	CH
	73,5	3,71-3,80	
c	65,2	3,27-3,53	CH ₂
d	52,0	3,59-3,77	CH ₃ 67% de DMF
	50,8	2,97-3,11	
e	43,9	2,97-3,11	CH 33%
	40,7	2,84-2,91	
f	32,2	2,85-2,95	CH ₂
g	15,1	1,05-1,16	CH ₃ 33% d'EVE

L'analyse HSQC du copolymère DMF-EVE confirme bien les résultats obtenus avec le copolymère DEF-EVE : le monomère accepteur et le monomère donneur se retrouvent bien dans les mêmes proportions. On observe de la même manière trois environnements différents pour le carbone du DMF (e) se trouvant sur la chaîne principale, ainsi qu'un seul environnement pour l'éther de vinyle (b) et (f) (Schéma 45).

Pour les deux copolymères, on observe des taches supplémentaires apparaissant sous forme de massif en ^1H vers 6,84, 6,23 et 4,67 ppm et pouvant correspondre à des insaturations aux extrémités des chaînes.

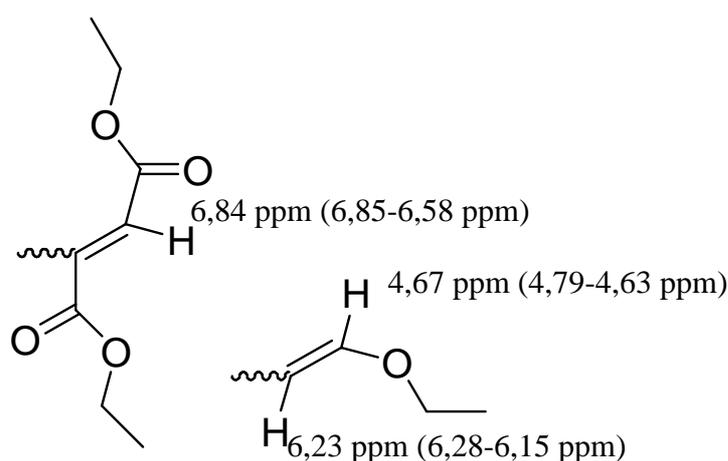


Schéma 46 : Insaturations susceptibles d'être présentes aux extrémités des copolymères vinyliques (les valeurs indiquées sont les valeurs observées sur le spectre ^1H et entre parenthèses sont indiquées les valeurs calculées)

Des agrandissements de ces zones sont présentés sur la Figure 27.

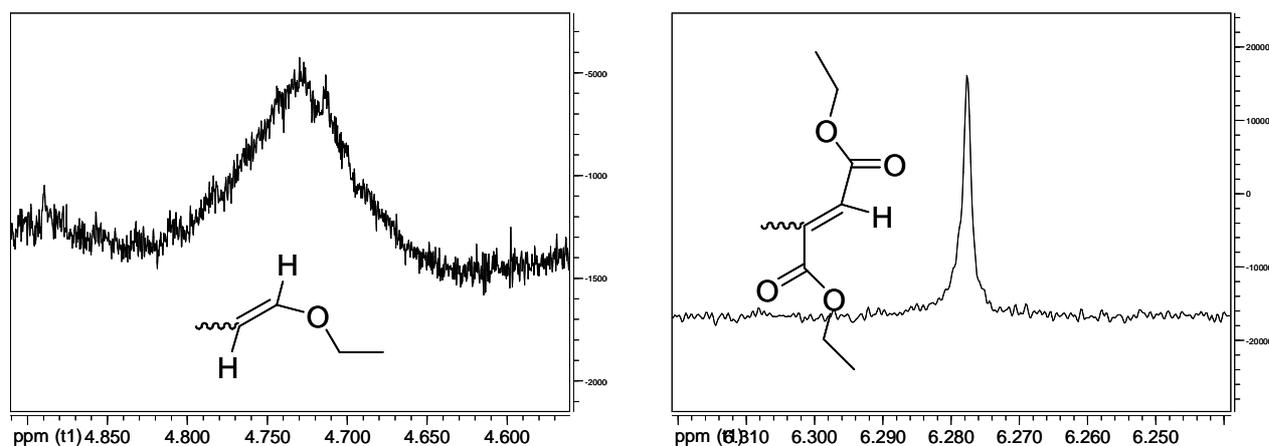


Figure 27 : Observation des insaturations aux extrémités des chaînes par RMN ^1H (500 MHz)

Une quantification approximative des intégrations a montré que l'on avait environ 1/3 d'insaturations issues de l'éther de vinyle pour 2/3 d'insaturations provenant du fumarate de diéthyle.

2.1.2 Copolymères allylés

Afin de comparer les caractéristiques microstructurales pouvant exister entre les copolymères vinylés et allylés, le même travail a été effectué avec les copolymères DEF-AEE et DMF-AEE. Sur la Figure 28 est présenté le spectre HSQC du copolymère DEF-AEE.

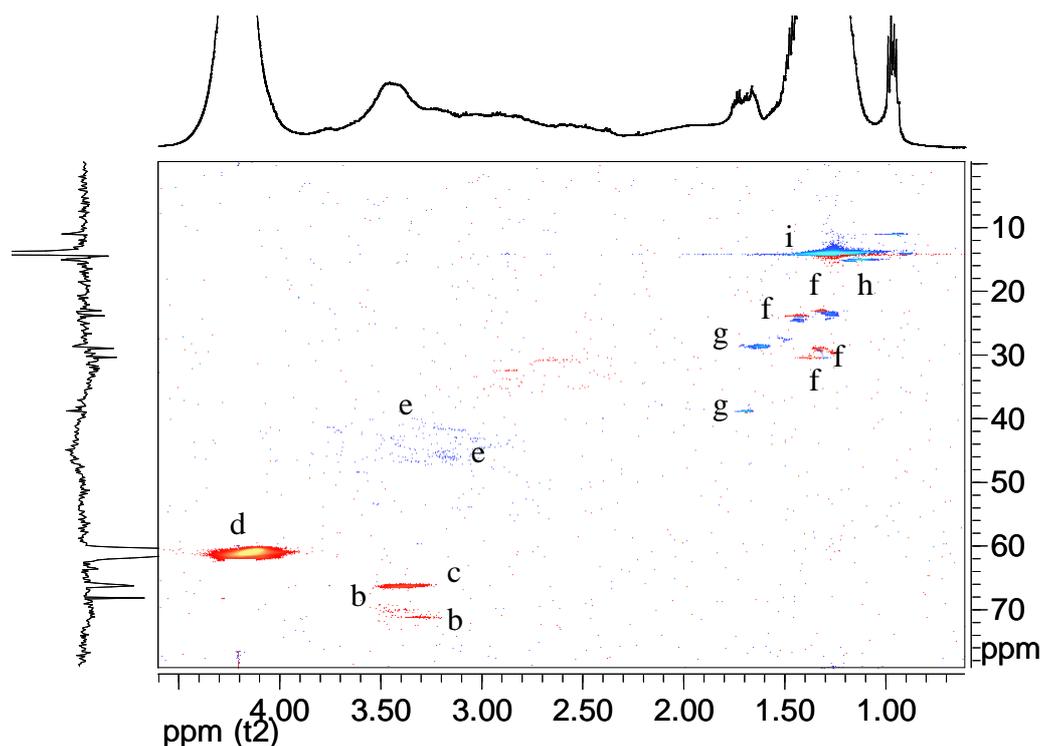


Figure 28 : Spectre HSQC du copolymère DEF-AEE sur un spectromètre RMN 500MHz 10% en masse dans CDCl_3

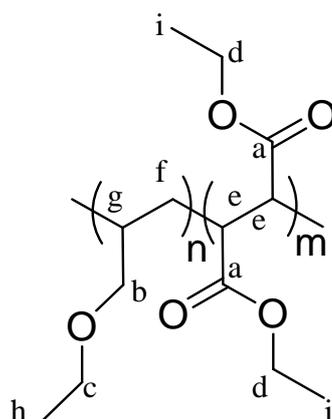


Schéma 47 : Copolymère DEF-AEE

Les groupements (a) (b) (c) (d) (h) (i) (Schéma 47) des chaînes pendantes sont, comme pour le copolymère DEF-EVE, aisément identifiés et sont décrits dans le Tableau 33. Les carbones (e) (f) (g) de la chaîne principale ont également pu être observés. Les carbones CH du DEF (e) sortent de manière étalée entre 43,4 et 46,2 ppm. Ceci peut conduire à dire que, comme pour le copolymère vinylé, il existe différents environnements pour ces derniers. De plus, contrairement aux vinyloxy, il existe deux environnements bien distincts pour les carbones de la chaîne linéaire issus de l'éther d'allyle : le CH (f) sortant vers 38,8 et 28,8 ppm et le $-\text{CH}_2-$ (g) entre 29,3 et 30,7 ppm et entre 23,3 et 24,1 ppm. Des calculs de prédiction de déplacement chimique ont confirmé que ces deux formes correspondaient à un éther d'allyle

entouré de deux DEF (28,8 ppm pour le CH) et à un éther d'allyle entouré d'un DEF et d'un autre éther d'allyle (38,8 ppm pour le CH). Avec l'intégration des taches, nous avons pu estimer que le premier environnement correspondait à 60% des unités éther d'allyle et le second aux 40% restants. Les déplacements chimiques du copolymère DEF-AEE sont résumés dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C pour le copolymère DEF-AEE

	Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	Déplacement chimique ^1H (ppm)	Quantification	
a	168,2		C=O	
b	71,0	3,19-3,43	CH ₂	
	69,9	3,19-3,43		
c	66,2	3,24-3,43	CH ₂	15%
d	61,1	4,00-4,22	CH ₂	85%
e	46,2	3,05-3,25	CH	
	43,4	3,05-3,25		
f	30,7	1,36	CH ₂	30%
	29,7	1,31		30%
	24,1	1,42		20%
	23,3	1,31		20%
g	38,8	1,65-1,68	CH	40%
	28,5	1,60-1,57		60%
h	15,1	1,06-1,13	CH ₃	
i	14,1	1,13-1,30	CH ₃	

Les valeurs des déplacements chimiques pour les différentes triades (Schéma 44) de ce copolymère sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Calcul des déplacements chimiques pour le copolymère DEF-AEE

Triades	δC^3 en ppm	δC^4 en ppm	δH^3 en ppm	δH^4 en ppm
AAA	46,5	46,5	3,25	3,25
AAD	48,3	45,8	3,15	2,80
ADA	35,1	39,5	1,58-1,15	2,09
ADD	37,0	38,5	1,40-0,90	1,81
DAA	49,7	44,5	2,05	3,21
DAD	50,1	43,4	2,64	2,73
DDA	32,6	37,8	0,75	2,73
DDD	34,3	37,0	1,05-0,75	1,88

En considérant les prédictions des carbones ^{13}C des $-\text{CH}_2-$ et $\text{CH}-$ des triades mettant en jeu l'éther d'allyle, nous pouvons confirmer la présence de triade de type ADD ($\delta_{\text{CH}_2}=37,0$ ppm $\delta_{\text{CH}}=38,6$ ppm) et de type DDA ($\delta_{\text{CH}_2}=32,6$ ppm $\delta_{\text{CH}}=37,8$ ppm). La

présence de triade ADA ($\delta_{\text{CH}_2}=35,1$ ppm $\delta_{\text{CH}}=39,5$ ppm) est également probable mais moins visible. La formation effective de la triade DDD est très peu probable. En effet, on n'observe pas de carbone $-\text{CH}_2-$ à 34,3 ppm qui correspondrait à l'unité centrale.

Concernant les triades mettant en jeu le fumarate de diéthyle, les triades AAA, AAD, DAA sont présentes, mais les triades de type DAD ne sont pas observées.

Comme pour les copolymères issus d'éther de vinyle, l'analyse RMN du copolymère DMF-AEE a été effectuée afin de confirmer l'attribution des taches. Les déplacements chimiques de ce copolymère sont présentés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C pour le copolymère DMF-AEE

	Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	Déplacement chimique ^1H (ppm)	Quantification
a	172,1-174,4		C=O
b	71,6	3,21-3,46	CH_2
	70,0	3,21-3,46	
c	66,5	3,30-3,46	CH_2
d	52,3	3,60-3,78	CH_3 Environ 85%
e	43,3	2,97-3,04	CH
	41,3	3,13-3,22	
f	non visible		CH_2 non visible
g	28,7	1,60-1,66	CH
	24,8	1,38-1,42	
	23,8	1,21-1,28	
h	15,2	1,09-1,15	CH_3 Environ 15%

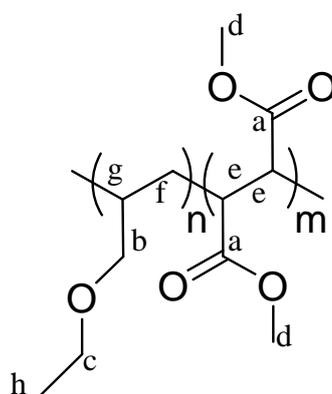


Schéma 48 : Copolymère DMF-AEE

Le spectre HSQC de ce copolymère nous confirme la structure du copolymère DEF-AEE. On retrouve les deux environnements possibles pour le carbone CH de l'éther d'allyle (g), ainsi que les carbones CH du fumarate de diméthyle (e) (Schéma 48). De plus,

sur les deux spectres de RMN ^1H , des pics supplémentaires sous forme de massifs ont été clairement identifiés comme étant des hydrogènes se trouvant sur des insaturations aux extrémités des chaînes polymères. Les insaturations peuvent provenir de différents groupes terminaux, comme présenté sur le Schéma 49.

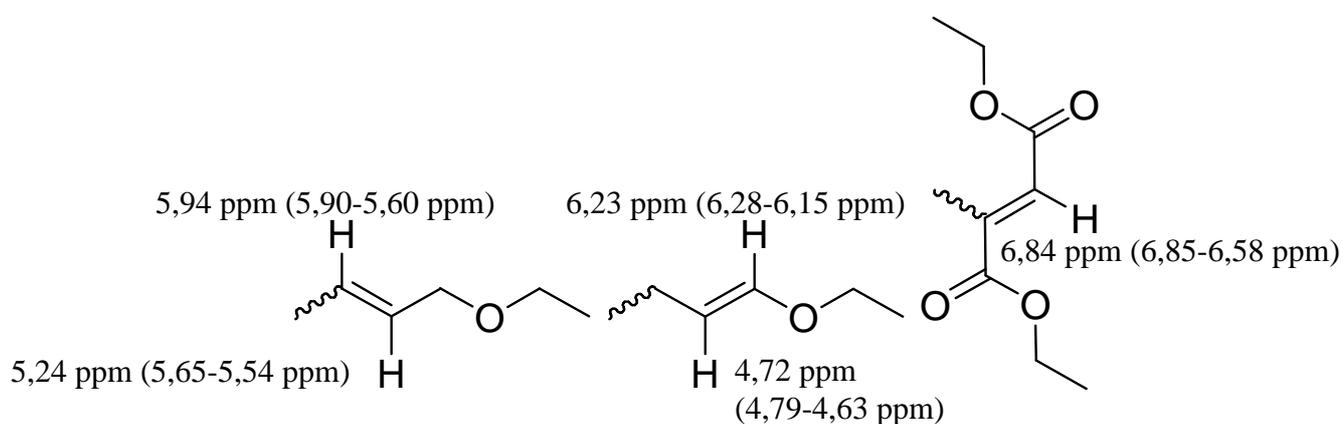


Schéma 49 : Insaturations aux extrémités des copolymères allylés. Les valeurs indiquées sont les valeurs observées sur le spectre ^1H et entre parenthèses sont indiquées les valeurs calculées

Les agrandissements des zones où l'on observe ces insaturations sont représentés sur la Figure 29.

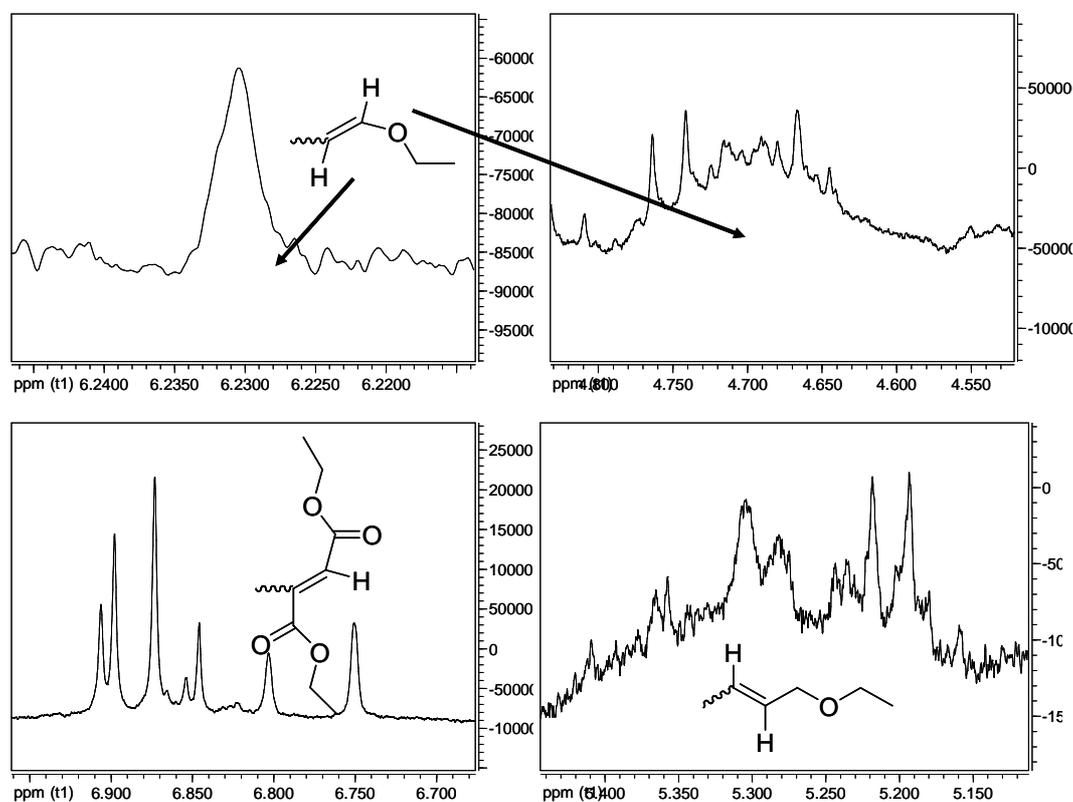


Figure 29 : Agrandissements du spectre de RMN ^1H du DEF-AEE

Ces zones étant confondues avec le bruit de fond, la proportion de chaque type d'insaturation est difficilement quantifiable. Néanmoins, les insaturations issues de l'éther d'allyle semblent être plus importantes que celle provenant du monomère accepteur.

2.1.3 Bilan sur l'étude RMN des copolymères

Les analyses RMN ^1H et HSQC nous ont permis d'obtenir des informations sur la microstructure des polymères synthétisés et également sur les mécanismes de copolymérisation mis en jeu :

✓ Copolymérisation des éthers de vinyle :

Les environnements possibles des deux comonomères observés en RMN nous permettent de décrire de manière plus précise les enchaînements à l'intérieur des polymères.

Il est clairement observé par RMN qu'il existe un environnement possible pour le monomère D (éthyl-vinyl-éther) et donc on observe essentiellement des enchaînements de type ADA. Le monomère A (monomère accepteur), quant à lui possède deux environnements possibles : il existe des enchaînements AD et également des enchaînements AA. La quantification des taches en spectroscopie de RMN à 2 dimensions nous montre que ces environnements s'observent dans les mêmes proportions. La quantification des $-\text{CH}_3$ des deux comonomères conduit au même résultat (2/3 de A pour 1/3 de D). Nous pouvons donc au vu de ces résultats proposer un mécanisme pour la propagation des monomères. Ce mécanisme est présenté Schéma 50.

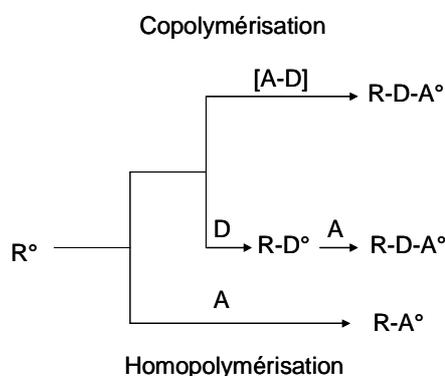


Schéma 50 : Mécanisme de propagation pour le copolymère DEF-EVE

L'étape de propagation s'effectue par homopolymérisation du monomère accepteur et par copolymérisation alternée. Lors de la copolymérisation, un radical $R-A^\bullet$ réagit sur un monomère D et un radical $R-D^\bullet$ sur un monomère A. La copolymérisation peut également avoir lieu par homopolymérisation du complexe à transfert de charge. Ces deux mécanismes peuvent avoir lieu simultanément.⁸²

La présence de réaction de transfert a également été prouvée avec l'observation d'insaturations. Le mécanisme de transfert proposé est décrit Schéma 51.

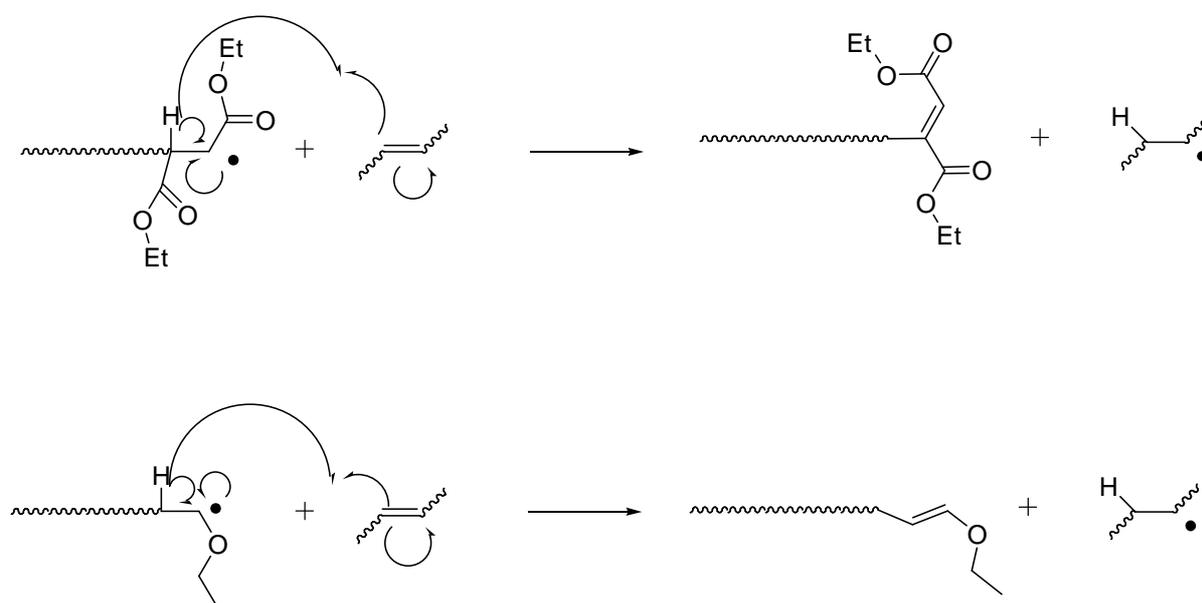


Schéma 51 : Réactions de transfert par élimination-capture pour le copolymère DEF-EVE

Un monomère (A ou D) peut subir l'addition d'un atome d'hydrogène en α d'un radical propageant (réaction d'élimination-capture d'hydrogène), il se produit alors un arrêt prématuré de la propagation avec génération d'un nouveau radical propageant de type $H-A^\bullet$ ou $H-D^\bullet$. Ces réactions de transfert ont lieu avec les deux types de radicaux propageants ($R-A^\bullet$ et $R-D^\bullet$) puisque l'on met en évidence la présence de deux espèces insaturées dans les spectres de RMN. Néanmoins, la quantification par l'intégration des pics est difficile en raison de problèmes de sensibilité. On ne peut donc pas déterminer l'importance relative des deux réactions de transfert. On atteint ici les limites de l'analyse par spectroscopie de RMN sur ce type de molécule. Les analyses en spectrométrie de masse nous permettront d'obtenir de plus amples informations concernant la quantification des réactions secondaires.

✓ Copolymérisation des éthers d'allyle :

Dans cette partie, nous nommerons également A le monomère accepteur (DMF ou DEF) et D l'allyl-éthyl-éther. Comme pour les éthers de vinyle, on observe deux environnements possibles pour le monomère A, correspondant à des enchaînements AD ou des enchaînements AA. Deux environnements sont également possibles pour le monomère D pouvant également correspondre à des enchaînements de type DA et des enchaînements de type DD. On ne peut donc pas décrire le mécanisme de propagation comme précédemment par une copolymérisation parfaitement alternée avec l'éventuelle homopolymérisation d'un complexe à transfert de charge, mais on a affaire plutôt ici à une copolymérisation de type statistique avec la copolymérisation des deux comonomères et une certaine contribution de l'homopolymérisation possible de ces derniers.

Le mécanisme de propagation proposé pour cette copolymérisation est donc un mécanisme de copolymérisation classique qui est décrit sur le Schéma 52.

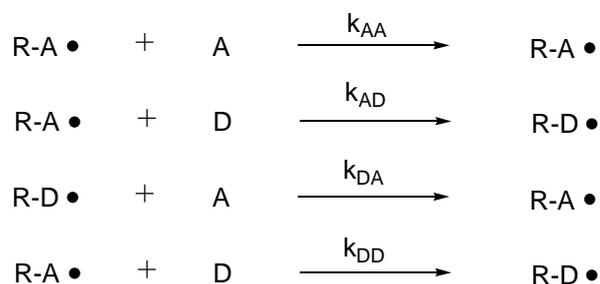


Schéma 52 : Mécanisme de propagation pour le copolymère DEF-AEE

Les homopolymérisations de A et de D étant clairement mises en évidence, les rapports de réactivité $r_A = k_{AA}/k_{AD}$ et $r_D = k_{DD}/k_{DA}$ sont faibles mais non nuls. L'intégration des taches obtenues en RMN HSQC étant difficilement réalisable en raison d'une résolution limitée du spectre, la valeur exacte de ces rapports de réactivité semblent difficile à déterminer par cette méthode.

Comme pour le copolymère DEF-EVE, nous avons pu observer sur le spectre de RMN ^1H des pics sous forme de massifs correspondant à des insaturations aux extrémités des chaînes polymères. Etant donnée la nature des insaturations observées, nous pouvons proposer les mécanismes de réactions de transfert qui sont présentés sur le Schéma 53.

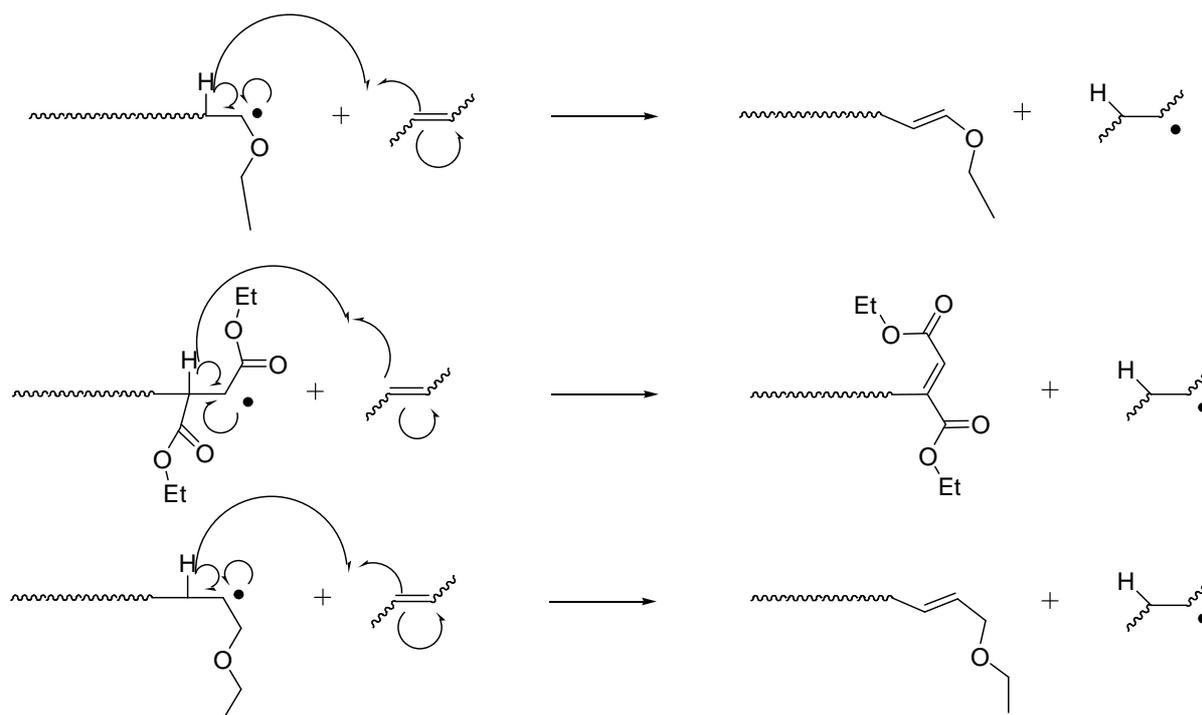


Schéma 53 : Réactions de transfert pour le copolymère DEF-AEE

Les mêmes réactions de transfert que pour la copolymérisation du DEF-EVE sont proposées : la réaction d'élimination-capture a lieu, conduisant à un arrêt prématuré de la propagation et à la création d'un nouveau radical propageant de type H-A° ou H-D°.

De plus, il existe un site de transfert privilégié sur les éthers d'allyle, sur la chaîne pendante en α de l'oxygène. Cet hydrogène peut être facilement arraché, conduisant à la formation d'une insaturation en fin de chaîne comme le montre le Schéma 53. Au vu de la taille plus faible des macromolécules obtenues avec les éthers d'allyle, cette dernière réaction semble prédominante pour les systèmes allylés.

✓ Comparaison éther de vinyle/éther d'allyle :

Les analyses RMN HSQC nous ont permis d'observer des microstructures différentes pour les deux systèmes et de proposer des mécanismes de copolymérisation différents :

- pour les systèmes vinylés, il se produit une compétition entre l'homopolymérisation du monomère accepteur et une copolymérisation alternée, alors que pour les systèmes allylés, on observe une copolymérisation tendant plus vers une copolymérisation statistique avec une homopolymérisation possible des deux comonomères ;

- des réactions de transfert ont été observées pour les deux systèmes. Néanmoins elles semblent plus présentes pour les systèmes allylés avec un site de transfert favorable sur le carbone en α de l'oxygène de l'allyle.

Dans le but de confirmer les résultats obtenus en RMN concernant les réactions de propagation et les réactions de transfert, des analyses en spectrométrie de masse ont été effectuées sur les copolymères. Ces dernières vont nous permettre de préciser la structure des polymères observée par RMN HSQC et d'avoir une meilleure approche pour déterminer les réactions de transfert présentes et ainsi que leur prédominance ou non par rapport aux réactions de terminaison.

2.2 Analyse en spectrométrie de masse

Les analyses en spectrométrie de masse ESI-MS ont été réalisées sur les copolymères vinylés et allylés. Dans un premier temps, les copolymères vinylés ont été étudiés, puis les copolymères allylés et enfin comme précédemment, nous avons réalisé une synthèse concernant les similitudes et les différences entre les deux systèmes, d'un point de vue microstructural et mécanistique.

Notre approche pour l'analyse de spectres de masse a été la suivante : nous avons envisagé les différentes réactions (amorçage, propagation, terminaison et transfert) ainsi que les différentes cationisations (H^+ ; Li^+ ; Na^+ ; K^+) possibles et nous avons calculé les masses théoriques correspondant aux chaînes polymères obtenues par ces réactions. Ces dernières ont été comparées aux masses expérimentales observées sur les spectres de masse afin de confirmer ou infirmer les réactions envisagées.⁸⁴

2.2.1 Copolymères vinylés

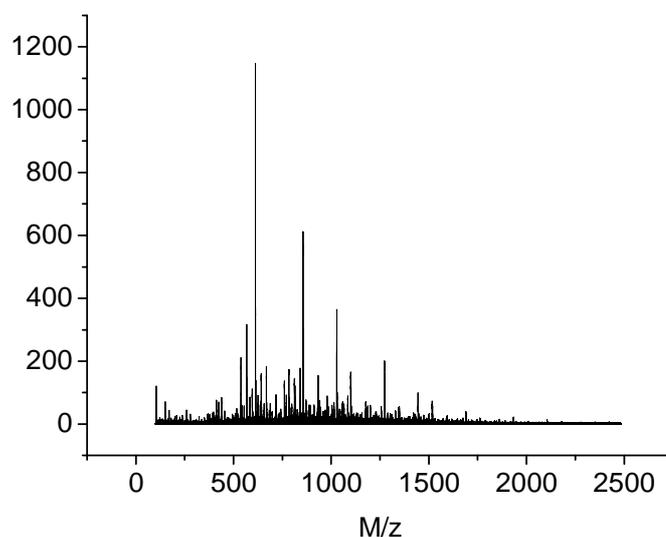


Figure 30 : Spectre de masse ESI-MS du copolymère DEF-EVE

Le spectre de masse du copolymère DEF-EVE est représenté sur la Figure 30. Ces masses expérimentales ont été comparées aux masses théoriques que nous avons calculées en considérant les différents mécanismes possibles :

- ✓ la réaction d'amorçage est décrite sur le Schéma 54.

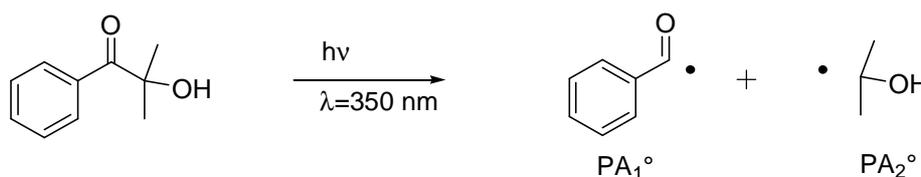


Schéma 54 : Photolyse du photoamorceur (2-hydroxy-2-méthylpropiophénone)

La photolyse de l'amorceur conduit à la formation de deux radicaux PA_1° ($M=105,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et PA_2° ($M=59,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Nous avons donc envisagé la présence de ces deux groupements aux extrémités des copolymères.

- ✓ Propagation des radicaux :

Nous avons considéré que les radicaux pouvaient réagir soit sur le monomère A soit sur le monomère D quelle que soit leur nature.

Les copolymères envisagés sont donc de la forme $-(A)_n-(D)_m-$, correspondant à des masses moléculaires $M = 172,07n + 72,06m$ avec $n \neq m$ auxquelles il convient d'ajouter la masse des unités aux extrémités.

✓ Réactions de terminaison

Pour l'étape de terminaison, nous avons envisagé des réactions de terminaison par recombinaison ou par dismutation, conduisant soit à des macromolécules possédant deux extrémités issues de l'amorceur soit à des macromolécules amorcées par PA_i et terminées par un hydrogène ou une insaturation.

✓ Réactions de transfert

Nous avons également envisagé des réactions de transfert au monomère ou au solvant. Ces dernières conduisent à la formation d'une insaturation ou d'une protonation à l'extrémité du polymère et à l'amorçage d'un nouveau radical propageant de type $H-A^\circ$ ou $H-D^\circ$.

Les extrémités envisagées sont représentées dans le Tableau 36.

Tableau 36 : extrémités envisagées pour le copolymère DEF-EVE

PA_1-	PA_2-	$[+H]-D-$	$[-H]-D-$	$[+H]-A-$	$[-H]-A-$	$S-$
$105,03g.mol^{-1}$	$59,05g.mol^{-1}$	$73,06g.mol^{-1}$	$71,06g.mol^{-1}$	$173,07g.mol^{-1}$	$171,07g.mol^{-1}$	$87,05g.mol^{-1}$

Les masses expérimentales ont donc pu être comparées aux masses théoriques et donc identifiées, comme le montre la Figure 31.

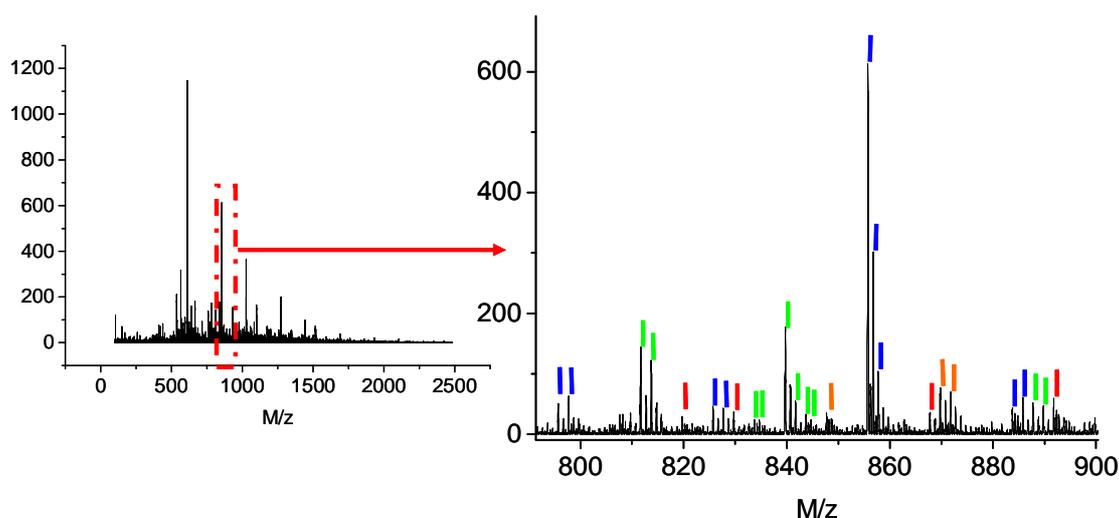


Figure 31 : Spectre de masse ESI-MS du copolymère DEF-EVE, identification des masses

- terminaison par recombinaison
- amorçage par PA transfert au monomère
- amorçage par H^o transfert au monomère
- amorçage par H^o transfert au solvant

Les pics du spectre de masse sortant du bruit de fond ont pu être identifiés et quantifiés en termes d'intensité. On estime que les pics ayant été interprétés correspondent à environ 90% du signal total. Pour ce faire, nous avons pris pour hypothèse que la distribution observée en spectrométrie de masse est représentative du milieu, et donc que toutes les molécules avaient la même capacité à être ionisées quelles que soient leurs extrémités de chaîne. On a pu mettre en évidence plusieurs populations distinctes différenciées par leurs extrémités. La Figure 31 montre un agrandissement significatif du spectre de masse. Toutes les molécules observées sur le spectre de masse ont été ionisées par Na⁺. On observe la présence de quatre populations, différenciées sur la Figure 31 par quatre couleurs. En couleur rouge (Tableau 37) correspond les pics des polymères terminés par recombinaison :

Tableau 37 : Polymères obtenus par recombinaison

M/z expérimentale	M/z théorique	
819,6	819,5	PA ₁ +PA ₂ +2A+2D+Na
829,7	829,4	2PA ₂ +4A+Na
893,8	893,4	2PA ₂ +3A+2D+Na

Les polymères obtenus par réaction de terminaison par recombinaison sont de masse plus élevée et par conséquent, comme la méthode electrospray favorise l'ionisation des macromolécules de faible masse, la quantification relative de cette population pourrait être minimisée par rapport aux autres populations. Néanmoins, dans la suite du chapitre, nous comparerons cette population pour les différents copolymères synthétisés et nous observerons des différences significatives.

Ces polymères ne représentent que 3% des polymères présents sur le spectre de masse. On peut en conclure que les réactions de terminaisons par recombinaison ne sont pas les réactions prédominantes d'arrêt de la propagation.

Les molécules ne possédant qu'une extrémité avec un groupement amorceur sont indiquées en couleur verte (Tableau 38). Ces molécules ont donc été formées soit par réaction de terminaison par dismutation, soit par une réaction de transfert au monomère.

Tableau 38 : Polymères possédant une extrémité amorçante

M/z expérimentale	M/z théorique	
813,7	813,4	$PA_2+2A+2D-H+Na$
841,9	841,4	$PA_2+4A+1D-H+Na$
886,5	886,8	$PA_2+3A+4D+H+Na$

Ces polymères, de type $PA_i-(A)_n-(D)_m-[-H]$ et $PA_i-(A)_n-(D)_m-[+H]$, terminés respectivement par une insaturation et par un hydrogène sont obtenues soit par réaction de terminaison par dismutation soit par réaction de transfert (réaction d'élimination-capture ou arrachement d'un hydrogène par le radical propageant). Ils représentent environ 40% des polymères présents sur le spectre de masse. On peut diviser cette population en différentes catégories :

- environ 2/5 de ces polymères ont été amorcés par le radical PA_1° . Pour cette catégorie, 3/10 sont terminés par un hydrogène et 7/10 par une insaturation. On peut également observer qu'environ la moitié de ces polymères présente un caractère alterné ($|m-n| \leq 1$) et l'autre moitié ne l'est pas ($|m-n| > 1$);

- environ 3/5 de ces polymères ont été amorcés par le radical PA_2° . Pour cette catégorie, 2/10 sont terminés par un hydrogène et 8/10 par une insaturation. On peut également observer qu'également environ la moitié de ces polymères présente un caractère alterné ($|m-n| \leq 1$) et l'autre moitié ne l'est pas ($|m-n| > 1$).

La composition de ces copolymères est donc compatible avec le mécanisme de propagation déduit lors de l'étude par spectroscopie RMN.

Le Schéma 55 résume la nature des macromolécules présentes dans cette distribution ainsi que leur quantification.

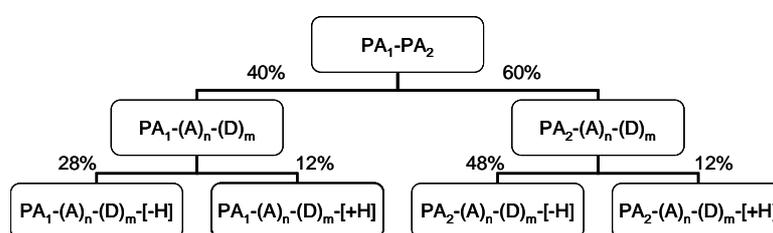


Schéma 55 : Nature des molécules présentes dans la distribution $PA_1-(A)_n-(D)_m-[-H]$ et quantification

On observe donc plus de macromolécules possédant une insaturation que de macromolécules terminées par un hydrogène. Par conséquent, s'il existe des réactions de terminaison par dismutation, il existe également des réactions de transfert au monomère. Ceci peut être également confirmé par la présence en grande quantité de polymères ne possédant pas d'extrémités provenant de l'amorceur.

Les molécules ne possédant pas de groupement amorceur à leurs extrémités ont été identifiées en couleur bleue (Tableau 39)

Tableau 39 : Polymères ne possédant pas d'extrémité amorçante

M/z expérimentale	M/z théorique	
827,4	827,7	H+3A+4D-H+Na
855,4	855,7	H+4A+2D-H+Na
883,4	883,7	H+5A-H+Na

Cette distribution représente 55% des polymères observés sur le spectre de masse. On peut également diviser cette distribution en trois types :

- les polymères de type $[-H]-(A)_n-(D)_m-[-H]$, ils possèdent une insaturation à chaque extrémité et ont été amorcés par un monomère sur lequel a été arraché un hydrogène. L'arrêt de la propagation a été effectué par arrachement d'un hydrogène sur le radical propageant, probablement par un monomère. Ce type de polymère ne représente que 1% de la distribution ;

- les polymères de type $[+H]-(A)_n-(D)_m-[-H]$, ayant probablement été amorcés par un radical de type $H-A^\circ$ ou $H-D^\circ$ formés après une réaction d'élimination-capture. L'arrêt de la propagation a eu lieu comme précédemment. Ce type de polymère est majoritaire puisqu'il représente la quasi-totalité de la distribution.

- Les polymères de type $[+H]-(A)_n-(D)_m-[+H]$, formés par amorçage par $H-A^\circ$ ou $H-D^\circ$ et terminés par un arrachement d'hydrogène sur une autre espèce, représentent 2% de la distribution.

Dans cette distribution, on dénombre 2% de polymère à caractère alterné ($|m-n| \leq 1$). 58% des polymères vérifient $1 < |m-n| \leq 2$ avec $n > m$. Il est donc probable que l'arrachement d'hydrogène se fasse par le monomère A en majorité.

On retrouve très peu de polymère ayant été amorcé par un radical provenant d'un monomère ayant perdu un hydrogène. Ceci peut s'expliquer par le fait que les radicaux de types $[-H]A^\circ$ ou $[-H]D^\circ$ ont plus de difficultés à amorcer des chaînes polymères que les radicaux $H-A^\circ$ et $H-D^\circ$.

Des molécules possédant à leur extrémité un fragment issu du solvant ont également été observées sous forme de trace. Un exemple est donné Tableau 40.

Tableau 40 : Molécules formées par transfert au solvant

M/z expérimentale	M/z théorique	
871,4	871,9	$H+4A+1D+S+Na$

Cette population ne représente que 2% des polymères observés sur le spectre de masse.

La même analyse a été effectuée sur le copolymère DMF-EVE. La masse molaire du monomère accepteur est $M_{\text{DMF}}=144,04 \text{ g.mol}^{-1}$ et celle du monomère donneur est $M_{\text{EVE}}=72,06 \text{ g.mol}^{-1}$. La masse du DMF étant égale à deux fois celle de l'EVE, il ne nous a pas été possible de différencier les deux monomères dans les enchaînements du polymère, néanmoins, nous avons pu comme précédemment distinguer les différentes populations en fonction de leurs extrémités. Les mêmes populations que celles observées pour le copolymère DEF-EVE ont été mises en évidence et l'estimation de la proportion de chaque population est décrite dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Populations pour le DMF-EVE et quantification

$\text{PA}_i\text{-(A)}_n\text{-(D)}_m\text{-}[\pm\text{H}]$	$\text{PA}_2\text{-(A)}_n\text{-(D)}_m\text{-}[\pm\text{H}]$	$[\pm\text{H}]\text{-(A)}_n\text{-(D)}_m\text{-}[\pm\text{H}]$	$\text{PA}_i\text{-(A)}_n\text{-(D)}_m\text{-PA}_j$	$[\pm\text{H}]\text{-(A)}_n\text{-(D)}_m\text{-S}$
13%	9%	65%	3%	10%

2.2.2 Bilan sur les copolymères vinylés

Les mêmes populations sont observées pour le copolymère DMF-EVE que pour le copolymère DEF-EVE avec des proportions du même ordre de grandeur. Pour ces deux copolymères, on identifie principalement des molécules ne possédant aucun groupement amorceur (environ 2/3 des molécules) ou avec une seule extrémité (environ 1/5 des molécules). On peut obtenir des molécules ne possédant qu'une seule extrémité $\text{PA}_i\text{-}$ soit par réaction de terminaison par dismutation soit par réaction de transfert au monomère. Le fait d'avoir une majorité de molécules ne possédant aucun fragment issu de l'amorceur confirme l'hypothèse des réactions de transfert avec réamorçage d'une nouvelle chaîne polymère par un radical de type H-A° ou H-D° . Les spectres montrent également que les réactions de terminaison par recombinaison se produisent mais sont peu significatives puisque que les molécules obtenues par cette voie ne représentent que quelques pourcents des molécules. De la même manière, les réactions de transferts au solvant sont présentes mais peu fréquentes.

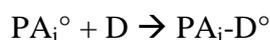
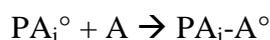
Il est donc possible de proposer un mécanisme prédominant pour la copolymérisation d'éther de vinyle (D) avec un monomère accepteur de type fumarate (A) photo-amorcée en solution dans l'acétate d'éthyle.

✓ Amorçage

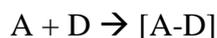
Par action du rayonnement, le photo-amorceur subit une coupure homolytique. Il se forme ainsi deux radicaux libres PA_1° et PA_2° .



Les deux radicaux se propagent alors en réagissant soit sur le monomère A soit sur le complexe à transfert de charge formé par le monomère A et le monomère D.

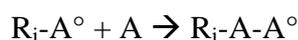


Ou

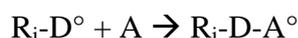


✓ Propagation

Nous avons clairement montré par les analyses en spectroscopie RMN que l'on avait compétition entre l'homopolymérisation du monomère A et la copolymérisation de type donneur/accepteur dans nos conditions expérimentales.



Ou



✓ Arrêt de la propagation par réaction de transfert au monomère

Nous avons montré par spectrométrie de masse que l'arrêt de la propagation se faisait majoritairement par réaction de transfert au monomère. Un radical propageant arrache un hydrogène sur un monomère. Il se produit ainsi un arrêt prématuré de la propagation,

formation d'un polymère saturé et réamorçage d'une nouvelle chaîne par un radical de type $[-H]A^\circ$ ou $[-H]D^\circ$.



Une autre possibilité est d'avoir un monomère A ou D subissant une réaction d'élimination-capture avec un hydrogène en α d'un radical propageant. La propagation est arrêtée, libérant un polymère insaturé et un centre actif monomère de type $H-A^\circ$ ou $H-D^\circ$.



L'analyse des copolymères vinylés par spectroscopie de RMN et par spectrométrie de masse nous a permis d'une part de déterminer la structure des polymères en termes d'enchaînement et d'extrémité et d'autre part de proposer le mécanisme de copolymérisation le plus probable.

Les mêmes analyses ont été effectuées sur les copolymères allylés.

2.2.3 Copolymères allylés

La Figure 32 représente le spectre de masse ESI-MS du copolymère DEF-AEE.

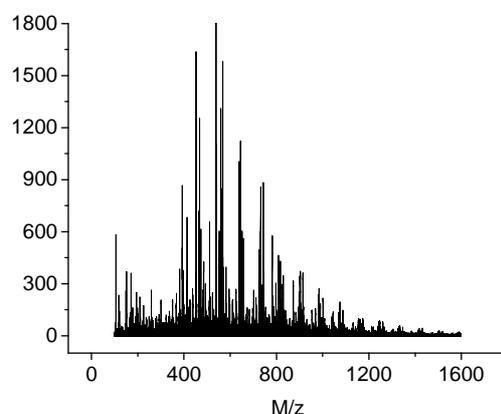


Figure 32 : Spectre de masse ESI-MS du copolymère DEF-AEE

L'analyse de ce spectre a été réalisée de la même manière que précédemment. Les réactions d'amorçage, de propagation et de terminaison envisagées sont les mêmes. Comme pour le copolymère DMF-EVE, le monomère A (DEF) $M_{DEF}=172,07 \text{ g.mol}^{-1}$ a une masse molaire deux fois plus élevée que le monomère D (AEE) $M_{AEE}=86,07 \text{ g.mol}^{-1}$. On ne pourra donc également pas différencier les deux monomères à l'intérieur des chaînes polymères, néanmoins il sera possible d'étudier le copolymère en termes d'extrémité de chaîne.

Les éthers d'allyle possédant un site favorable aux transferts, les réactions correspondantes sont présentées ci-après :

- d'une part, les mêmes réactions par arrachement d'hydrogène sur les monomères ou le solvant sont possibles, conduisant à des extrémités de chaînes insaturées, saturées par un hydrogène ou par un fragment issu du solvant ;

- d'autre part, un hydrogène sur le $-\text{CH}_2-$ du groupement allyle peut aisément être transféré sur un monomère, conduisant à un arrêt prématuré de la propagation et un réamorçage par un radical de type H-A^\bullet , H-D^\bullet ou $[-\text{H}]\text{D}^\bullet$ comme le montre le Schéma 56.

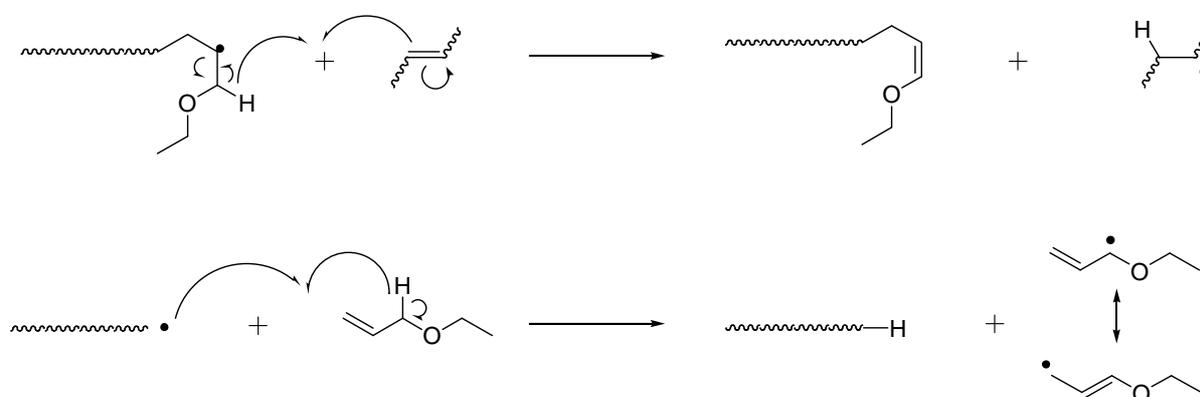


Schéma 56 : Réactions de transfert sur les éthers d'allyle

On retrouve ainsi les insaturations indentifiées sur le spectre de RMN HSQC au paragraphe 2.1.2 confirmant la structure proposée.

- il est également possible d'observer des réactions d'élimination sur les radicaux allyle terminant ainsi la propagation. Un nouveau radical propageant de type $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^\bullet$ est alors formé comme le montre le Schéma 57.

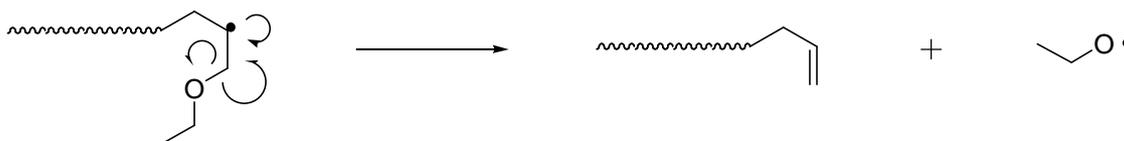
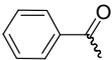
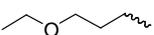
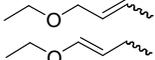


Schéma 57 : Réaction d'élimination sur les radicaux allylés

Des extrémités de chaîne de type $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ et $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ont été mises en évidence.

Les extrémités envisagées sont décrites dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Extrémités envisagées pour le copolymère DEF-AEE

			
105,03g.mol ⁻¹	59,05g.mol ⁻¹	73,06g.mol ⁻¹	71,06g.mol ⁻¹
			
173,07g.mol ⁻¹	171,07g.mol ⁻¹	45,04g.mol ⁻¹	41,04g.mol ⁻¹
			
			87,05g.mol ⁻¹

Les masses molaires théoriques ont été comparées aux masses expérimentales.

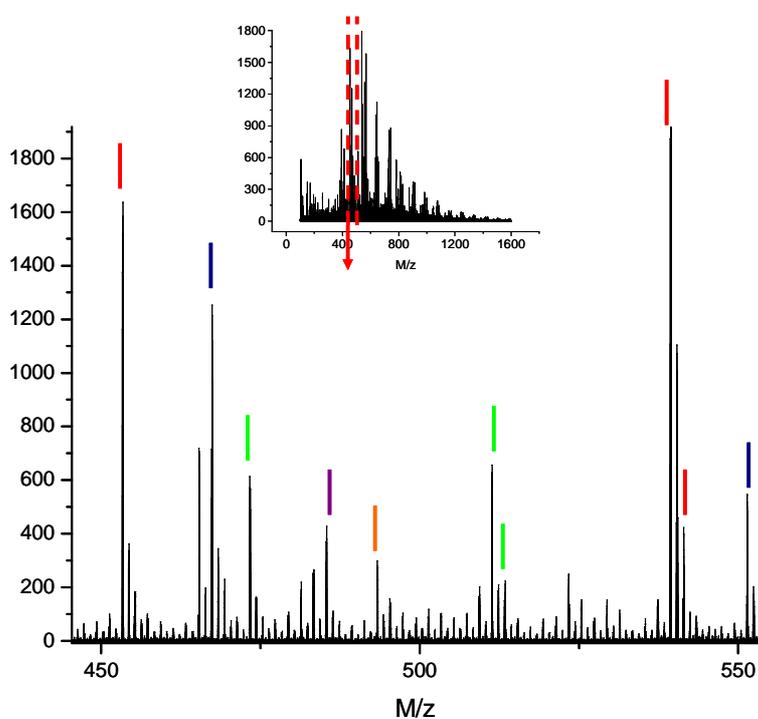


Figure 33 : Agrandissement représentatif du spectre de masse ESI-MS du copolymère DEF-AEE

- copolymères du type $[\pm H]-(A)_n-(D)_m-[\pm H]$
- copolymères du type $PA_i-(A)_n-(D)_m-CH_2CH=CH_2$
- copolymères du type $PA_i-(A)_n-(D)_m-[\pm H]$
- copolymères du type $PA_i-(A)_n-(D)_m-PA_i$
- copolymères du type $[\pm H]-(A)_n-(D)_m-CH_2CH=CH_2$

La Figure 33 est un agrandissement représentatif du spectre de masse du copolymère DEF-AEE. Les différentes distributions présentes dans le polymère y sont représentées à l'aide de différentes couleurs et sont décrites plus précisément dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Pics présents pour le copolymère DEF-AEE pour $450 > M/z > 550$

M/z théorique	M/z expérimentale	Attribution
453,2	453,2	$nA + mD + H - H + Na$ $2n+m=3$
467,2	467,3	$nA + mD + PA_2 + CH_2CHCH_2 + Na$ $2n+m=4$
473,2	473,0	$nA + mD + PA_1 + H + Na$ $2n+m=4$
485,2	485,4	$nA + mD + 2PA_2 + Na$ $2n+m=4$
493,2	493,3	$nA + mD + CH_2CHCH_2 - H + Na$ $2n+m=5$
511,3	511,2	$nA + mD + PA_2 - H + Na$ $2n+m=5$
513,3	513,4	$nA + mD + PA_2 + H + Na$ $2n+m=5$
539,4	539,2	$nA + mD + H - H + Na$ $2n+m=5$
553,3	553,5	$nA + mD + PA_2 + CH_2CHCH_2$ Na $2n+m=3$

Comme pour les copolymères vinyliques, nous avons effectué une estimation du pourcentage de chaque population en considérant que toutes les molécules ont la même capacité à être ionisées quelles que soient leurs extrémités et que, par conséquent, les distributions observées en spectrométrie de masse sont bien représentatives du milieu (Tableau 44).

Tableau 44 : Quantification des populations pour DEF-AEE

$PA_i-(A)_n-(D)_m-[\pm H]$	$PA_i-(A)_n-(D)_m-CH_2CHCH_2$	$[\pm H]-(A)_n-(D)_m-[\pm H]$	$[\pm H]-(A)_n-(D)_m-CH_2CHCH_2$	$PA_i-(A)_n-(D)_m-PA_j$	$[\pm H]-(A)_n-(D)_m-OR$
37%	18%	28%	8%	3%	6%

La distribution de type $PA_i-(A)_n-(D)_m-[\pm H]$ représente 37% des polymères visibles sur le spectre de masse. Dans cette distribution, 7/10 sont amorcés par le radical PA_1° et 3/10 par le radical PA_2° . Dans les deux cas, on observe 3/5 des polymères terminés par une insaturation et 2/5 terminés par un hydrogène (Schéma 58).

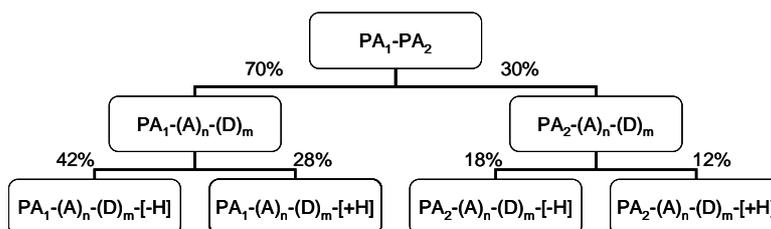


Schéma 58 : Nature des macromolécules présentes dans la distribution $PA_1-(A)_n-(D)_m-[\pm H]$ et quantification

La distribution de type $PA_i-(A)_n-(D)_m-CH_2-CH=CH_2$ représente 18% des polymères présents sur le spectre de masse. En y ajoutant les polymères de type $[\pm H]-(A)_n-(D)_m-CH_2-CH=CH_2$, on observe que plus de 20% des radicaux propageant ont été arrêtés par une réaction d'élimination. Cette réaction est donc bien présente de manière significative durant la polymérisation.

Une proportion importante (42%) ne possède pas d'extrémité issue de l'amorceur. Il s'agit des distributions de type $[\pm H]-(A)_n-(D)_m-[\pm H]$, $[\pm H]-(A)_n-(D)_m-CH_2-CH=CH_2$ et $[\pm H]-(A)_n-(D)_m-OR$. Parmi les deux premières distributions, 85% ont été amorcées par un radical de type $H-A^\circ$ ou $H-D^\circ$ et 25% par un radical de type $[-H]A^\circ$ ou $[-H]D^\circ$. Ceci confirme que majoritairement on a réaction de transfert par élimination-capture et réamorçage par un monomère ayant arraché un hydrogène (de type $H-A^\circ$ ou $H-D^\circ$).

Les polymères de type $[\pm H]-(A)_n-(D)_m-OR$ sont présents en faible quantité (6%) mais cela montre bien qu'un réamorçage par le radical $R-O^\circ$ formé par élimination peut se produire. Dans cette distribution, les macromolécules observées sont terminées soit par une insaturation soit par un hydrogène.

Afin de confirmer ces résultats et également d'obtenir des informations sur l'enchaînement des monomères dans le copolymère, nous avons étudié de la même manière le copolymère DMF-AEE. Les résultats quantifiés pour ce copolymère sont présentés dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Quantification des populations pour le copolymère DMF-AEE

Distribution	$PA_i-(A)_n-$ $(D)_m-[\pm H]$	$[\pm H]-(A)_n-$ $(D)_m-[\pm H]$	$PA_i-(A)_n-$ $(D)_m-PA_j$	$[\pm H]-(A)_n-(D)_m-$ CH_2CHCH_2
Pourcentage	45	45	10	<1
Pourcentage vérifiant $ m-n \leq 1$	60	40	75	

Comme pour le copolymère DEF-AEE, la majorité des polymères présents possèdent un seul groupement issu de l'amorceur en extrémité ou aucun groupement, confirmant l'arrêt de la propagation par réaction de transfert. Il faut noter que les réactions d'élimination de l'éther d'allyle sont moins présentes que pour le DEF-AEE mais les polymères formés par cette voie sont quand même présents sous forme de traces.

2.2.4 Bilan sur les copolymères allylés

La spectrométrie de masse nous a permis d'identifier et de quantifier les populations présentes dans le polymère et de confirmer l'importance des réactions de transfert pour ces polymérisations. Les réactions de transfert majoritairement observées sont de deux types :

- des réactions de transfert classiques avec élimination et capture d'un atome d'hydrogène en α du radical propageant, et le réamorçage d'une nouvelle chaîne de type $H-D^\circ$ ou $H-A^\circ$ (environ 45% des arrêts de propagation) ;
- des réactions de transfert avec l'arrachement d'un proton par le radical propageant sur un monomère et réamorçage d'une nouvelle chaîne par des monomères de type $[-H]D^\circ$ ou $[-H]A^\circ$ (15 à 20% des arrêts de propagation) ;
- des réactions d'élimination sur les radicaux allyle conduisant à une extrémité de chaîne de type $-CH_2-CH=CH_2$ (environ 25% des arrêts de propagation) et un réamorçage par un radical $R-O^\circ$.
- on observe dans un premier temps que les réactions de terminaison par recombinaison sont présentes mais ne constituent pas l'essentiel des réactions mettant fin à la propagation des radicaux (5 à 10% des arrêts de propagation) ;

- la grande majorité des radicaux propageants voient leur croissance arrêtée par des réactions de transfert soit classiques comme pour les copolymères vinylés, soit par élimination. La proportion des chaînes ne possédant pas d'extrémités issues de l'amorceur est plus faible pour les éthers d'allyle que pour les éthers de vinyle. Ceci peut être expliqué par le fait que les réactions d'élimination sont non négligeables. Il y a donc compétition entre un réamorçage par un radical de type $H-A^\circ$ ou $H-D^\circ$ et un réamorçage par un radical alcoyle $R-O^\circ$.

L'étude du copolymère DMF-AEE nous a permis de déterminer la proportion de chaque monomère à l'intérieur d'une même chaîne polymère. La Figure 34 représente l'existence des molécules dans le milieu en fonction du nombre de monomères A et du nombre de monomères D pour une distribution donnée.

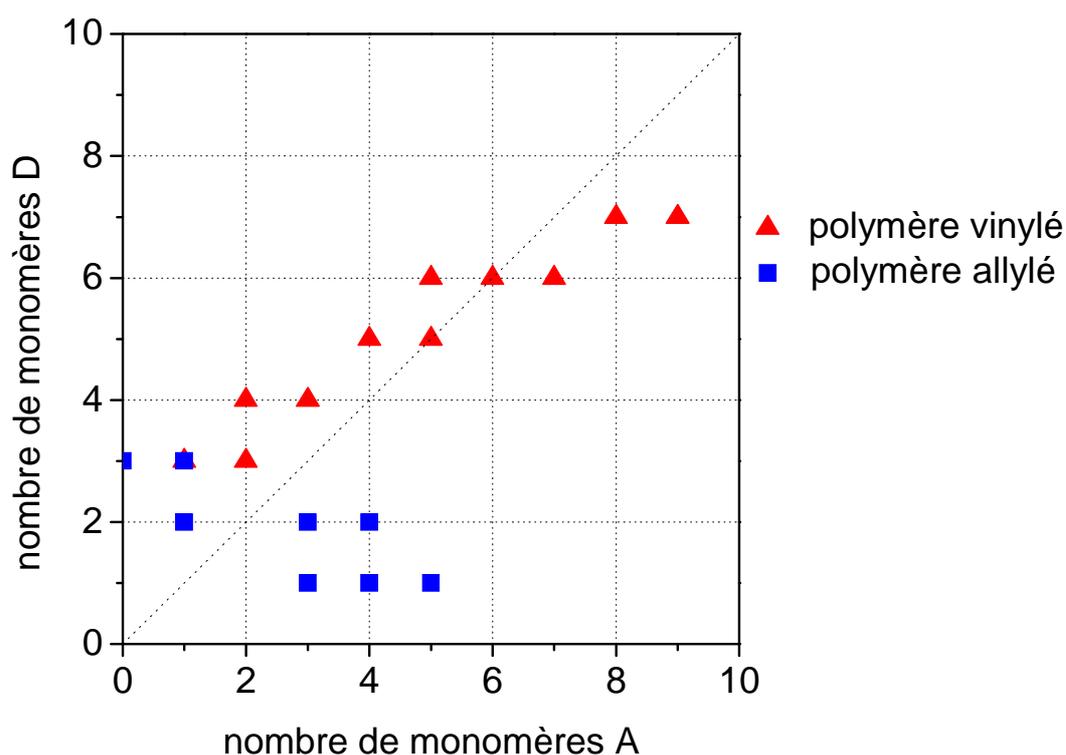


Figure 34 : Présence des molécules dans le milieu en fonction du nombre de monomères A et du nombre de monomères D pour la distribution $PA_2-(A)_n-(D)_m-[\pm H]$ (copolymères DEF-EVE et DMF-AEE)

On observe sur la Figure 34 que la distribution des deux monomères pour les copolymères allylés et vinylés est différente. Pour les copolymères vinylés on tend bien vers l'alternance avec néanmoins compétition entre copolymérisation alternée par formation du complexe à transfert de charge et homopolymérisation du monomère A. Pour les copolymères

allylés, on a plutôt une copolymérisation classique avec à la fois copolymérisation des deux comonomères mais également possible homopolymérisation du monomère D et du monomère A.

Enfin nous avons montré avec cette étude que les réactions de transferts étaient plus présentes pour les éthers d'allyle que pour les éthers de vinyle, expliquant la différence de masse molaire moyenne obtenue en chromatographie d'exclusion stérique entre les deux types de polymères.

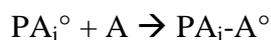
Il est donc à présent possible de proposer un mécanisme de polymérisation complet le plus probable pour la copolymérisation d'un éther d'allyle avec un monomère accepteur de type fumarate de dialkyle.

Comme auparavant, par action du rayonnement, le photo-amorceur subit une coupure homolytique. Il se forme ainsi deux radicaux PA_1° et PA_2° .

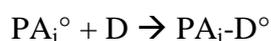
✓ Amorçage



Les deux radicaux amorcent la croissance des chaînes en s'additionnant soit sur le monomère A soit sur le monomère D.

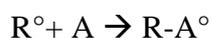


Ou

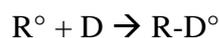


✓ Propagation

Les radicaux R° ainsi formés vont réagir soit sur le monomère A soit sur le monomère D.



Ou



✓ Réactions de transfert

La propagation est prématurément stoppée par une réaction de transfert.

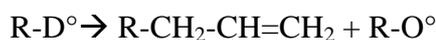
- Par une réaction de transfert classique : un radical propageant arrache un hydrogène sur un monomère. Il se produit alors un arrêt prématuré de la propagation, formation d'un polymère saturé et réamorçage d'une nouvelle chaîne par un radical de type A° ou D° (15 à 20% des cas).



- Une autre possibilité repose sur un mécanisme d'élimination-capture d'un hydrogène en α du radical propageant sur un monomère. La propagation est interrompue avec la formation d'un polymère insaturé et réamorçage par un monomère de type $H-A^\circ$ ou $H-D^\circ$ (45% des cas).



- Par une réaction de transfert par élimination sur un radical allyle. Il se recombine en formant une insaturation de type $-CH_2-CH=CH_2$ en fin de chaîne et réamorçe une nouvelle chaîne avec un radical $R-O^\circ$ (25% des cas).



La spectrométrie de masse ESI-MS et la spectroscopie de RMN nous ont donc permis de mieux cerner la structure de nos polymères synthétisés en solution et également de proposer un mécanisme de copolymérisation probable pour l'obtention de ces polymères. La suite de l'étude a porté sur l'analyse de copolymères vinylés et allylés obtenus par copolymérisation en masse photo-amorcée entre un éther de vinyle ou d'allyle et le fumarate

de diéthyle comme monomère accepteur. Cette voie de synthèse de polymère se rapproche des conditions décrites dans le chapitre 2 lors de l'étude de réactivité.

3 Microstructure des copolymères synthétisés en masse

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux polymères synthétisés en masse. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des polymères avec des distributions en masse plus élevées. Nous pourrions, par des analyses en spectroscopie de RMN et en spectrométrie de masse, comparer d'un point de vue microstructural et mécanistique les différences entre la synthèse de copolymère en masse et en solution.

Dans un souci de facilité d'analyse, l'étude s'est effectuée en deux temps, dans un premier temps nous avons synthétisé et analysé des homopolymères. Nous avons en effet montré la possible homopolymérisation du fumarate de diéthyle et des éthers d'allyle. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux copolymères.

3.1 Analyses des homopolymères

Les éthers d'allyle utilisés pour les polymérisations en masse ont été l'allyl-hexyl-éther (AHE) et l'allyl-isopropylidène-glycérol (AIG). Les polymérisations ont été réalisées en présence de 5% en masse de photo-amorceur (2-hydroxy-2-méthylpropiophénone). Les formulations ont été irradiées dans une enceinte UV (puissance de la lampe 8 mW/cm²) à 20 J.cm⁻²; dose pour laquelle le photo-amorceur a pratiquement totalement disparu. Afin de pallier l'inhibition par l'oxygène, les formulations ont été irradiées dans une lame de microscope à cavité recouverte d'une lamelle couvre-objet comme le montre le Schéma 59.

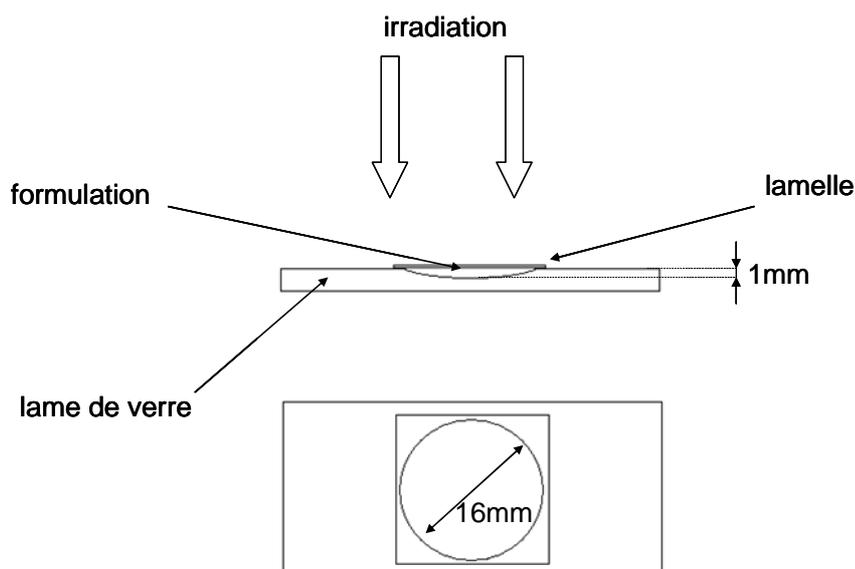


Schéma 59 : Schéma de montage pour l'irradiation des formulations

Les polymères obtenus ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (Tableau 46) et spectrométrie de masse par ionisation electrospray (ESI-MS).

Tableau 46 : Masses molaires moyennes (équivalent styrène) des homopolymères synthétisés en masse

monomères	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w (g.mol ⁻¹)	IP
DEF	4400	8800	1,99
AHE	630	880	1,40
AIG	860	1100	1,30

Ces résultats montrent d'une part l'homopolymérisation efficace du fumarate de diéthyle. En effet, dans nos conditions expérimentales, on obtient des masses assez importantes pour ce polymère ($\bar{M}_n=4400$ g.mol⁻¹). D'autre part, l'homopolymérisation des éthers d'allyle conduit à des oligomères ayant des masses molaires moyennes très faibles (on n'observe que 5 à 6 enchaînements de monomères lors de la propagation avant une rupture prématurée du radical propageant). Ces observations confirment l'intervention de réactions de transfert. La nature de ces dernières a été déterminée par l'analyse des polymères en spectrométrie de masse et sera développée dans le paragraphe suivant.

3.1.1 Polymère issu de AHE

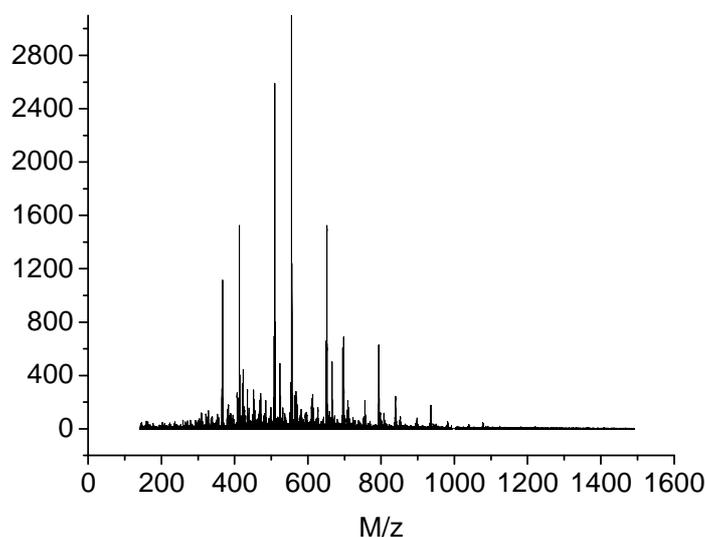


Figure 35 : Spectre de masse ESI-MS du polymère issu de AHE

Le spectre de masse du polymère issu de AHE (Figure 35) présente un nombre limité de pics, ce qui facilite son interprétation. Tous les pics de ce spectre ont été identifiés par la même méthode que pour les copolymères en solution et les différentes populations sont présentées dans le Tableau 47 en utilisant la même terminologie que précédemment.

Tableau 47 : Populations présentes pour le polymère issu de AHE

Populations	Quantification
$PA_1-(D)_n-[-H]$	8%
$PA_1-(D)_n-[+H]$	35%
$PA_2-(D)_n-[-H]$	11%
$PA_2-(D)_n-[+H]$	35%
$[+H]-(D)_n-[-H]$	1%
$[+H]-(D)_n-[+H]$	2%
$PA_1-(D)_n-PA_1$	1%
$PA_1-(D)_n-PA_2$	2%
$PA_2-(D)_n-PA_2$	4%

La population la plus importante correspond aux macromolécules possédant une extrémité issue de l'amorceur ainsi qu'une insaturation à l'autre extrémité ($PA_i-(D)_n-[-H]$). Cette population représente 70% des signaux du spectre de masse. Ces polymères peuvent être obtenus soit par réaction de terminaison par dismutation soit par réaction de transfert par

élimination-capture d'un hydrogène sur le radical propageant par un monomère. Cette voie semble plus favorable étant donné la labilité de l'hydrogène en α de la fonction allyle.

Une autre réaction de transfert possible est l'arrachement d'un hydrogène par le radical propageant sur un monomère. Cette voie conduit à la population $PA_1-(D)_n-[+H]$ qui représente 19% des signaux sur le spectre de masse.

Dans les deux cas, on obtient un radical monomère ($H-A^\circ$; $H-D^\circ$; $[-H]A^\circ$; $[+H]D^\circ$) pouvant réamorcer une croissance de chaîne. On observe alors des macromolécules ne possédant pas d'extrémités issues de l'amorceur. Cette population ne représente que 3% des signaux. Ce faible pourcentage peut s'expliquer soit par la formation d'un radical monomère peu réactif et donc réamorçant difficilement, soit par une plus faible capacité d'ionisation lors de l'analyse ESI-MS conduisant à des signaux de moins forte intensité.

Enfin une dernière population est observée : des macromolécules possédant deux extrémités issues de l'amorceur ($PA_i-(D)_n-PA_j$). Ces macromolécules sont obtenues par réaction de terminaison par recombinaison. Cette population ne représente que 7% des signaux et n'est donc pas la voie la plus probable.

La même analyse a été effectuée avec le polymère issu de AIG.

3.1.2 Polymère issu de AIG

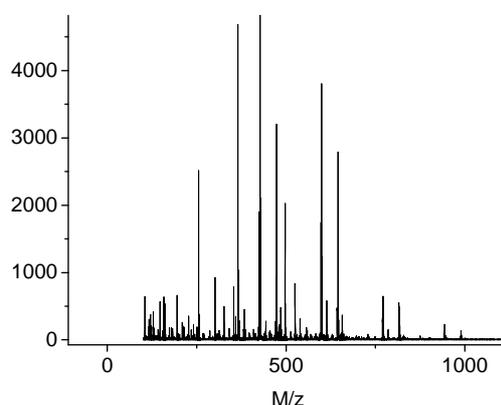


Figure 36 : Spectre de masse ESI-MS du polymère issu de AIG

Comme pour le polymère issu de AHE, les pics du spectre de masse du polymère issu de AIG (Figure 36) ont été identifiés en comparant les masses expérimentales aux masses théoriques calculées en envisageant les mécanismes possibles. Pour ce polymère, il a fallu envisager une autre réaction de transfert afin de pouvoir identifier une série de pics de caractéristiques inattendues : les masses observées sur le spectre sont compatibles avec une réaction de transfert par élimination (Schéma 60).

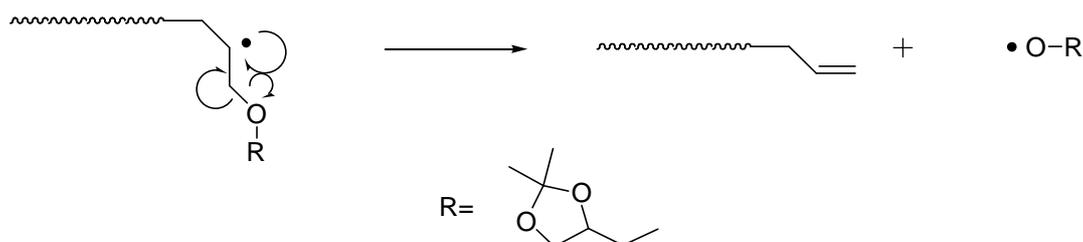


Schéma 60 : Réaction de transfert par élimination envisagée pour la polymérisation de AIG

Le radical propageant se recombine pour former une macromolécule possédant une extrémité de type $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ et libérer un radical de type $\text{R}-\text{O}^\bullet$ pouvant réamorcer une nouvelle chaîne. Ce type de réaction avait déjà été envisagé pour la copolymérisation en solution des éthers d'allyle.

Ainsi, nous avons pu identifier toutes les populations observées qui sont présentées dans le Tableau 48.

Tableau 48 : Populations présentes pour le polymère issu de AIG

Population	Quantification
$\text{PA}_i-(\text{D})_n-[+\text{H}]$	58%
$\text{PA}_i-(\text{D})_n[-\text{H}]$	24%
$[+\text{H}](\text{D})_n[-\text{H}]$	3%
$\text{PA}_i-(\text{D})_n-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	10%
$\text{RO}-(\text{D})_n[-\text{H}]$	<1%
$\text{PA}_i-(\text{D})_n-\text{PA}_j$	3%

Comme pour le polymère issu de AHE, la population la plus importante de ce polymère (58% des signaux du spectre) est de la forme $\text{PA}_i-(\text{D})_n-[+\text{H}]$ correspondant à une macromolécule consécutive à un amorçage par un radical issu de l'amorceur et terminée le plus probablement par une réaction de transfert par arrachement d'hydrogène sur un monomère.

On retrouve également la population $PA_i-(D)_n-[-H]$ obtenue à l'inverse par une réaction d'élimination-capture d'un hydrogène sur le radical propageant par un monomère. Cette population représente 24% de l'intensité cumulée des signaux du spectre.

Une autre population, non observée sur le polymère issus de AHE, est la population de type $PA_i-(D)_n-CH_2CH=CH_2$ obtenue par un réarrangement du radical propageant avec élimination d'un radical $R-O^\circ$ pouvant réamorcer une chaîne. Cette population représente 10% des signaux du spectre de masse.

Les autres populations (macromolécules obtenues par amorçage des radicaux monomères ; par réamorçage par des radicaux $R-O^\circ$; par réaction de terminaison par recombinaison) sont observées mais ne représentent que quelque pourcents de l'intensité cumulée des signaux du spectre.

Il est donc possible d'extraire de ces résultats des premières conclusions sur le mécanisme d'homopolymérisation des éthers d'allyle :

- ✓ La majorité des macromolécules sont obtenues par amorçage par le photo-amorceur et réactions de transfert par arrachement d'un hydrogène labile du monomère par le radical.
- ✓ Il se forme alors un oligomère de faible taille et un radical monomère de type $[-H]D^\circ$. Ce radical étant peu réactif, les macromolécules ne possédant pas d'extrémités issues de l'amorceur sont peu observées.
- ✓ D'autres réactions de transfert sont mises en évidence telle l'élimination et le réamorçage par un radical $R-O^\circ$. Ces réactions ont probablement lieu lorsque les radicaux propageants se trouvent dans un environnement ne permettant pas leur attaque sur une insaturation ou un site de transfert.
- ✓ Enfin, les réactions de terminaison par recombinaison ou dismutation semblent peu importantes.

Après avoir analysé les polymères issus de l'homopolymérisation des éthers d'allyle, nous nous sommes intéressés à l'homopolymère issu du monomère accepteur, le fumarate de diéthyle.

3.1.3 Polymère issu du DEF

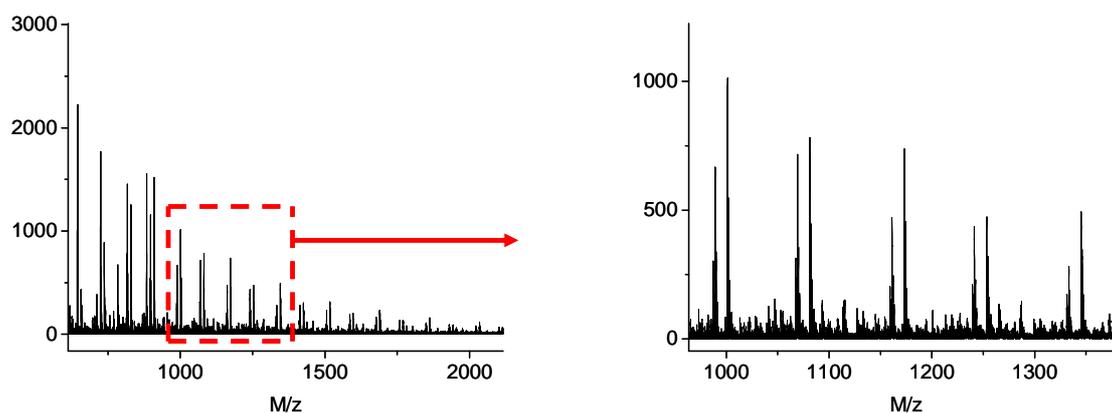


Figure 37 : Agrandissement représentatif sur le spectre de masse ESI-MS du polymère issu du DEF

Un agrandissement représentatif du spectre de masse du polymère issu du DEF est présenté Figure 37. On observe sur ce spectre six populations distinctes. Trois de ces populations sont facilement identifiables et sont décrites dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Populations pour le polymère issu du DEF

Population	Quantification
$PA_1-(A)_n-[-H]$	8%
$PA_1-(A)_n-[+H]$	19%
$PA_2-(A)_n-PA_2$	29%

On observe sur le spectre de masse des macromolécules possédant une seule extrémité issue de l'amorceur (la partie benzoyle) et terminées par une insaturation ou un hydrogène. Des macromolécules possédant deux extrémités issues de l'amorceur (partie alcool) sont également observées. Les autres populations possibles ($PA_2-(A)_n-[-H]$; $PA_2-(A)_n-[+H]$; $PA_1-(A)_n-PA_1$; $PA_1-(A)_n-PA_2$) sont également détectées mais sous forme de traces. On peut penser que ces populations sont bien présentes mais sont observées de manière moins intense sur le spectre de masse en raison d'une plus faible capacité d'ionisation.

La grande différence avec les polymères issus des éthers d'allyle est la présence en grande quantité de macromolécules possédant deux extrémités issues de l'amorceur et donc obtenues par réaction de terminaison par recombinaison (29% des signaux cumulés du spectre). Les macromolécules possédant une seule extrémité issue de l'amorceur sont obtenues soit par réaction de terminaison par dismutation soit par réactions de transfert. Ces deux populations représentent 8% des signaux cumulés du spectre pour les molécules insaturées et 19% des signaux cumulés du spectre pour les molécules saturées. Aucune de ces familles n'est négligeable devant l'autre : elles sont d'importance comparable.

Les même populations décalées de 80 unités de masses sont observées (Figure 38).

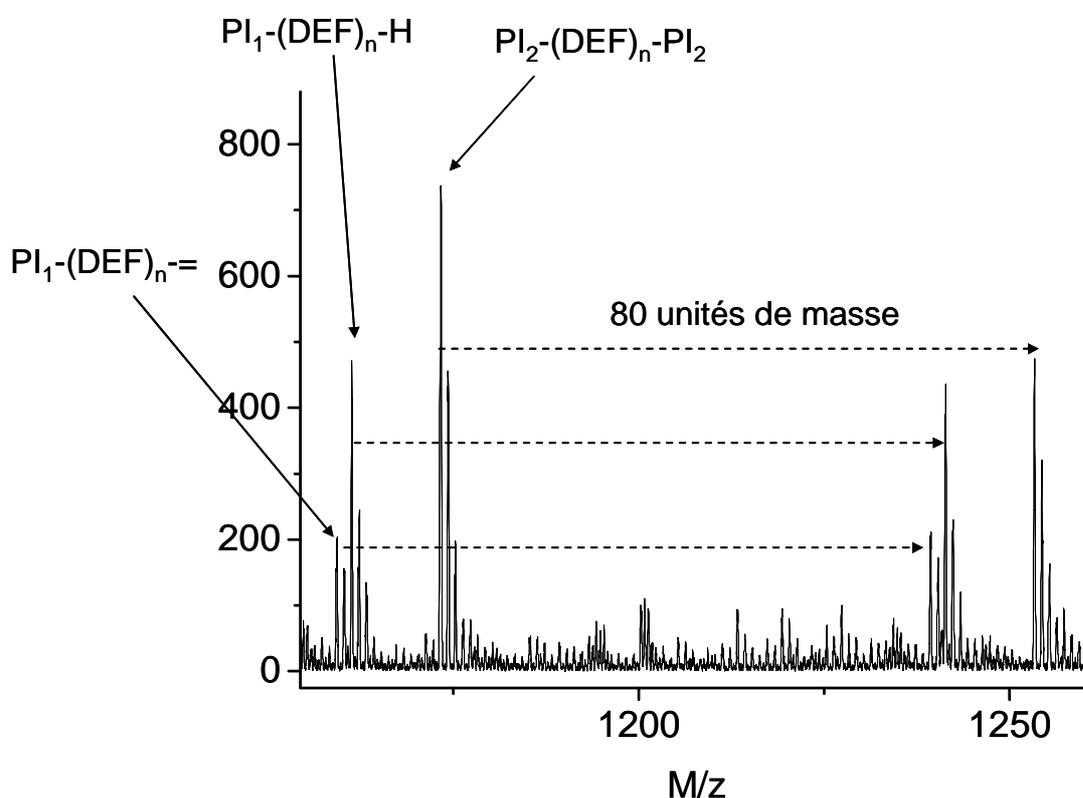


Figure 38 : Distributions pour le polymère issu du DEF

Le point de départ de l'interprétation repose sur l'insertion d'un fragment par l'intervention d'une réaction secondaire intervenant dans sur des molécules de polymère déjà formées. La somme de ces réarrangements doit correspondre à 80 unités de masse, soit en terme d'atome à l'insertion de $4C+2O$. Il n'est pas envisageable d'insérer ces atomes seuls. Nous avons donc envisagé d'éventuelles éliminations après arrachement d'un hydrogène sur la chaîne polymère (Schéma 61).

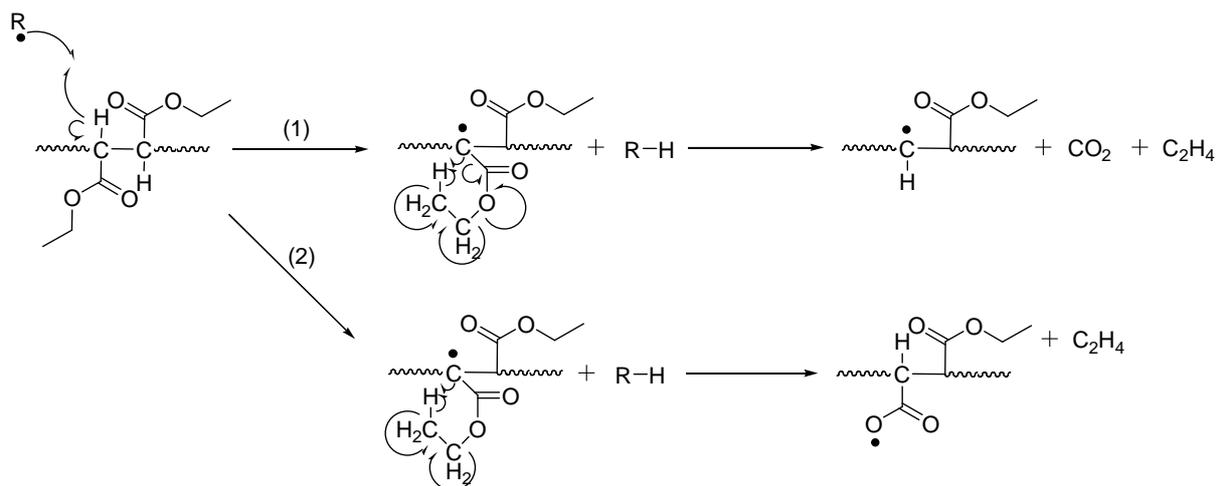


Schéma 61 : Réactions d'élimination possibles après transfert au polymère

Nous pouvons donc traduire les 80 unités de masse en terme d'insertion d'atome de la manière suivante (Schéma 62) :

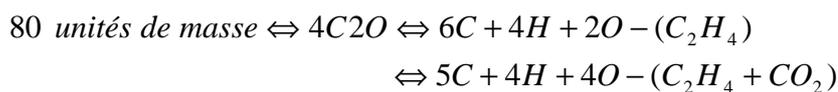


Schéma 62 : Insertion d'atomes possibles

Il est donc possible d'avoir une insertion de $6C+4H+2O$ ($M=108,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) après élimination de C_2H_4 ou une insertion de $5C+4H+4O$ ($M=64,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) après élimination de C_2H_4 et CO_2 . Aucune des extrémités classiquement observées ne correspond à ces masses. Néanmoins, deux hypothèses ont été considérées pour pouvoir expliquer ces phénomènes :

✓ Réarrangement de l'amorceur :

Après la coupure homolytique, la partie PA_1° de l'amorceur peut subir une décarbonylation. En effet, la fiche de sécurité du produit précise la possible formation de CO comme produit de décomposition⁹², vraisemblablement accompagnée de la libération d'un radical phényle Ph° .

Le radical phényle pourrait donc également réagir sur l'oxygène pour former un radical peroxy (Schéma 63). Ces radicaux ainsi formés sont moins réactifs mais il est possible d'observer dans un spectre de masse des molécules possédant de telles extrémités⁹³.

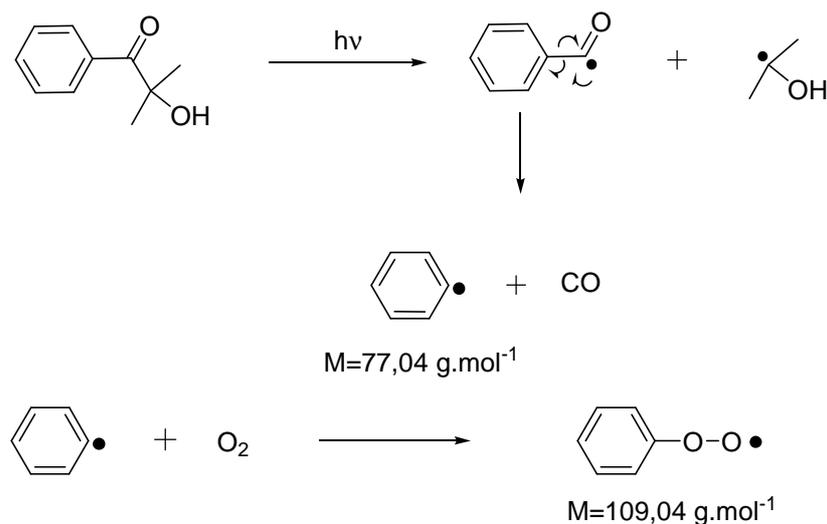


Schéma 63 : Réarrangement possible de l'amorceur

Nous avons donc envisagé des extrémités de chaîne de masses $77,04$ et $109,04 \text{ g.mol}^{-1}$.

Pour le radical peroxy, on obtient une masse molaire $M=109,04 \text{ g.mol}^{-1}$ qui peut correspondre à la masse recherchée si l'on soustrait la masse de l'hydrogène perdu sur le polymère après réaction de transfert. Une macromolécule possédant trois groupements fonctionnels comme représenté sur le Schéma 64 est donc envisageable.

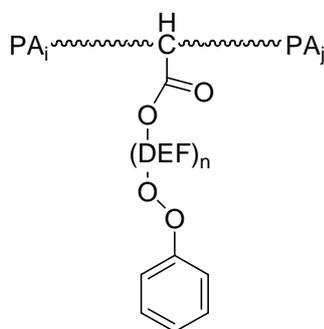


Schéma 64 : Insertion possible pour le polymère issu du DEF

Néanmoins, la faible réactivité des radicaux peroxy et la faible stabilité à long terme de la molécule formée rendent peu probable la présence d'une telle molécule. Une autre hypothèse peut plus vraisemblablement expliquer les pics encore non attribués.

✓ Réaction avec un inhibiteur

Des réactions secondaires sont possibles également avec un inhibiteur de radicaux libres (quinone ou hydroquinone) souvent présent dans les monomères polymérisables par voie radicalaire tels que le fumarate de diéthyle. En agrandissant le spectre RMN du produit commercial, nous pouvons observer des pics correspondant à des protons situés sur les noyaux aromatiques de la quinone et de l'hydroquinone (deux singuliers à $\delta=6,55$ et $\delta=6,48$ ppm) (Figure 39).

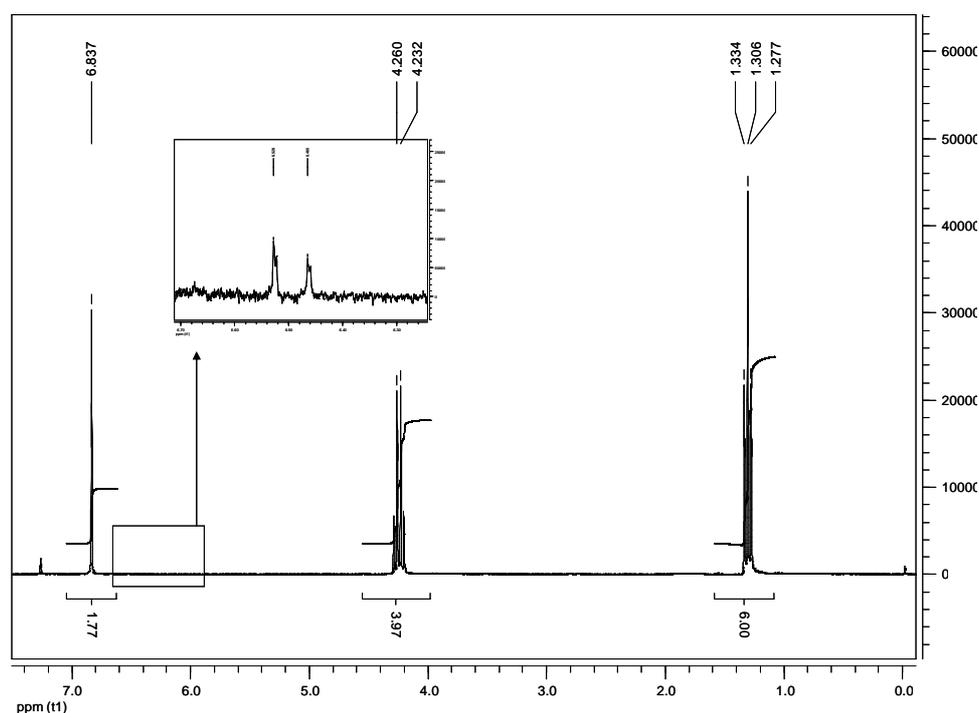


Figure 39 : Spectre RMN ^1H du DEF (Hydroquinone présente dans le fumarate de diéthyle)

Les quinones ou les hydroquinones sont des inhibiteurs de radicaux fréquemment utilisés pour stabiliser les monomères polymérisant par voie radicalaire. Ces molécules possèdent des hydrogènes très labiles. Des radicaux peuvent venir réagir sur ces inhibiteurs par exemple par un mécanisme proposé par Price.⁹⁴ Le Schéma 65 présente ce mécanisme.

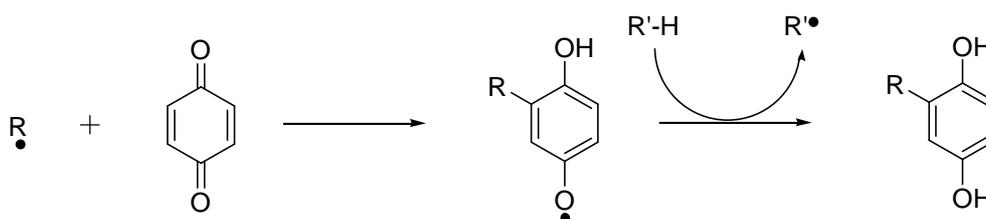


Schéma 65 : Radicaux formés par arrachement d'un hydrogène sur l'hydroquinone

Cette réaction appliquée à un radical formé après une réaction de transfert au polymère (Schéma 61 voie 2) permet d'expliquer l'ajout de 80 unités de masse observés sur le spectre de masse ESI. On obtient alors des molécules possédant un groupement aromatique en milieu de chaîne comme décrit sur le Schéma 66.

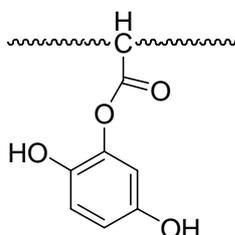


Schéma 66 : Modification possible pour le polymère issu du DEF

La présence de ces molécules semble plus probable. Néanmoins, leurs intensités sur le spectre de masse semblent surévaluées. On peut l'expliquer par une ionisation favorisée par la présence de fragments issus de l'inhibiteur lors de l'analyse en ESI-MS.

Pour confirmer ce résultat, la polymérisation du DEF a été réalisée après le passage du monomère sur une résine éliminant les inhibiteurs de type hydroquinone (*Inhibitor remover replacement packing for removing HQ and MEHQ* de chez Aldrich). Un agrandissement du spectre ESI-MS du polymère obtenu est présenté Figure 40.

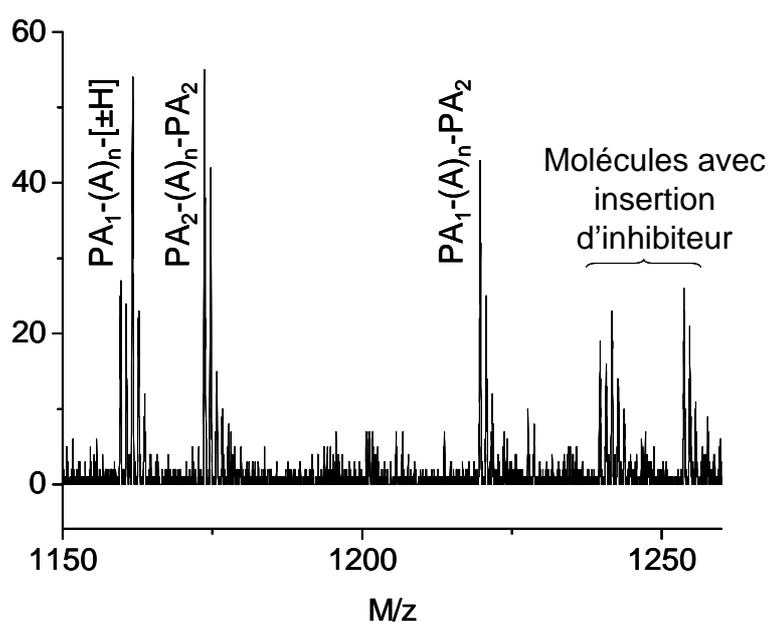


Figure 40 : Spectre ESI-MS du polymère issu du DEF après passage sur résine

On retrouve sur ce spectre les populations identifiées précédemment : $PA_1-(A)_n-[-H]$, $PA_1-(A)_n-[+H]$, et $PA_2-(A)_n-PA_2$. Les pics des molécules sur lesquelles s'est inséré l'inhibiteur ont diminué d'intensité en raison de son élimination partielle après le passage sur résine. D'autres pics correspondant aux autres populations apparaissent sur la Figure 40 avec la présence d'un pic clairement identifié comme étant issu de la population $PA_1-(A)_n-PA_2$. Ce résultat conforte bien l'hypothèse d'une réaction avec l'inhibiteur sur les molécules après réaction de transfert au polymère.

Après avoir étudié les homopolymères des monomères allylés et du monomère accepteur, nous nous sommes intéressés aux copolymères.

3.2 Analyses des copolymères

Les copolymérisations ont été réalisées avec comme monomère accepteur le fumarate de diéthyle et avec quatre monomères donneurs : deux éthers d'allyle le AHE et le AIG et deux éthers de vinyle : le HVE (vinyl-hexyl-éther) et le VIG (vinyl-isopropylidène-glycérol). Pour chaque cas, les deux comonomères ont été mélangés en proportion équimolaire en présence de 5% en masse de photo-amorceur et polymérisés dans les mêmes conditions que précédemment.

Les copolymères synthétisés ont été analysés en chromatographie d'exclusion stérique ainsi qu'en spectroscopie RMN HSQC. Les copolymères allylés (DEF-AHE et DEF-AIG) ont été analysés en spectrométrie de masse ESI-MS. Les copolymères vinylés étant de tailles beaucoup plus importantes, nous n'avons pas pu effectuer ces analyses pour ces derniers. Le Tableau 50 présente les caractéristiques des quatre copolymères.

Tableau 50 : Masses molaires moyennes (équivalent styrène) des copolymères synthétisés en masse

formulations	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g.mol ⁻¹)	IP
DEF-AHE	1200	2160	1,80
DEF-AIG	1540	2950	1,91
DEF-HVE	11900	17700	1,75
DEF-VIG	16600	32900	1,95

On observe les mêmes phénomènes que pour les copolymères en solution, c'est-à-dire que les masses molaires des copolymères allylés sont plus faibles que celles des copolymères vinylés. Ce résultat s'explique à la fois par la présence plus importante de réactions de

transfert pour les systèmes allylés, mais également par des vitesses de propagation plus élevées pour les systèmes vinylés éventuellement dues à la formation d'un complexe à transfert de charge.

3.2.1 Copolymère DEF-AHE

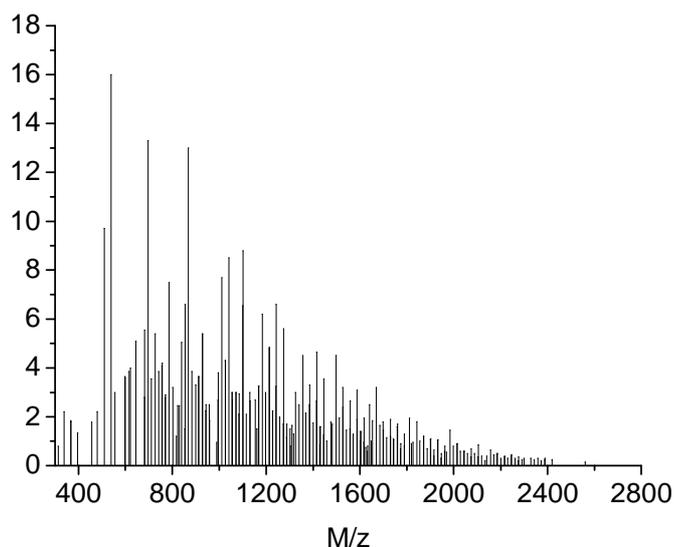


Figure 41 : Spectre de masse ESI-MS du copolymère DEF-AHE

La Figure 41 représente le spectre de masse ESI-MS du copolymère DEF-AHE obtenu par copolymérisation en masse. Pour l'analyse de ce spectre, nous avons procédé comme décrit précédemment en considérant toutes les molécules pouvant être obtenues par copolymérisation radicalaire et en comparant les masses théoriques de ces molécules avec les masses expérimentales lues sur le spectre de masse.

Les populations identifiées ainsi que leurs abondances sur le spectre de masse sont représentées dans le Tableau 51 en utilisant la même terminologie que précédemment.

Tableau 51 : Populations pour le copolymère DEF-AHE

Population	Quantification
$PA_1-(A)_n-(D)_m-PA_1$	2%
$PA_1-(A)_n-(D)_m-PA_2$	14%
$PA_2-(A)_n-(D)_m-PA_2$	5%
$PA_1-(A)_n-(D)_m-[+H]$	11%
$PA_1-(A)_n-(D)_m-[-H]$	33%
$PA_2-(A)_n-(D)_m-[+H]$	8%
$PA_2-(A)_n-(D)_m-[-H]$	14%
$[+H]-(A)_n-(D)_m-[-H]$	15%

De ces résultats, nous pouvons en déduire des conclusions sur le mécanisme de copolymérisation.

- ✓ Les deux radicaux issus du photo-amorceur ont quasiment la même capacité à amorcer des chaînes propageantes. En effet, en considérant les macromolécules possédant des extrémités issus de l'amorceur, on peut observer que environ 55% des chaînes ont été amorcées par le radical PA_1° et 45% des chaînes par le radical PA_2° .
- ✓ Concernant l'arrêt de la propagation, (réactions de terminaison ou transfert) on observe que les réactions de terminaison par recombinaison ne sont pas négligeables (environ 20% des macromolécules sont obtenues par cette voie). Nous avons vu lors de l'étude des copolymérisations en solution que ces réactions étaient peu observées. Ce résultat montre donc une différence au niveau du mécanisme entre la copolymérisation en solution et la copolymérisation en masse. Lors de la copolymérisation en masse, la distance moyenne entre deux radicaux est plus courte à tout instant, il est donc plus facile pour eux de se recombinaison deux à deux pour former une macromolécule.
- ✓ On observe également comme précédemment des molécules possédant une seule extrémité amorçante et terminées soit par un hydrogène (19%) soit par une insaturation (47%). La présence de molécules ne possédant pas d'extrémité amorçante (15%) nous permet de conclure à la présence de réaction de transfert avec soit une réaction d'élimination-capture et réamorçage par un radical de type $H-A^\circ$ ou $H-D^\circ$, soit arrachement d'un hydrogène par le radical propageant sur un monomère et réamorçage par un radical de type $[-H]A^\circ$ ou $[-H]D^\circ$. Ces radicaux

étant moins réactifs que les radicaux monomères porteurs d'un hydrogène, on observe essentiellement sur le spectre de masse des molécules de type $H-(A)_n-(D)_m-[-H]$.

Afin d'obtenir des informations sur la composition du copolymère, une analyse en spectroscopie de RMN HSQC a été effectuée sur ce dernier. La Figure 42 présente ce spectre.

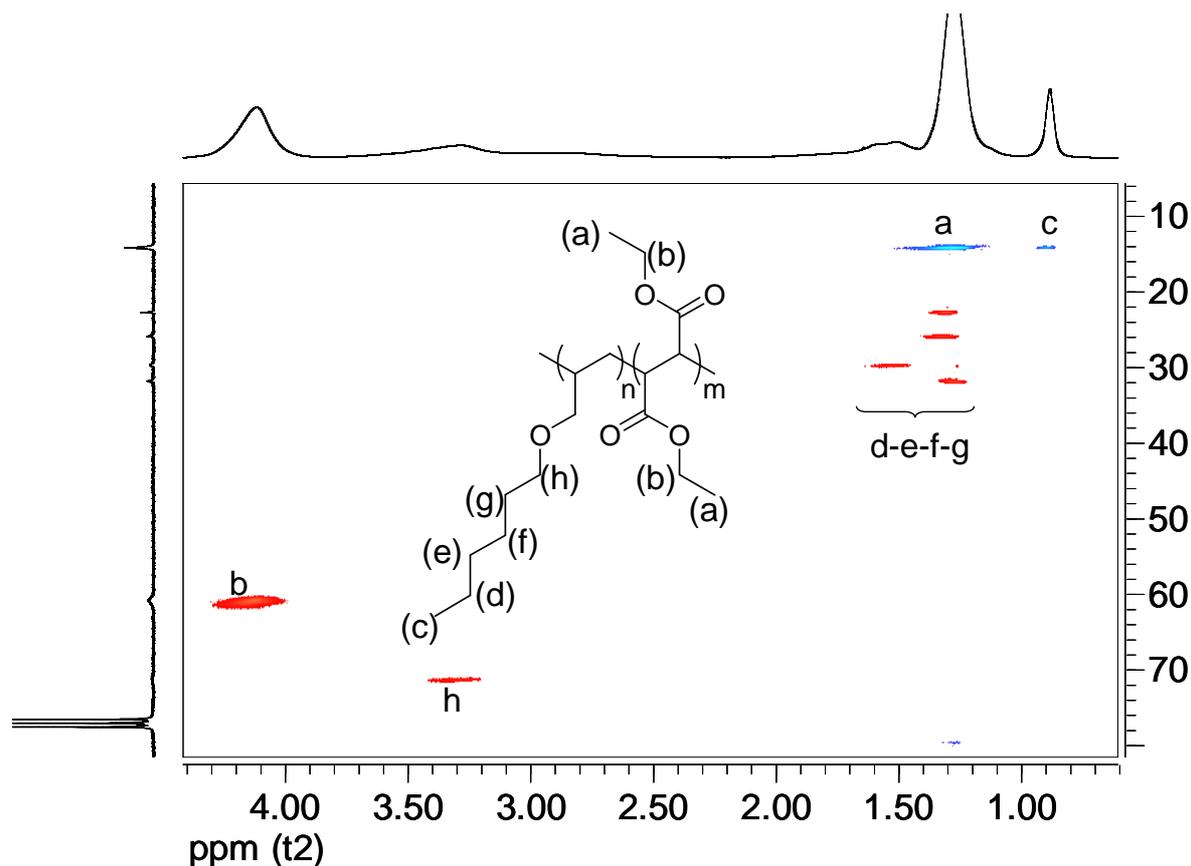


Figure 42 : Spectre HSQC du copolymère DEF-AHE 10% en masse dans $CDCl_3$

Sur ce spectre, les signaux des atomes de carbone et d'hydrogène des groupes pendants ont été attribués. Ces derniers sont représentés sur la Figure 42 par des lettres (a-h). Néanmoins, en raison de la taille importante de ces groupes pendants, la chaîne principale n'apparaît pas de manière nette. En utilisant les intégrations des taches des $-CH_2-$ en α des oxygènes de l'éther d'allyle et du fumarate de diéthyle (b et h), nous avons pu déterminer la proportion de ces derniers dans le polymère en utilisant la formule suivante (Équation 19) :

Équation 19

$$F_A = \frac{I_b / 4}{I_b / 4 + I_h / 2}$$

$$F_D = 1 - F_A$$

Avec F_A la fraction molaire du monomère A dans le polymère

F_D la fraction molaire du monomère D dans le polymère

I_b l'intégration pour le DEF

I_h l'intégration pour le AHE

On peut comparer ce résultat avec le résultat obtenu lors du suivi cinétique de copolymérisation. En utilisant les conversions finales π_{∞}^A et π_{∞}^D on peut en déduire les fractions molaires F_A et F_D avec la formule suivante (Équation 20) :

Équation 20

$$F_A = \frac{\pi_{\infty}^A}{\pi_{\infty}^A + \pi_{\infty}^D}$$

$$F_D = 1 - F_A$$

Avec F_A la fraction molaire du monomère A dans le polymère

F_D la fraction molaire du monomère D dans le polymère

π_{∞}^A la conversion finale du monomère A

π_{∞}^D la conversion finale du monomère D

Les résultats pour ces deux méthodes sont présentés dans le Tableau 52.

Tableau 52 : Calcul des fractions molaires F_A et F_D des monomères dans le copolymère DEF-AHE

Monomère	I_i	F_i Par RMN HSQC	π_{∞}^i (%)	F_i Par infrarouge
DEF	1	0,68	100	0,67
AHE	0,2392	0,32	49	0,33

Il avait été vu au chapitre 2 que lors des suivis cinétiques de copolymérisation avec les éthers d'allyle, le monomère accepteur était consommé plus rapidement que le monomère donneur. Par l'analyse du polymère en RMN HSQC, nous avons pu déterminer la composition du copolymère DEF-AHE ($F_A=0,68$ et $F_D=0,32$) et confirmer que la proportion de monomère accepteur est plus importante que celle du monomère donneur.

Les mêmes analyses ont été effectuées sur le copolymère DEF-AIG.

3.2.2 Copolymère DEF-AIG

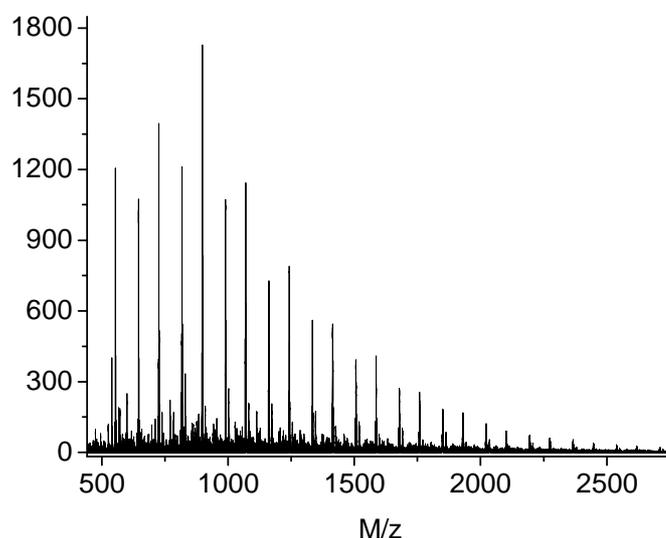


Figure 43 : Spectre de masse ESI-MS du copolymère DEF-AIG

Sur le spectre de masse du copolymère DEF-AIG (Figure 43), nous avons pu identifier les mêmes populations que pour le polymère issu du DEF : les populations $PA_1-(A)_n-(D)_m-[-H]$, $PA_1-(A)_n-(D)_m-[+H]$ et $PA_2-(A)_n-(D)_m-PA_2$ ainsi que les populations décalées de 80 unités de masses identifiées comme étant les mêmes molécules sur lesquelles un fragment issu de l'hydroquinone s'est inséré et apparaissent de manière plus nette en spectrométrie de masse ESI. Les proportions extraites des intensités cumulées sur l'ensemble du spectre de ces populations sont présentées dans le Tableau 53.

Tableau 53 : Populations identifiées pour le copolymère DEF-AIG

Population	Quantification
$PA_1-(A)_n-(D)_m-[-H]$	12%
$PA_1-(A)_n-(D)_m-[+H]$	30%
$PA_2-(A)_n-(D)_m-PA_2$	8%

Nous retrouvons les mêmes populations que pour le polymère issu du DEF. Néanmoins, les proportions relatives sont différentes. En effet, on n'observe plus que 8% de molécules possédant deux extrémités issues de l'amorceur et donc obtenues après une réaction de terminaison par recombinaison.

Plus de 40% des signaux correspondent à des molécules ne possédant qu'une seule extrémité issue de l'amorceur et terminées par un hydrogène ou une insaturation. Ces molécules sont obtenues après réaction de terminaison par dismutation ou par réaction de transfert au monomère probablement sur l'éther d'allyle. Ce résultat montre clairement le rôle que peuvent jouer les éthers d'allyle en tant qu'agent de transfert.

Le DEF et l'AIG ayant les mêmes masses molaires, nous n'avons pas pu obtenir d'informations sur la composition des copolymères par spectrométrie de masse, mais cette analyse a pu être complétée par spectroscopie de RMN HSQC. La Figure 44 présente le spectre de RMN HSQC du copolymère DEF-AIG.

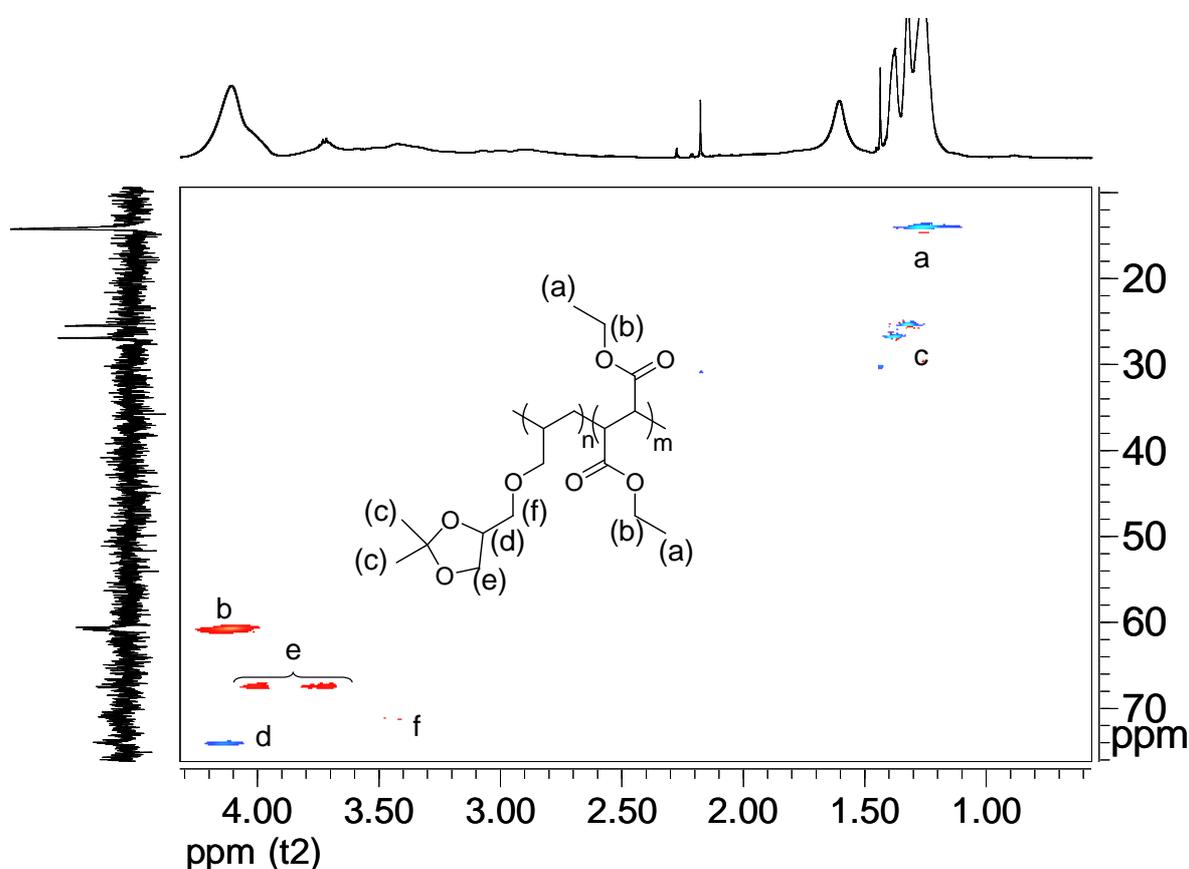


Figure 44 : Spectre HSQC du copolymère DEF-AIG

Comme pour le copolymère DEF-AHE, les taches correspondant aux groupements pendants ont été aisément attribuées. L'intégration des taches correspondant aux $-\text{CH}_2-$ en α des oxygènes pour le DEF et l'AIG ((b) et (f)) nous a permis de déterminer la composition du copolymère (Équation 19). Cette composition a pu être comparée avec celle déterminée lors des suivis cinétiques de disparition des monomères (Équation 20). Le Tableau 54 présente les valeurs de ces compositions obtenues par les deux méthodes.

Tableau 54 : Calcul des fractions molaires F_A et F_D des monomères dans le polymère DEF-AIG

Monomère	I_i	F_i Par RMN HSQC	π_{∞}^i (%)	F_i Par infrarouge
DEF	1	0,64	100	0,71
AIG	0,2817	0,36	40	0,29

Les compositions déterminées par spectroscopie de RMN HSQC sont du même ordre de grandeurs que celles déterminées par spectroscopie infrarouge ($F_{A,RMN}=0,64$ et $F_{A,IR}=0,71$), confirmant ainsi les deux méthodes. Le copolymère DEF-AIG synthétisé en masse contient environ 30% de monomère donneur. On confirme ainsi l'homopolymérisation du DEF et l'insertion d'AIG lors de cette polymérisation.

Les caractérisations par spectroscopie de RMN HSQC ont également été réalisées sur deux copolymères vinyliques synthétisés en masse : le DEF-HVE et le DEF-VIG.

3.2.3 Copolymère DEF-HVE

Des copolymères vinyliques ont également été synthétisés en masse dans les mêmes conditions expérimentales. En raison de leurs masses molaires moyennes trop élevées, ces molécules n'ont pas pu être analysées en spectrométrie de masse. Néanmoins, ces copolymères ont été analysés en spectroscopie de RMN HSQC. La Figure 45 présente le spectre de RMN HSQC du copolymère DEF-HVE ainsi que l'attribution des signaux.

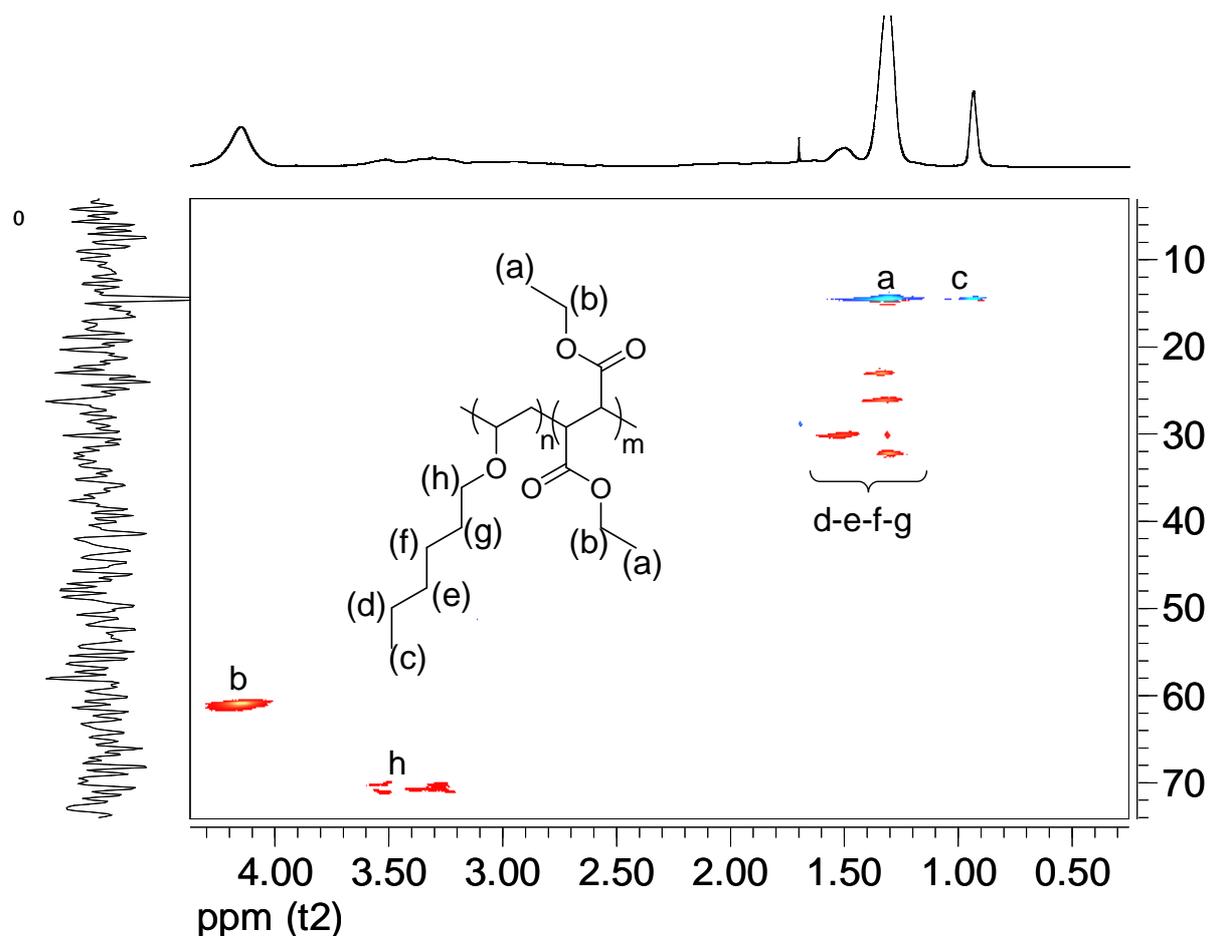


Figure 45 : Spectre HSQC du copolymère DEF-HVE 10% en masse dans CDCl_3

Comme pour le copolymère DEF-AHE, les atomes de la chaîne linéaire de ce copolymère ne sont pas observables en raison de la taille trop importante des groupements pendants. Nous avons pu néanmoins identifier et intégrer les signaux de ces groupements. Les intégrations des taches des $-\text{CH}_2-$ en α des oxygènes pour le DEF et le HVE nous ont permis de déterminer la composition du copolymère. Les fractions molaires des monomères accepteur et donneur (F_A et F_D) sont calculées comme précédemment en utilisant l'Équation 19. Ces valeurs de fraction molaire ont été comparées avec celles calculées en utilisant les conversions finales des suivis cinétiques (Équation 20). Ces résultats sont résumés dans le Tableau 55.

Tableau 55 : Calcul des fractions molaires F_A et F_D des monomères dans le polymère DEF-HVE

Monomère	I_i	F_i Par RMN HSQC	π_{∞}^1 (%)	F_i Par infrarouge
DEF	1	0,52	100	0,50
HVE	0,4661	0,48	100	0,50

L'analyse en RMN HSQC confirme l'obtention de copolymère de composition 50/50. La taille élevée des copolymères ainsi que leur composition confirme la bonne réactivité des monomères vinyliés en copolymérisation de type donneur/accepteur avec une éventuelle formation d'un complexe à transfert de charge et son homopolymérisation.

La même analyse a été effectuée sur le copolymère DEF-VIG.

3.2.4 Copolymère DEF-VIG

La Figure 46 présente le spectre de RMN HSQC du copolymère DEF-VIG synthétisé en masse.

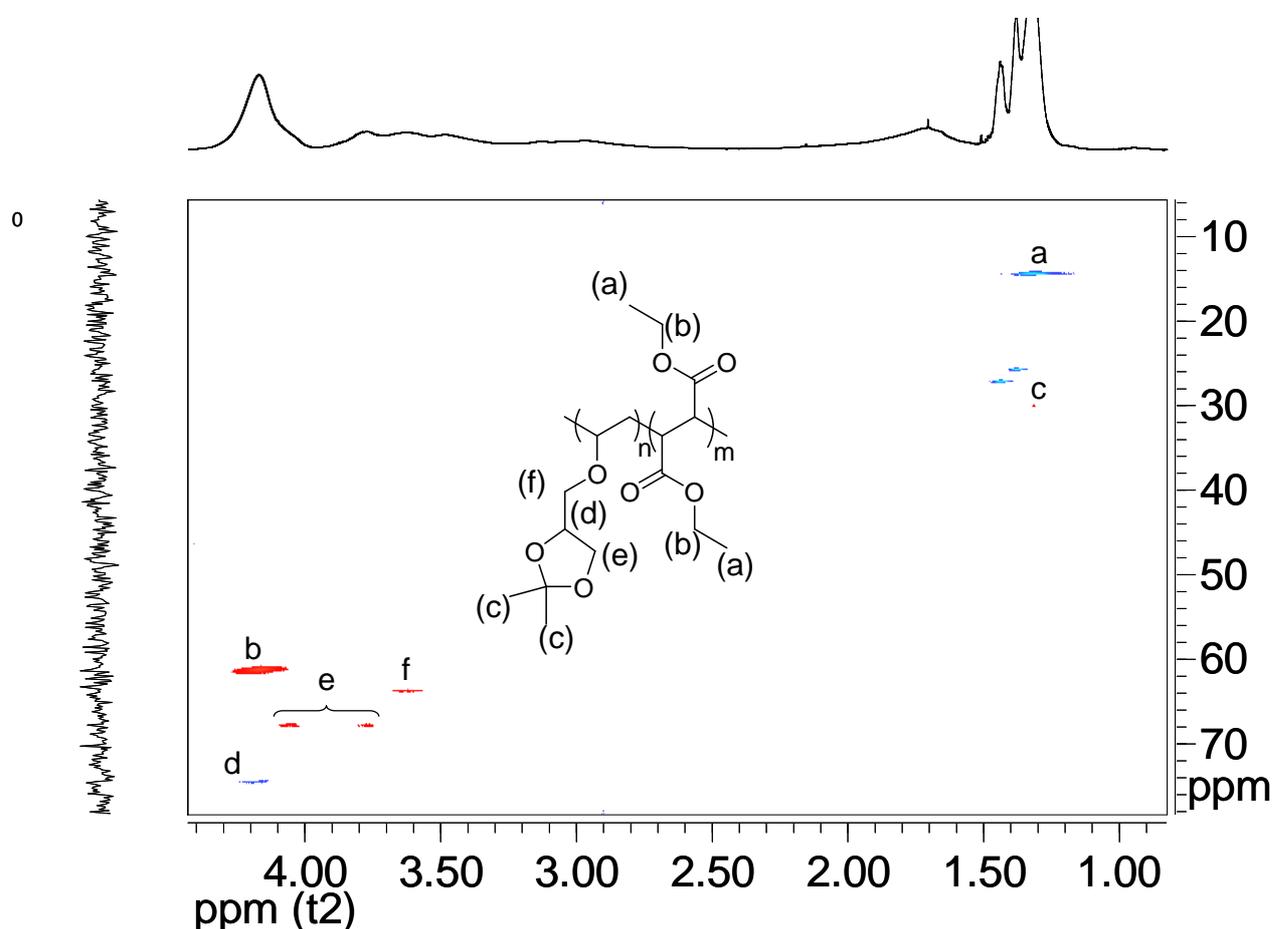


Figure 46 : Spectre HSQC du copolymère DEF-VIG 10% en masse dans CDCl_3

Comme précédemment, nous avons identifié les taches correspondant aux groupements pendants et l'intégration des taches des $-\text{CH}_2-$ en α des oxygènes ((b) et (f)) nous a permis de déterminer la composition du copolymère (Équation 19) que nous avons

comparé avec celle obtenue lors de l'étude de la réactivité par spectroscopie infrarouge (Équation 20). Le Tableau 56 présente ces résultats.

Tableau 56 : Calcul des fractions molaires F_A et F_D des monomères dans le polymère DEF-VIG

Monomère	I_i	F_i Par RMN HSQC	π_{∞}^i (%)	F_i Par infrarouge
DEF	1	0,48	100	0,50
VIG	0,5413	0,52	100	0,50

Comme pour le copolymère DEF-HVE, on retrouve la même fraction molaire pour le DEF et le VIG dans le copolymère, confirmant ainsi une copolymérisation parfaitement alternée.

3.3 Bilan sur les copolymérisations en masse

L'étude des polymères synthétisés en masse s'est effectuée en deux temps. Dans un premier temps, les homopolymères issus du fumarate de diéthyle et des éthers d'allyle (HVE et AIG) ont été analysés en terme de taille (\overline{M}_n) et de microstructure (spectrométrie de masse ESI-MS). Dans un second temps, l'étude des copolymères a été effectuée.

L'homopolymère issu du DEF a été synthétisé avec une masse molaire moyenne en nombre relativement élevée ($\overline{M}_n > 4000 \text{ g.mol}^{-1}$). L'analyse du spectre de masse de ce dernier a montré que lors de la polymérisation, les radicaux propageants étaient stoppés essentiellement par réaction de terminaison par recombinaison ou dismutation. Les macromolécules ne possédant pas d'extrémités issues de l'amorceurs ne sont visibles que sous forme de trace. La polymérisation d'éthers de vinyle a conduit à des oligomères de faibles tailles ($\overline{M}_n < 900 \text{ g.mol}^{-1}$) rapidement terminés par réaction de transfert avec possibilité de réarrangement par élimination.

La copolymérisation en masse des éthers d'allyle avec le DEF a conduit à des macromolécules qui ont été analysées en termes de taille (\overline{M}_n) et de microstructure (analyse des extrémités en spectrométrie de masse et de la composition en spectroscopie de RMN HSQC). Ces copolymères ont montré des masses molaires moyennes en nombre inférieures à celle de l'homopolymère issu du DEF, traduisant ainsi le rôle que jouent les éthers d'allyle en tant qu'agents de transfert. L'analyse des extrémités de chaîne en spectrométrie de masse a

montré que les radicaux propageants se terminaient soit par réactions de terminaison par recombinaison ou dismutation soit par réactions de transfert de différentes natures. L'analyse de ces copolymères en spectroscopie de RMN HSQC nous a permis de déterminer leur composition. La comparaison de ces compositions avec celles calculées à partir des suivis cinétiques par infrarouge nous a permis de valider la méthode.

Les copolymères synthétisés à partir des éthers de vinyle en copolymérisation avec le fumarate de diéthyle ont été analysés en chromatographie d'exclusion stérique (\overline{M}_n) et en RMN HSQC (détermination de la composition). Les masses molaires moyennes en nombre de ces copolymères sont plus élevées ($\overline{M}_n > 10000 \text{ g.mol}^{-1}$), traduisant la meilleure réactivité des éthers de vinyle en copolymérisation de type donneur/accepteur. L'obtention de copolymère à caractère alterné est confirmée par le calcul de la composition des macromolécules à partir de la spectroscopie de RMN HSQC.

4 Conclusion du chapitre

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des macromolécules synthétisées par copolymérisation de type donneur/accepteur mettant en jeu des éthers de vinyle et des éthers d'allyle. L'étude de la copolymérisation photo-amorcée en solution de ces systèmes a montré des différences entre les éthers d'allyle et les éthers de vinyle d'une part en terme de réactivité et d'autre part en terme de taille des macromolécules obtenues (\overline{M}_n).

La copolymérisation en solution des éthers de vinyle s'est avérée efficace avec des taux conversion atteignant rapidement 100%. L'évolution des masses molaires moyennes en nombre a permis de montrer la présence de réactions de transfert. La copolymérisation des éthers d'allyle s'est montrée plus difficile, avec des conversions finales ne dépassant pas 40% dans les conditions retenues. De plus, les masses molaires des macromolécules synthétisées avec les éthers d'allyle sont bien plus faibles que celles des macromolécules vinylées. Ce phénomène s'explique à la fois par une plus faible réactivité des éthers d'allyle (vitesses de propagation plus faibles) conduisant à des longueurs de chaînes cinétiques peu élevées et également par les réactions de transfert plus importantes avec la présence d'un site favorisant les transferts notamment par élimination-capture d'hydrogène.

Des analyses microstructurales ont été effectuées sur les copolymères vinylés et allylés synthétisés en solution en spectrométrie de masse ESI-MS et en spectroscopie de RMN HSQC. Ces analyses ont permis d'une part d'identifier les extrémités des chaînes polymères et d'autre part d'obtenir des informations sur l'enchaînement des deux comonomères dans le copolymère. La mise en évidence des extrémités de chaîne a permis de remonter aux mécanismes de polymérisation et en particulier de montrer la prépondérance des réactions de transfert. Ces réactions de transfert sont plus présentes pour les éthers d'allyle que pour les éthers de vinyle et la copolymérisation en solution mettant en jeu les éthers d'allyle conduit à l'obtention d'oligomères de faibles tailles rapidement terminés par un arrachement d'hydrogène. L'étude de l'alternance des comonomères dans les copolymères met en évidence pour les macromolécules issues d'éthers de vinyle la compétition entre la copolymérisation alternée et l'homopolymérisation du monomère accepteur. Nous avons également montré par cette étude que la copolymérisation des éthers d'allyle avec le fumarate de diéthyle est plutôt de nature statistique, avec une tendance à l'alternance mais également une possible homopolymérisation des deux comonomères.

Les macromolécules obtenues par copolymérisation en masse d'éthers d'allyle avec le fumarate de diéthyle ont également été analysées en terme d'extrémité de chaîne et de composition. La propagation des radicaux s'achevait à la fois par réaction de terminaison par recombinaison et dismutation et par réaction de transfert par arrachement d'hydrogène. La composition des copolymères a également été déterminée et les résultats sont en accord avec les compositions déterminées lors de l'étude de la réactivité des éthers d'allyle au chapitre 2.

La copolymérisation en masse d'éthers de vinyle avec le fumarate de diéthyle a conduit à des macromolécules de taille élevée ($\overline{M}_n > 10000 \text{ g.mol}^{-1}$). En raison de ces tailles, les copolymères n'ont donc pas pu être analysés en spectrométrie de masse. Les analyses en spectroscopie de RMN HSQC ont permis de montrer que les copolymères vinylés synthétisés en masse avaient une composition 50/50 confirmant ainsi une copolymérisation alternée avec une éventuelle homopolymérisation du complexe à transfert de charge. La bonne réactivité d'un tel complexe explique la taille plus importante des macromolécules.

Le Tableau 57 résume les caractéristiques des différents types de copolymère étudiés dans ce chapitre en terme de taille et de microstructure.

Tableau 57 : Copolymérisation d'éthers de vinyle et d'éthers d'allyle avec le fumarate de diéthyle

		Ethers de vinyle	Ethers d'allyle
Copolymérisation en solution	CES	$1000 < \overline{M}_n < 2500 \text{ g.mol}^{-1}$	$700 < \overline{M}_n < 800 \text{ g.mol}^{-1}$
	ESI-MS	- Réactions de transfert aux monomères	- Réactions de transfert aux monomères - Possible réarrangement par élimination
	RMN HSQC	- Copolymérisation alternée - Eventuelle formation du complexe à transfert de charge - Homopolymérisation du DEF - $F_D=0,33$	- Copolymérisation statistique DEF/éther d'allyle - Homopolymérisation du DEF - $F_D=0,15$
Copolymérisation en masse	CES	$12000 < \overline{M}_n < 17000 \text{ g.mol}^{-1}$	$1200 < \overline{M}_n < 1500 \text{ g.mol}^{-1}$
	ESI-MS	(masses trop élevées pour l'analyse)	- Réactions de terminaison par recombinaison et dismutation - Réactions de transfert aux monomères
	RMN HSQC	- Copolymérisation alternée - Eventuelle formation du complexe à transfert de charge - $F_A=F_D=0,50$	- Copolymérisation statistique DEF/éther d'allyle - Homopolymérisation du DEF - $F_D=0,33$

Les analyses effectuées dans ce chapitre nous ont permis de déterminer de manière précise les caractéristiques microstructurales des différents copolymères modèles issus de la copolymérisation d'éthers d'allyle et d'éthers de vinyle avec un comonomère accepteur. Enfin nous avons obtenu des informations fondamentales sur les mécanismes de copolymérisation et en particulier sur les réactions secondaires intervenant comme les réactions de transfert.

La connaissance de ces phénomènes va permettre d'envisager de manière rationnelle la copolymérisation d'éthers de vinyle et d'éthers d'allyle issus de monosaccharide et en particulier des dérivés polyfonctionnels conduisant à la formation de réseaux tridimensionnels.

Les chapitres 2 et 3 ont montré la possible copolymérisation d'éthers d'allyle et de vinyle avec un comonomère de type accepteur. Les copolymères linéaires ont été analysés. Le chapitre suivant aura pour but de présenter l'étude de monomères polyfonctionnels allylés conduisant à la formation de réseaux tridimensionnels.

Bibliographie chapitre 3

- 43 - Zubov, V. P.; Kumar, M. V.; Masterova, M. N.; Kabanov, V. A., Reactivity of allyl monomers in radical polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* **1979**, A13, (1), 111-31.
- 48 - Bevington, J. C.; Huckerby, T. N.; Hunt, B. J.; Jenkins, A. D., The effects of allyl ethers upon radical polymerizations. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry* **2001**, A38, (7), 627-640.
- 54 - Odian, G., *Principles of Polymerization, 4th Edition*. 2004; 768 pp., Wiley New York
- 57 - Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Editors, *Polymer Handbook, Fourth Edition*. 1998; p 1920 pp., Wiley New York
- 60 - Jansen, J. F. G. A.; Houben, E. E. J. E.; Tummers, P. H. G.; Wienke, D.; Hoffmann, J., Real-time infrared determination of photoinitiated copolymerization reactivity ratios: Application of the Hilbert transform and critical evaluation of data analysis techniques. *Macromolecules* **2004**, 37, (6), 2275-2286.
- 79 - Yoo, S. J.; Pace, G. V.; Khoo, B. K.; Lech, J.; Hartman, T. G., Mass spectrometry and gas chromatographic retention indices of selected UV/EB-curable monomers and photoinitiators commonly used in food packaging print and coating formulations. *RadTech Report* **2004**, 18, (3), 60-68.
- 80 - Olson, K. G.; Butler, G. B., Stereochemical evidence for the participation of a donor-acceptor complex in alternating copolymerizations. 2. Copolymer structure. *Macromolecules* **1984**, 17, (12), 2486-501.
- 81 - Yoshimura, M.; Mikawa, H.; Shirota, Y., Studies on the mechanism of alternating radical copolymerization: quantitative separation of the participation of the free monomer and the charge-transfer complex monomer in the N-vinylcarbazole diethyl fumarate and N-vinylcarbazolefumarionitrile systems. *Macromolecules* **1978**, 11, (6), 1085-91.
- 82 - Liu, G.-D.; Zhang, Y.; Qu, X.-W.; Zhang, L.-C., Kinetic model of mechanism of alternating radical copolymerization and its quantitative treatment method. *Polymer International* **2003**, 52, (6), 987-992.
- 83 - Gaylord, N. G., Allyl polymerization. IV. Effective chain transfer in polymerization of allylic monomers. *Journal of Polymer Science* **1956**, 22, 71-8.
- 84 - Buback, M.; Guenzler, F.; Russell, G. T.; Vana, P., Determination of the Mode of Termination in Radical Polymerization via Mass Spectrometry. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2009**, 42, (3), 652-662.
- 85 - Ball, C. P.; Derrick, P. J., Physical methods and techniques. Part II. Mass spectrometry. *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section B: Organic Chemistry* **1994**, 90, 21-49.

- 86 - Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F., Self-calibrating property of matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight spectra of polymeric materials. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1994**, 8, (12), 981-4.
- 87 - Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F., 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoic acid: a solid matrix for matrix-assisted laser desorption/ionization of polystyrene. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1994**, 8, (12), 1011-15.
- 88 - Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H., Probing mechanistic features of conventional, catalytic and living free radical polymerizations using soft ionization mass spectrometric techniques. *Polymer* **2004**, 45, (23), 7791-7805.
- 89 - Bera, S. C.; Mukherjee, R. K.; Chowdhury, M., Spectra of benzil. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, (2), 754-61.
- 90 - Otsu, T.; Yasuhara, T.; Shiraishi, K.; Mori, S., Polymers from 1,2-disubstituted ethylenic monomers. XI. Radical high polymerization of di-tert-butyl fumarate and novel synthesis of high molecular weight poly(fumaric acid) from its polymer. *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)* **1984**, 12, (5), 449-56.
- 91 - Eck, R.; Simon, H., Preparation of (S)-2-substituted succinates by stereospecific reductions of fumarate and derivatives with resting cells of *Clostridium formicoaceticum*. *Tetrahedron* **1994**, 50, (48), 13631-40.
- 92 -Cyttec surface specialties, Fiche de données de sécurité conforme à la directive 2001/58/CE, additol HDMAP
- 93 - Buback, M.; Frauendorf, H.; Guenzler, F.; Vana, P., Electrospray ionization mass spectrometric end-group analysis of PMMA produced by radical polymerization using diacyl peroxide initiators. *Polymer* **2007**, 48, (19), 5590-5598.
- 94 - Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. 1953; p 672 pp., Ithaca New York

Chapitre 4 : Etude de monomères polyfonctionnels

L'objectif initial du projet de recherche étant d'obtenir des matériaux organiques par polymérisation de molécules issues d'agro-ressources, nous nous sommes intéressés à des molécules polyfonctionnelles originales issues de monosaccharides et fonctionnalisées avec des éthers d'allyle permettant ainsi leur polymérisation réticulante sous rayonnement par copolymérisation de type donneur/accepteur. Deux types de monomères ont été étudiés :

- ✓ deux monomères possédant à la fois une insaturation éther d'allyle et une insaturation de type accepteur (monomères mixtes) ;
- ✓ une molécule tétraallylée copolymérisable en présence de fumarate ou de maléate de diéthyle.

La polymérisation réticulante permet donc d'obtenir des réseaux tridimensionnels dont les caractéristiques pourront être analysées.

Ce chapitre sera constitué de trois parties. Dans un premier temps, un rappel bibliographique sur la polymérisation réticulante sera effectué, puis dans un second temps, nous nous intéresserons à l'étude de la réactivité des monomères polyfonctionnels issus de monosaccharides. Enfin, nous présenterons les premiers résultats sur les propriétés physiques des réseaux issus de ces monomères.

1 Principe de la photo-polymérisation réticulante

La polymérisation sous rayonnement connaît un développement industriel très important depuis les années 1970. L'activation photochimique est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer rapidement des sites réactifs en concentration importante pour amorcer une réaction. Le principe de la polymérisation réticulante sous rayonnement est de pouvoir déclencher la réticulation d'une formulation au moment où on le désire grâce à un rayonnement de photons ou un bombardement d'électrons (EB electron beam).⁹⁵

1.1 Principes généraux

La polymérisation sous rayonnement consiste en l'irradiation d'une formulation composée de monomères, prépolymères, additifs non réactifs et photo-amorceur initialement liquide pour former des matériaux organiques solides (Figure 47). Les composés réactifs utilisés sont polyfonctionnels afin d'obtenir des réseaux tridimensionnels. Le mécanisme de polymérisation peut être radicalaire ou cationique, selon la nature du monomère retenu et le type d'amorceur le plus adapté.

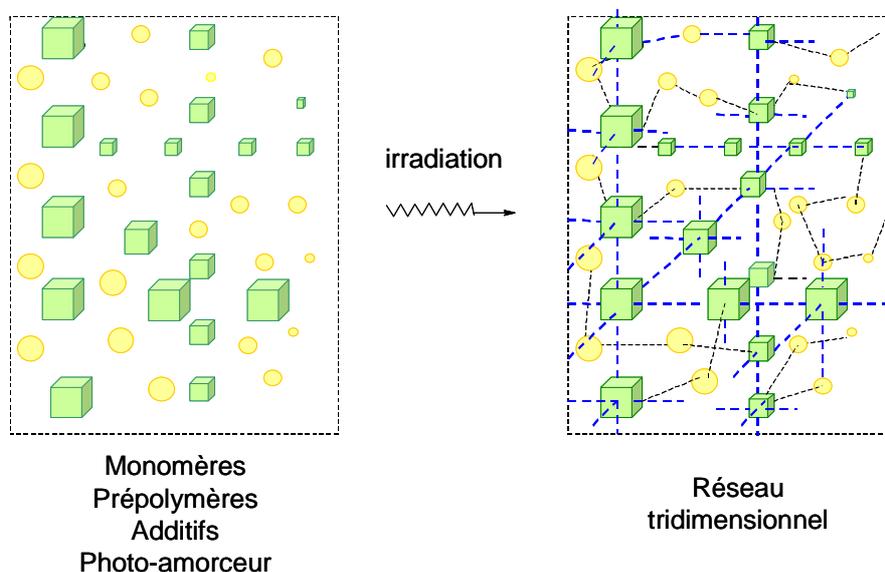


Figure 47 : Principe de la réticulation sous rayonnement

Cette technique possède un certain nombre d'avantages par rapport aux autres techniques de polymérisation :

- ✓ la polymérisation photo-amorcée est une méthode d'obtention de matériaux organiques respectant les principes de la chimie verte. En effet, d'une part cette technique ne nécessite pas l'utilisation de solvants autres que les solvants réactifs (monomères). D'autre part, les polymérisations se font généralement à température ambiante et les irradiations peuvent ne durer que quelques secondes, ce qui confère un gain d'énergie par rapport aux autres méthodes de polymérisation.
- ✓ La réaction de réticulation est déclenchée et arrêtée quand on le désire. Elle ne dépend que de l'irradiation.

- ✓ La vitesse d'amorçage ainsi que la profondeur de pénétration peuvent être parfaitement contrôlées.
- ✓ La réticulation se fait de manière locale, seule la zone irradiée va réticuler, ce qui permet la création d'images extrêmement précises. Cette méthode a donc trouvé des applications notamment en lithographie.

En raison de ces nombreux avantages, la polymérisation réticulante photo-amorcée peut être utilisée dans un certain nombre de domaines : les revêtements protecteurs, les encres et vernis, les adhésifs ou encore les matériaux composites hautes performances.

1.2 Formulations photo-polymérisables par voie radicalaire

Les formulations photo-réticulables par voie radicalaire sont composées :⁹⁶

- ✓ de prépolymères ; ce sont des oligomères en général acrylés de type polyester, polyether, polyuréthane ou polysiloxane. Ils permettent de donner naissance au réseau tridimensionnel comme l'illustre la Figure 48.

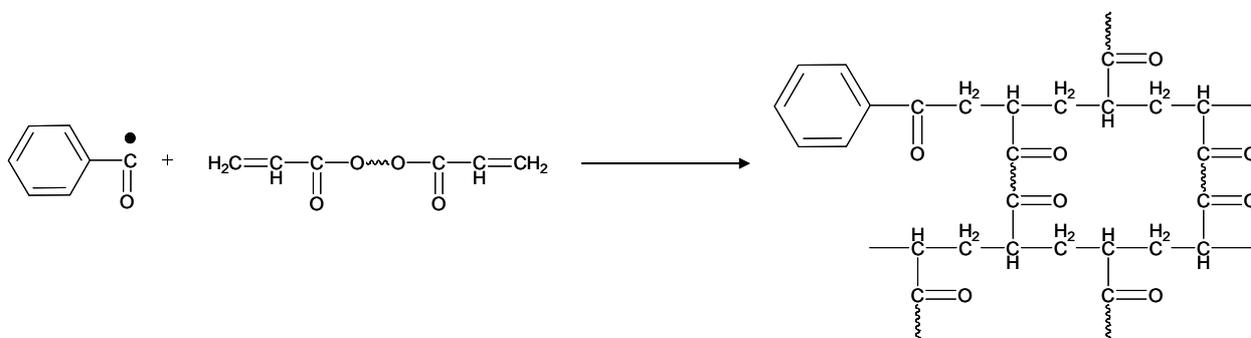


Figure 48 : Formation de réseau par un prépolymère diacrylé

- ✓ de monomères ; ils sont soit monofonctionnels (diluant réactif) soit polyfonctionnels (agents réticulants). Ils permettent d'ajuster les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la formulation de départ du matériau final. Des exemples de monomères sont donnés Figure 49.

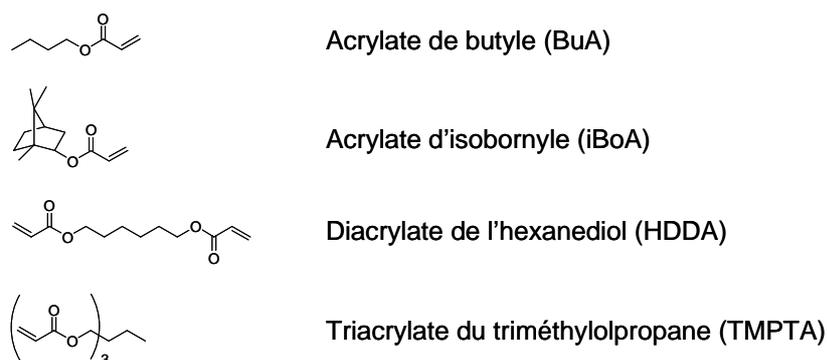


Figure 49 : Exemples de monomères acrylates

- ✓ d'un photo-amorceur libérant des radicaux sous l'effet d'un rayonnement (UV ou visible). La Figure 50 montre deux exemples de photo-amorceurs utilisés en photo-polymérisation et qui ont été utilisés pour le projet de recherche.



2-hydroxy-2-méthylpropiophénone

diphényl-(2,4,6)-triméthylbenzoyl)phosphinoxyde

Figure 50 : Exemples de photo-amorceurs radicalaires

- ✓ d'additifs éventuels pouvant être des charges, des colorants, des agents matants etc.

L'optimisation en terme de composition et de condition d'irradiation de ces formulations permet de conférer aux futures matériaux les propriétés physico-chimiques et mécaniques désirées (viscosité, réactivité, température de transition vitreuse des matériaux finaux etc.).⁹⁷

1.3 Photo-polymérisation réticulante de systèmes donneur-accepteur

En raison de leur bonne réactivité, les systèmes de comonomères donneur-accepteur sont utilisés dans le domaine de la photopolymérisation réticulante. L'utilisation de monomères polyfonctionnels conduit à des réseaux tridimensionnels alternés comme l'illustre la Figure 51 avec un dimaléimide et un diéther de vinyle.

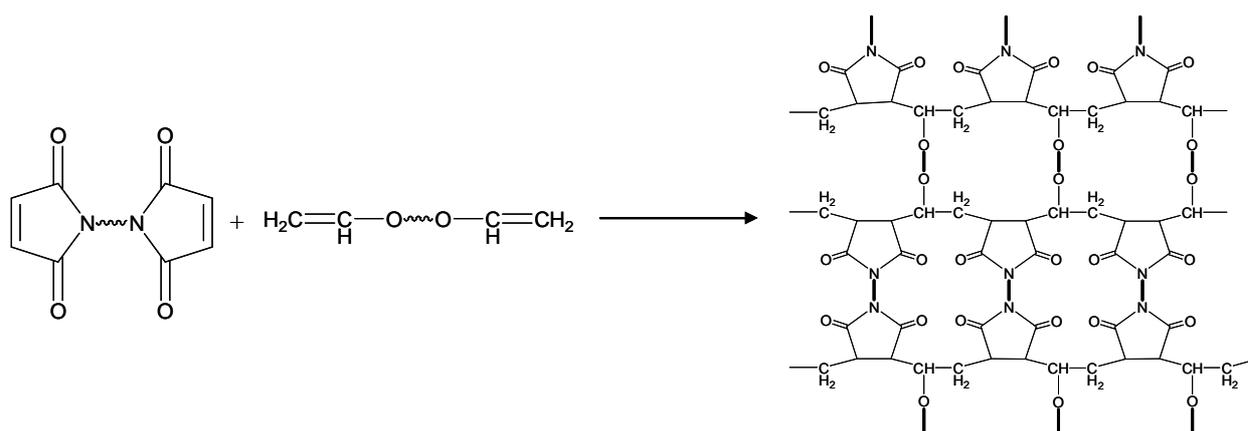


Figure 51 : Formation de réseaux à partir de monomères donneur-accepter difonctionnels

Pour réaliser une polymérisation réticulante et obtenir un réseau tridimensionnel, il faut qu'au moins un des deux comonomères soit difonctionnel. Différents systèmes donneur-accepter ont préalablement été étudiés. Les monomères accepteurs sont en général des dérivés de l'acide fumarique ou maléique (Figure 52).^{47,98}

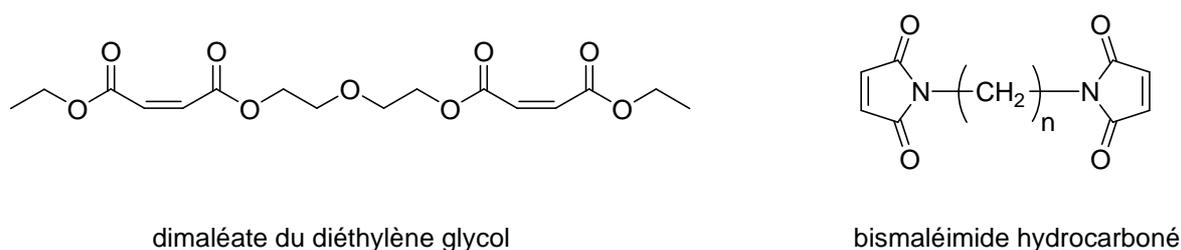
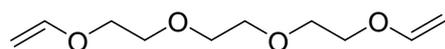
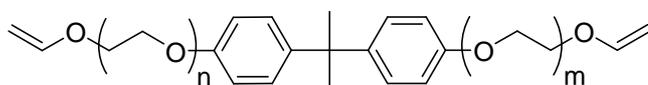


Figure 52 : Exemples de monomères accepteurs difonctionnels

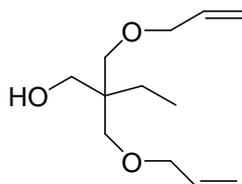
Des éthers d'allyle ou de vinyle peuvent être utilisés comme monomères donneur (Figure 53). Les éthers de vinyle conduisent à des réseaux parfaitement alternés, alors que les éthers d'allyles donnent lieu à des réactions de transfert du fait de leur plus faible réactivité et à leurs hydrogènes labiles.^{47,49} Les caractéristiques des réseaux obtenus pour les deux formes d'éthers insaturés seront donc différentes.



divinyle éther du triéthylène glycol



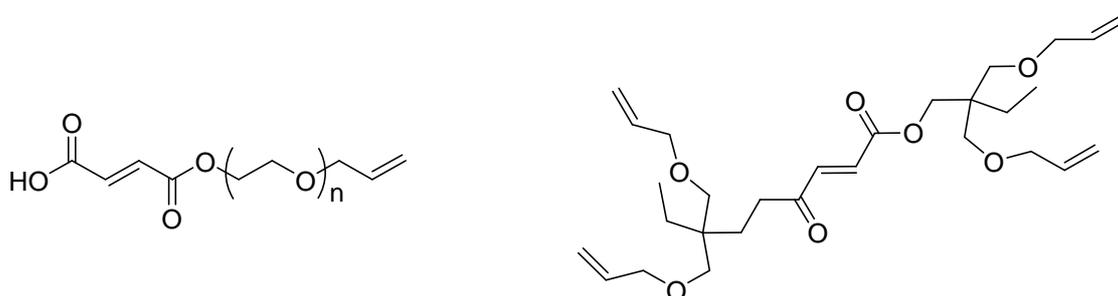
dérivé divinylé du bisphénol A



diallyl-éther du triméthylol-propane

Figure 53 : Exemples de monomères donneur difonctionnels

Des molécules mixtes possédant à la fois un groupement donneur et une insaturation pauvre en électrons peuvent également être utilisées pour conduire à des réseaux (Figure 54).^{49,99}

**Figure 54 : Exemples de composés mixtes**

Nous avons donc eu comme objectif de synthétiser des molécules originales porteuses de groupements donneurs et accepteurs à partir de pentoses. Le but final est d'obtenir des réseaux tridimensionnels et donc des matériaux organiques riches en carbones renouvelables dont la tenue mécanique pourra s'avérer intéressante.

2 Réactivité de monomères polyfonctionnels issus de monosaccharides

Afin de compléter la liste des monomères modèles issus de monosaccharides, trois molécules allylées polyfonctionnelles ont été synthétisées :

- ✓ Deux monomères difonctionnels possédant à la fois une fonction réactive de type donneur (éther d'allyle) et une fonction réactive de type accepteur, l'allyl-5-*O*-éthylfumaroyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (FAIR) et l'allyl-5-*O*-éthylmaleoyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (MAIR) (Schéma 67).

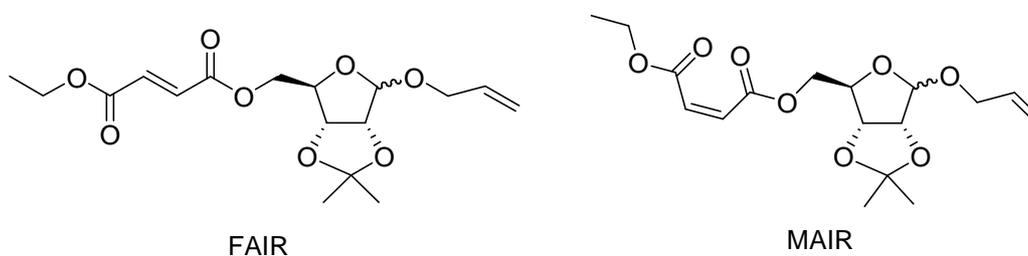


Schéma 67 : Monomères difonctionnels mixtes

- ✓ Un monomère tétraallylé : l'allyl-2,3,5-tri-*O*-allyl-D-xylopyranoside (TAX) (Schéma 68).

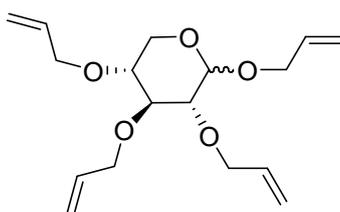


Schéma 68 : Monomère tétrafonctionnel (TAX)

Dans un premier temps, les synthèses de ces monomères seront décrites, puis nous nous intéresserons à leur réactivité en polymérisation réticulante photo-amorcée.

2.1 Synthèse de monomères polyfonctionnels

2.1.1 Monomères mixtes (FAIR ; MAIR)

Les monomères FAIR et MAIR sont synthétisés en partant de l'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (AIR) en présence du fumarate ou du maléate de diéthyle et d'un catalyseur de transestérification au titane (IV), le tétraisopropanolate de titane (IV) (Schéma 69).¹⁰⁰

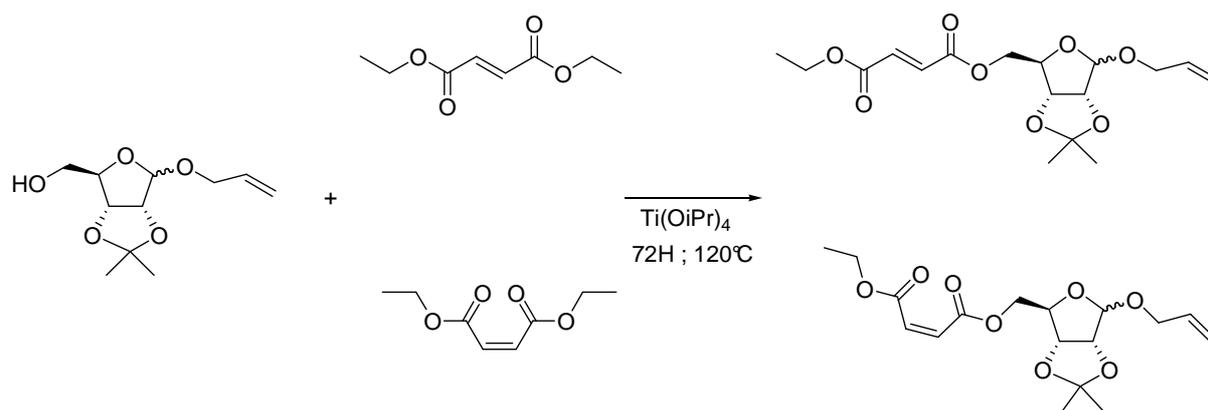


Schéma 69 : Synthèse du FAIR et du MAIR par transestérification

On obtient le FAIR avec un rendement de 51% et le MAIR avec un rendement de 92%. Il est nécessaire de traiter ces produits au charbon actif afin de les décolorer pour qu'ils soient utilisables en polymérisation sous rayonnement. Le faible rendement obtenu pour la synthèse du FAIR s'explique par les différents traitements successifs au charbon actif qui ont été nécessaires pour obtenir un produit peu coloré.

2.1.2 Monomère tétrafonctionnel (TAX)

L'allyl-2,3,5-tri-*O*-allyl-D-xylopyranoside (TAX) est synthétisé à partir du D-xylose en présence de bromure d'allyle et d'une base forte (l'hydrure de sodium) dans le DMF par étherification de Williamson (Schéma 70).³⁰

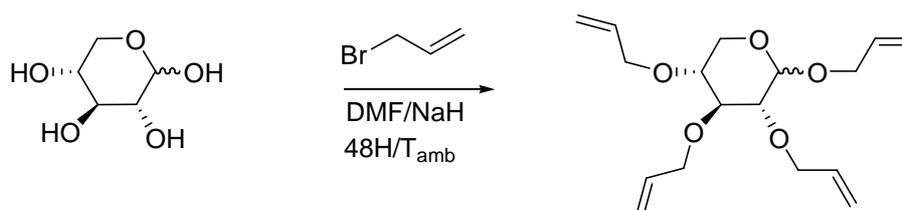


Schéma 70 : Synthèse du TAX par étherification de Williamson

Ce produit est obtenu avec un rendement de 64% après purification sur silice.

Après avoir été synthétisés, ces produits ont été étudiés en terme de réactivité en copolymérisation réticulante de type donneur/accepteur photo-amorcée.

2.2 Étude cinétique de la réticulation de monomères issus de monosaccharides

L'étude de la réactivité de ces molécules a été réalisée, comme pour les monomères modèles monofonctionnels, par suivi cinétique en spectroscopie infrarouge, mais également en spectroscopie UV/visible. En raison de la coloration (jaune claire) de ces molécules, le photo-amorceur, la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, absorbant dans le domaine UV n'a pas pu être utilisé. En effet, le monomère ou les résidus de dérivés de titane qu'il contient à l'état de traces absorbent dans le visible et masquent la photolyse de cet amorceur.

Nous avons donc utilisé un photo-amorceur absorbant dans le visible : le diphenyl-(2,4,6-triméthylbensoyl)phosphinoxyde, plus communément appelé TPO et dont l'équation de photolyse est présentée Schéma 71.

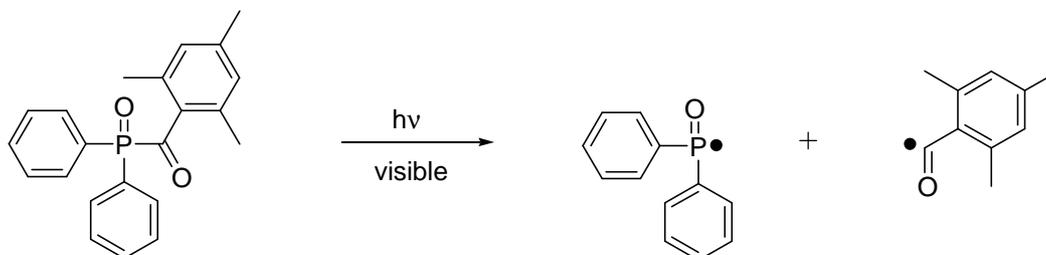


Schéma 71 : Photolyse du TPO

Dans un premier temps, l'étude de la photolyse de l'amorceur a été réalisée, puis nous nous sommes intéressés à la réactivité des monomères en polymérisation réticulante.

2.2.1 Étude des monomères mixtes en spectroscopie UV/visible

Le FAIR a été irradié en présence de 1% en masse de TPO sous un projecteur visible de type halogène d'une puissance de 150 W. L'échantillon est placé à 15 cm de la lampe et est masqué par une plaque de verre pour filtrer le rayonnement infrarouge. Dans un premier temps, nous avons suivi la disparition du photo-amorceur par spectroscopie UV/visible. Pour ce faire, la formulation a été placée sur une plaque de verre creusée recouverte d'une lamelle de verre d'une épaisseur de 0,15 mm pour éviter l'inhibition par l'oxygène. L'épaisseur d'échantillon irradié est de 1 mm. Pour ce suivi UV/visible, on mesure la disparition de la bande d'absorption caractéristique du photo-amorceur à 380 nm en fonction du temps d'irradiation (Figure 55).

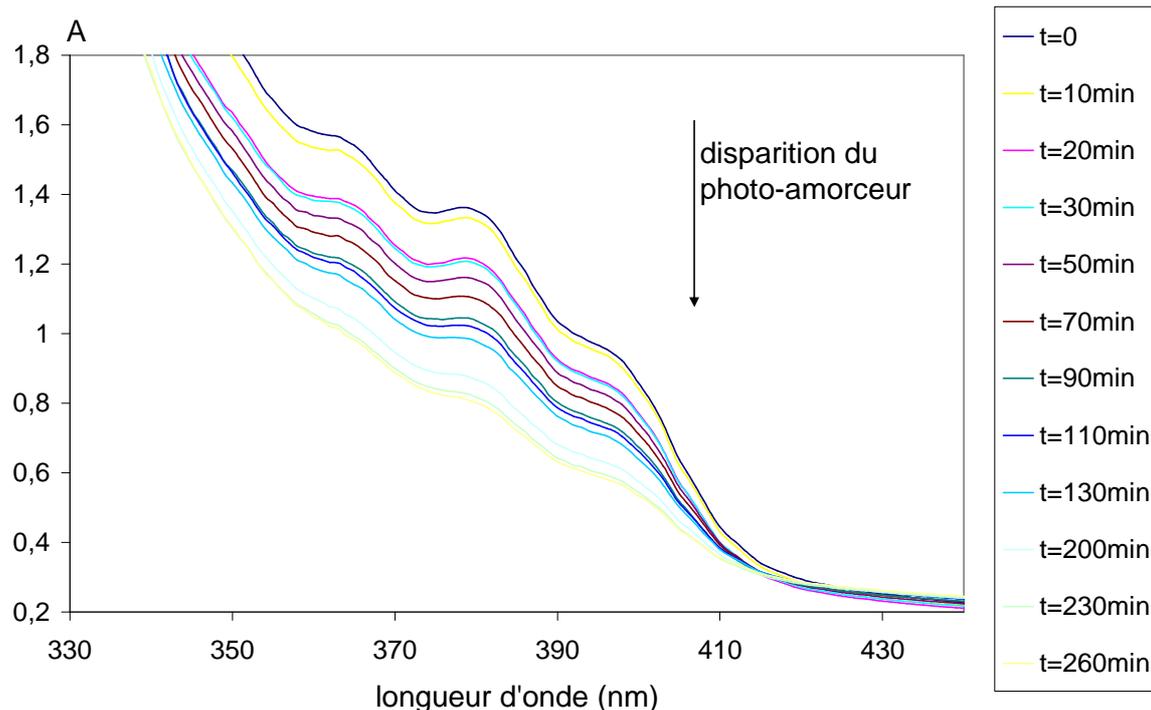


Figure 55 : Suivi de la disparition du photo-amorceur en fonction du temps d'irradiation pour la formulation FAIR TPO 1% en masse

De ce suivi cinétique de photolyse, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- ✓ La coloration du FAIR conduit à une absorption en spectroscopie UV/visible commençant vers 410 nm. La bande d'absorption du TPO à 380 nm est donc partiellement masquée mais est néanmoins visible. En revanche, la première bande caractéristique de la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone située à 365 nm serait complètement masquée. Nous pouvons donc justifier le choix d'un amorceur visible.
- ✓ Afin de déterminer l'ordre de la cinétique de photolyse, on définit la grandeur α (Équation 21).

Équation 21

$$\alpha = \frac{A_t^{380}}{A_0^{380}}$$

Avec A_t^{380} l'absorbance à 380 nm au temps t

A_0^{380} l'absorbance initiale à 380 nm

Pour une cinétique d'ordre 1, la grandeur $-\ln(\alpha)$ est proportionnelle au temps d'irradiation et pour une cinétique d'ordre 0, la grandeur $1-\alpha$ est proportionnelle au temps d'irradiation. La Figure 56 présente ces deux grandeurs en fonction du temps d'irradiation.

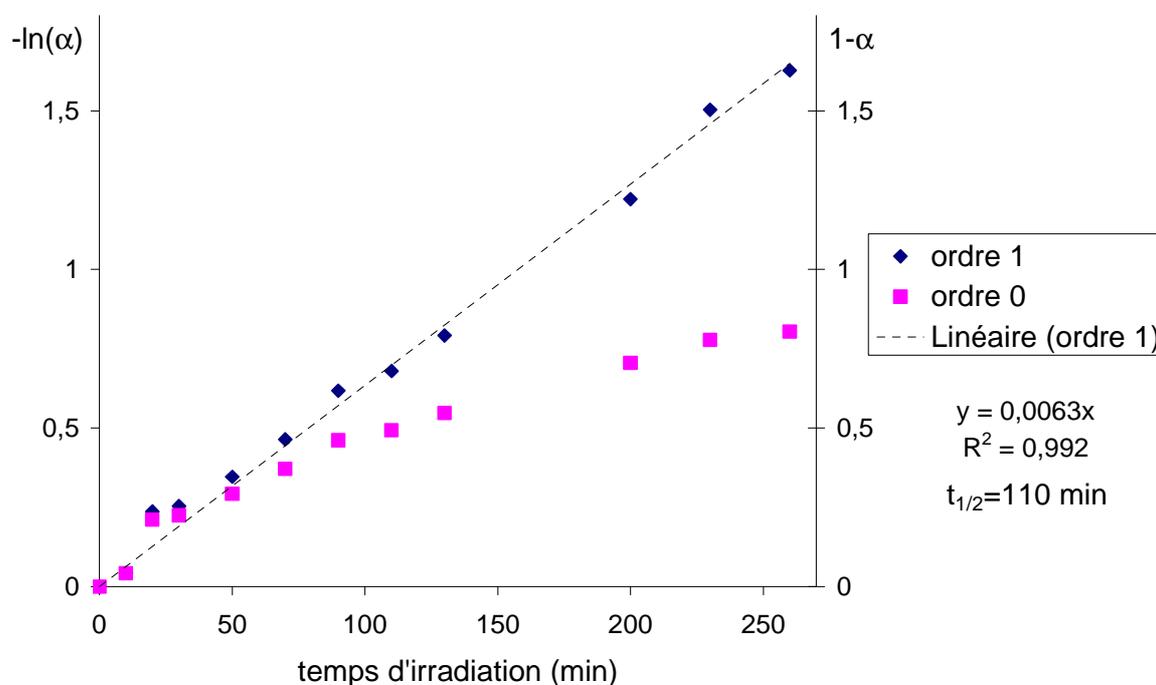


Figure 56 : Détermination de l'ordre de la cinétique de photolyse pour la formulation FAIR TPO 1 % en masse. $-\ln(\alpha)$ et $1-\alpha$ en fonction du temps d'irradiation.

Dans nos conditions expérimentales (irradiation, épaisseur de l'échantillon), la cinétique de photolyse de l'amorceur est d'ordre 1 ($-\ln(\alpha)$ est proportionnelle au temps d'irradiation). Nous pouvons en déduire que l'intensité absorbée est proportionnelle à la concentration en photo-amorceur. Ces conditions permettent une réticulation en épaisseur homogène. La concentration en radicaux formés sera constante au sein de l'échantillon. Le temps de demi-vie est $t_{1/2}=110$ min.

Après avoir caractérisé la cinétique de photolyse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la réactivité de ces monomères mixtes. Comme pour les monomères monofonctionnels, les réactivités du FAIR et du MAIR ont été caractérisées en suivant en spectroscopie infrarouge la disparition des bandes caractéristiques des insaturations de ces derniers.

2.2.2 Réactivité des monomères mixtes

Les suivis cinétiques en spectroscopie infrarouge ont été réalisés dans les mêmes conditions d'irradiation que lors du suivi de la photolyse de l'amorceur en plaçant l'échantillon entre deux faces NaCl. La Figure 57 présente le suivi cinétique de la réticulation du FAIR en présence de 1% en masse en TPO (Schéma 72).

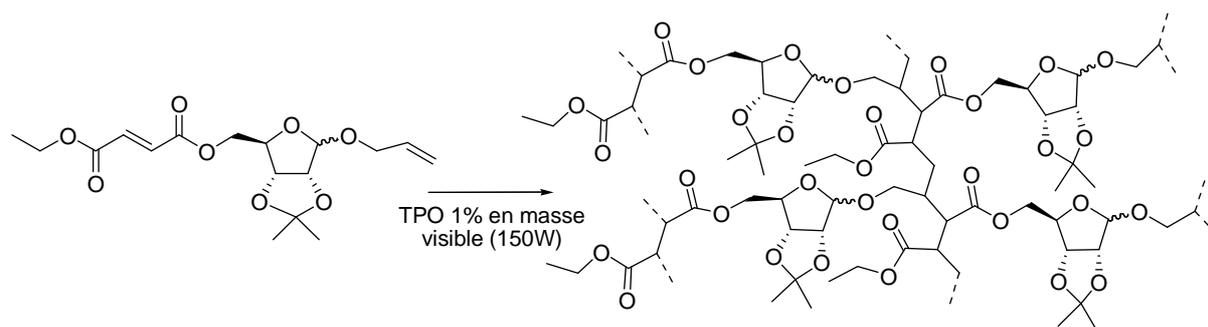


Schéma 72 : Réticulation du FAIR

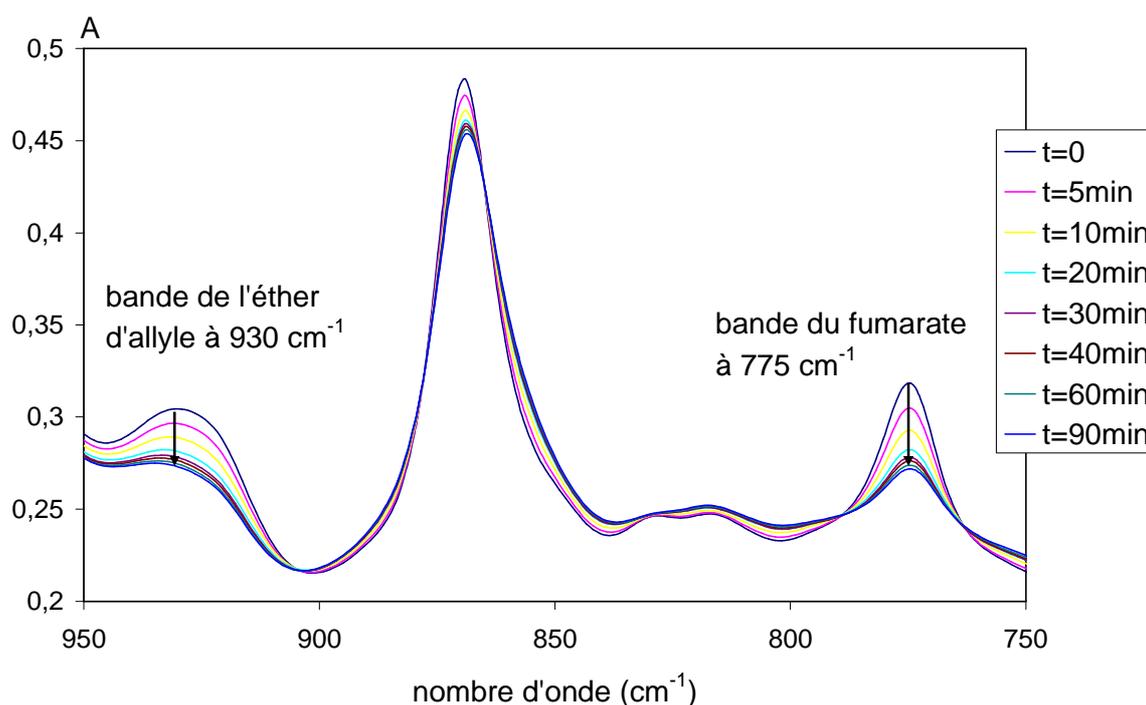


Figure 57 : Suivi cinétique par infrarouge de la réticulation du FAIR en présence de 1% en masse de TPO

Comme pour l'étude de la réactivité des monomères monofonctionnels, en traçant la conversion des deux fonctions réactives en fonction du temps d'irradiation, nous pouvons extraire les quatre grandeurs fondamentales ($(R_p)^A_0$; $(R_p)^D_0$; π^A_∞ ; π^D_∞) permettant une appréhension quantitative de la réactivité des monomères (Figure 58).

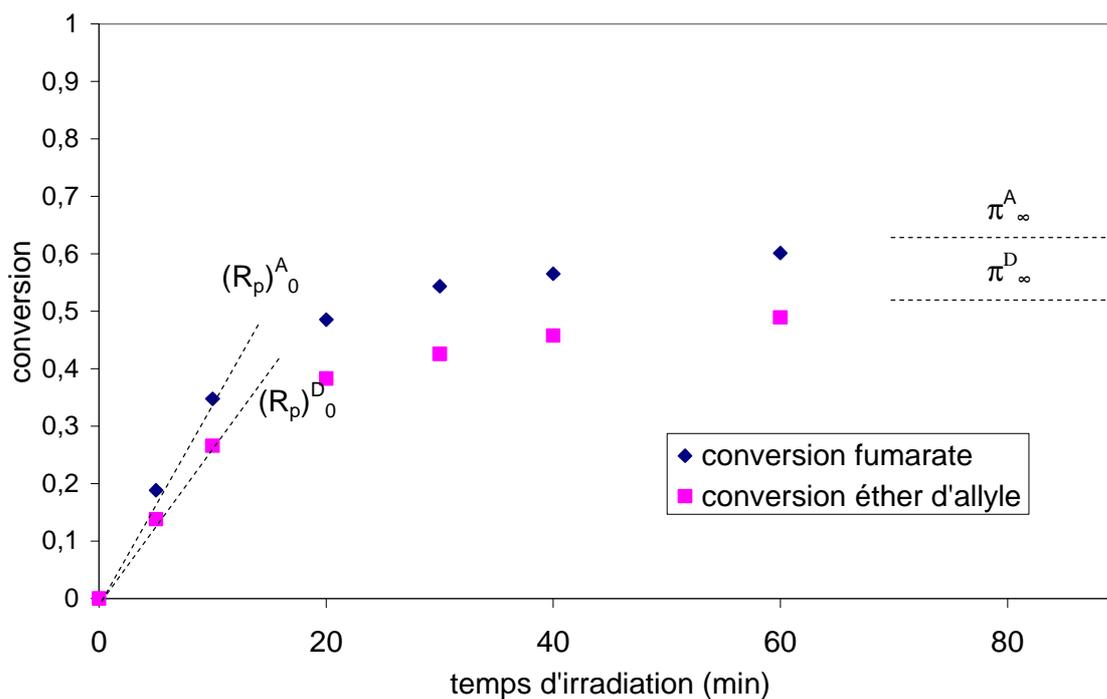


Figure 58 : Conversion en fonction du temps d'irradiation pour la réticulation du FAIR (%PA=1% en masse ; P=150W)

Les grandeurs caractéristiques pour ce suivi cinétique sont indiquées dans le Tableau 58.

Tableau 58 : Grandeurs caractéristiques pour le suivi de réticulation du FAIR (%PA=1% en masse ; P=150W)

$(R_p)^A_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	$(R_p)^D_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π^A_∞ (%)	π^D_∞ (%)
1,6	1,2	63	52

Les vitesses initiales pour l'éther d'allyle et pour le fumarate sont proches mais néanmoins, comme pour les monomères monofonctionnels, l'insaturation de type accepteur d'électrons disparaît plus rapidement que l'éther d'allyle. De plus, les conversions finales sont peu élevées, (63% pour l'accepteur et 52% pour le donneur). Ce résultat s'explique vraisemblablement par une vitrification rapide du milieu avec la formation du réseau conduisant à l'immobilité des molécules.

Afin d'observer l'influence du caractère difonctionnel du monomère sur la réactivité du milieu, nous avons effectué dans les mêmes conditions expérimentales le suivi cinétique du

système AIR-DEF en présence de 1% en masse de TPO. Les grandeurs caractéristiques de ce suivi sont présentées Tableau 59.

Tableau 59 : Grandeurs caractéristiques pour le suivi de copolymérisation de AIR et DEF (%PA=1% en masse ; P=150W)

$(R_p)^A_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	$(R_p)^D_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π^A_∞ (%)	π^D_∞ (%)
2,9	2,3	77	73

Dans un premier temps, nous observons que les conversions finales sont plus importantes pour ce système que pour le système difonctionnel, l'effet de vitrification n'est plus observé. Toutefois, les conversions observées ne sont pas totales, ce qui peut s'expliquer par la faible réactivité des éthers d'allyle. La photolyse de l'amorceur s'achève avant la disparition de la totalité des insaturations. Les vitesses initiales de polymérisation sont également plus élevées pour ce système que pour le monomère difonctionnel. Néanmoins, nous avons pu montrer dans le chapitre 2 que la réactivité des systèmes donneur-accepteur dépendait de la présence de liaisons intermoléculaires fortes et notamment de la présence de fonctions hydroxyles.⁷⁵ La présence d'une fonction hydroxyle pour le système AIR-DEF ne se retrouvant pas pour le FAIR peut expliquer la différence de réactivité.

Afin de pallier la disparition plus rapide de l'accepteur et de réduire la vitrification du milieu, les proportions donneur/accepteur ont été modifiées. Deux formulations ont été réalisées : le FAIR a été mélangé en proportion 1:1 avec le fumarate ou le maléate de diéthyle. La teneur en photo-amorceur reste inchangée. Le Tableau 60 résume les compositions de ces deux formulations.

Tableau 60 : Composition des formulations à base de FAIR

	Fraction molaire en FAIR	Fraction molaire en DEF	Fraction molaire en DEM	Pourcentage massique en TPO (% en masse)
FAIR-DEF	0,5	0,5		1
FAIR-DEM	0,5		0,5	1

Des suivis cinétiques en spectroscopie infrarouge ont été réalisés pour ces deux formulations et les grandeurs caractéristiques extraites de ces cinétiques sont présentées Tableau 61.

Tableau 61 : Grandeurs caractéristiques pour le suivi de réticulation des formulations à base de FAIR (%PA=1% en masse ; P=150W)

	$(R_p)^A_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	$(R_p)^D_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π^A_∞ (%)	π^D_∞ (%)
FAIR-DEF	0,8	0,4	67	67
FAIR-DEM	0* 0,7**	0,5	0* 89**	60

* conversion à 810 cm⁻¹ du maléate

** conversion à 775 cm⁻¹ du fumarate

En ajoutant des monomères tels que le DEF ou le DEM au FAIR, le milieu devient plus fluide et le phénomène de vitrification apparaît plus tard. On atteint alors des conversions finales plus élevées, allant jusqu'à 67% pour les éthers d'allyle et 89% pour la fonction réactive de type fumarate.

Pour le système FAIR-DEF, on observe que les insaturations de type accepteur disparaissent deux fois plus vite que les éthers d'allyle. L'ajout de fumarate de diéthyle a donc permis non seulement de ralentir le phénomène de vitrification et ainsi d'obtenir des conversions plus élevées mais également de pallier la disparition plus rapide des fonctions de type fumarate.

Pour le système FAIR-DEM, on observe les mêmes vitesses de disparition pour l'éther d'allyle et le fumarate. En revanche, aucune conversion n'est observée pour le maléate de diéthyle. Ce qui confirme que le maléate de diéthyle n'homopolymérise pas et qu'il est moins réactif en copolymérisation de type donneur/accepteur que le fumarate. Ce résultat a été montré dans le chapitre 2.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons réalisé les mêmes suivis en remplaçant le FAIR par la molécule mixte possédant une insaturation de type maléate : le MAIR. Les compositions des trois formulations étudiées sont décrites dans le Tableau 62.

Tableau 62 : Compositions des formulations à base de MAIR

	Fraction molaire en MAIR	Fraction molaire en DEF	Fraction molaire en DEM	Pourcentage massique en TPO (% en masse)
MAIR	1			1
MAIR-DEF	0,5	0,5		1
MAIR-DEM	0,5		0,5	1

Les grandeurs caractéristiques des suivis cinétiques de ces formulations sont présentées dans le Tableau 63.

Tableau 63 : Grandeurs caractéristiques pour le suivi de réticulation des formulations à base de MAIR (%PA=1% en masse ; P=150W)

	$(R_p)_0^A$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	$(R_p)_0^D$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π_∞^A (%)	π_∞^D (%)
MAIR	0,3	0,3	62	62
MAIR-DEF	0* 0,2**	0,1	0* 62**	23
MAIR-DEM	0,3	0,4	24	46

* conversion à 810 cm⁻¹ du maléate

** conversion à 775 cm⁻¹ du fumarate

Le MAIR est moins réactif que le FAIR en copolymérisation réticulante de type donneur/accepteur. En effet, les vitesses initiales de disparition des insaturations sont environ dix fois moins importantes pour le MAIR que pour le FAIR. De plus, pour le MAIR, on observe une disparition simultanée des deux insaturations. Contrairement aux insaturations de type fumarate, les insaturations de type maléate n'homopolymérisent pas.

On confirme ce résultat en ajoutant du DEM au MAIR en proportion 1:1. La disparition des insaturations de type maléate se produit moins rapidement que les éthers d'allyle. Par ailleurs, la conversion finale π_∞^A est égale à la moitié de la conversion finale en éther d'allyle π_∞^D .

L'ajout de DEF au MAIR en proportion 1:1 confirme la meilleure réactivité des insaturations de type fumarate ainsi que leur possible homopolymérisation. En effet, lors de cette copolymérisation, seules les insaturations de type fumarate et l'éther d'allyle sont consommés. De plus, on observe la compétition entre la copolymérisation du DEF et de l'éther d'allyle et son homopolymérisation ($\pi_\infty^A > \pi_\infty^D$).

Nous avons donc montré la possibilité d'obtenir des réseaux par réticulation de molécules mixtes possédant à la fois une insaturation de type accepteur et une fonction éther d'allyle. La réactivité en copolymérisation radicalaire de type donneur/accepteur de telles molécules dépend de différents paramètres :

- ✓ La viscosité du FAIR induit des vitesses initiales de polymérisation intéressantes mais la vitrification rapide du milieu induit des conversions finales faibles. En ajoutant des diluants réactifs tels que le fumarate de diéthyle, on tend à obtenir des conversions plus élevées.
- ✓ La nature de l'insaturation de type accepteur joue également un rôle sur la réactivité de ces systèmes. En effet, nous avons montré la meilleure réactivité des fonctions de type fumarate par rapport aux fonctions réactives de type maléate. De plus, la possible homopolymérisation des fumarates induit des densités de réticulation moins élevées et donc une vitrification du milieu moins prématurée.

Ces molécules difonctionnelles donnent donc la possibilité d'obtenir des matériaux par formation de réseaux tridimensionnels. La caractérisation de ces matériaux sera étudiée dans la partie suivante. Une autre molécule polyfonctionnelle issue de monosaccharide a été synthétisée et étudiée : une molécule tétraallylée, le tétraallyl-D-xylopyranoside (TAX).

2.2.3 Etude du TAX en spectroscopie UV/visible

Pour ce suivi, le TAX est réticulé sous rayonnement visible en copolymérisation de type donneur/accepteur avec quatre équivalents de fumarate de diéthyle et en présence de 1% en masse de TPO. La formulation a été irradiée dans les mêmes conditions que pour l'étude de la réticulation des monomères mixtes.

La disparition du photo-amorceur a été suivie en spectroscopie UV/visible. La superposition des spectres UV/visible en fonction du temps d'irradiation est représentée Figure 59.

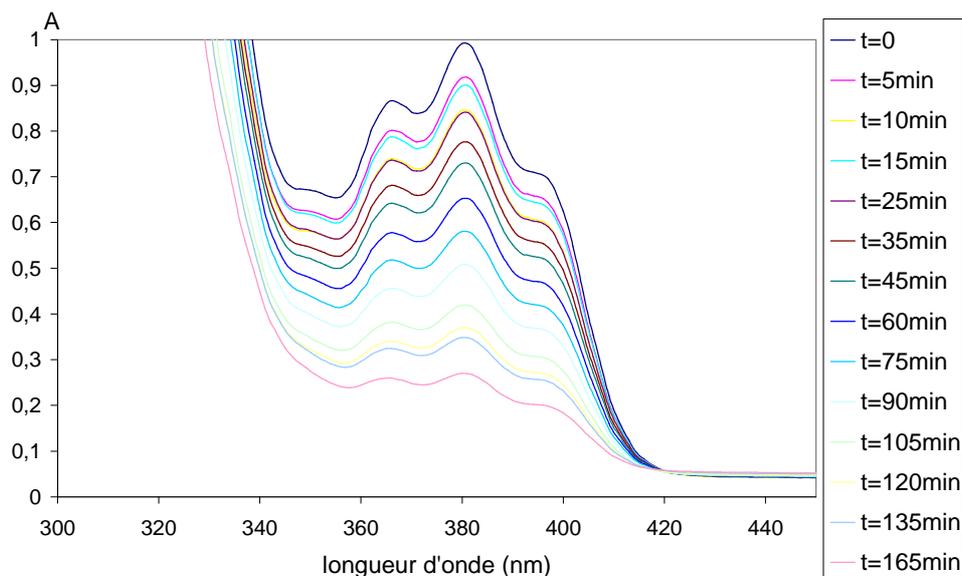


Figure 59 Suivi de la disparition du photo-amorceur en fonction du temps d'irradiation pour la formulation TAX-DEF(4 éq.)-TPO 1% en masse

Les courbes représentant les variations des grandeurs $-\ln(\alpha)$ et $1-\alpha$ ont été tracées en fonction du temps d'irradiation pour déterminer l'ordre de la réaction et le temps de demi-vie de l'amorceur (Figure 60).

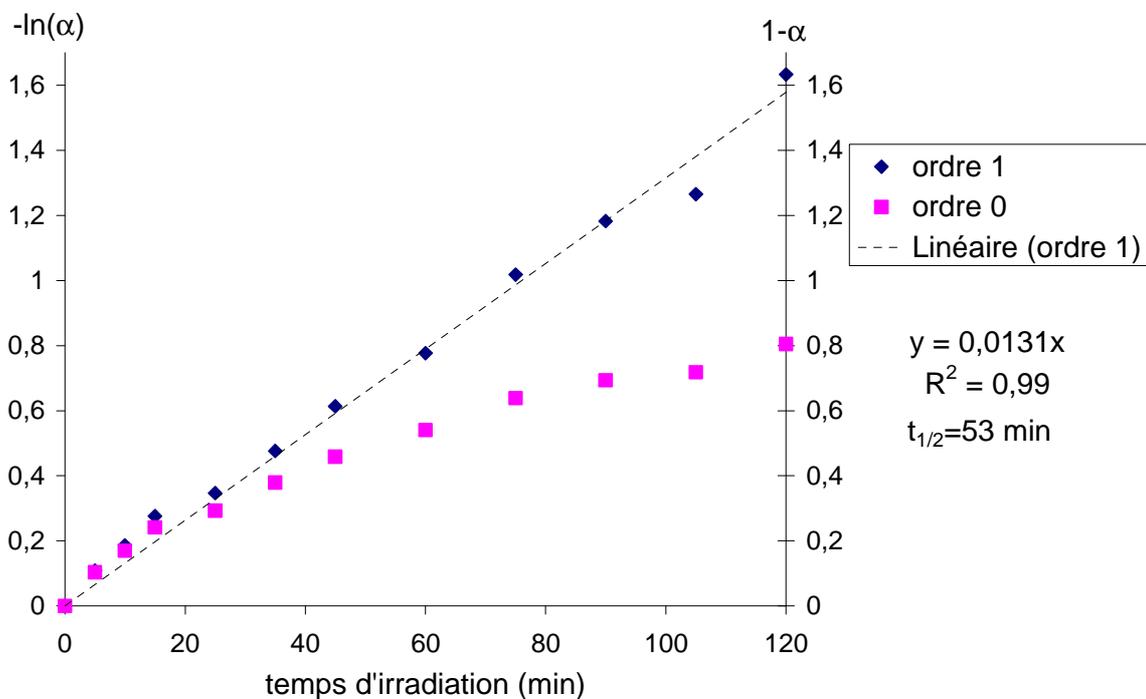


Figure 60 : Détermination de l'ordre de la cinétique de photolyse pour la formulation TAX-DEF(4 éq.)-TPO 1% en masse $-\ln(\alpha)$ et $1-\alpha$ en fonction du temps d'irradiation.

La cinétique de photolyse de l'amorceur est d'ordre 1 et le temps de demi-vie $t_{1/2}=53$ min. Comme pour la formulation FAIR-TPO 1% en masse, L'ordre 1 de la réaction montre que dans ces conditions, l'intensité absorbée est proportionnelle à la concentration en photo-amorceur et que la réticulation peut se faire en profondeur dans la formulation sans gradient important. Le temps de demi-vie de l'amorceur pour cette formulation est inférieur à celui pour le FAIR TPO 1% en masse. On peut expliquer ce phénomène par le fait que le TAX masque moins la bande d'absorbance du photo-amorceur que le FAIR. Par conséquent, la photolyse s'effectue dans de meilleures conditions.

Après avoir étudié la cinétique de photolyse de l'amorceur, nous nous sommes intéressés à la réactivité de ce monomère en copolymérisation de type donneur/accepteur.

2.2.4 Réactivité du TAX

La copolymérisation réticulante du TAX en présence de quatre équivalents de fumarate de diéthyle (Schéma 73) a été suivie par spectroscopie infrarouge. La superposition des spectres infrarouge en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la Figure 61.

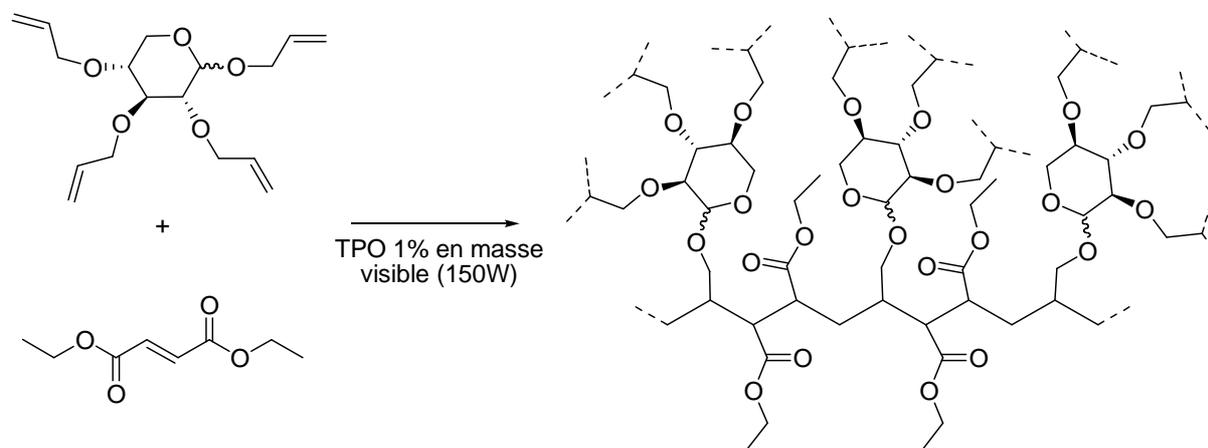


Schéma 73 : Réticulation du TAX

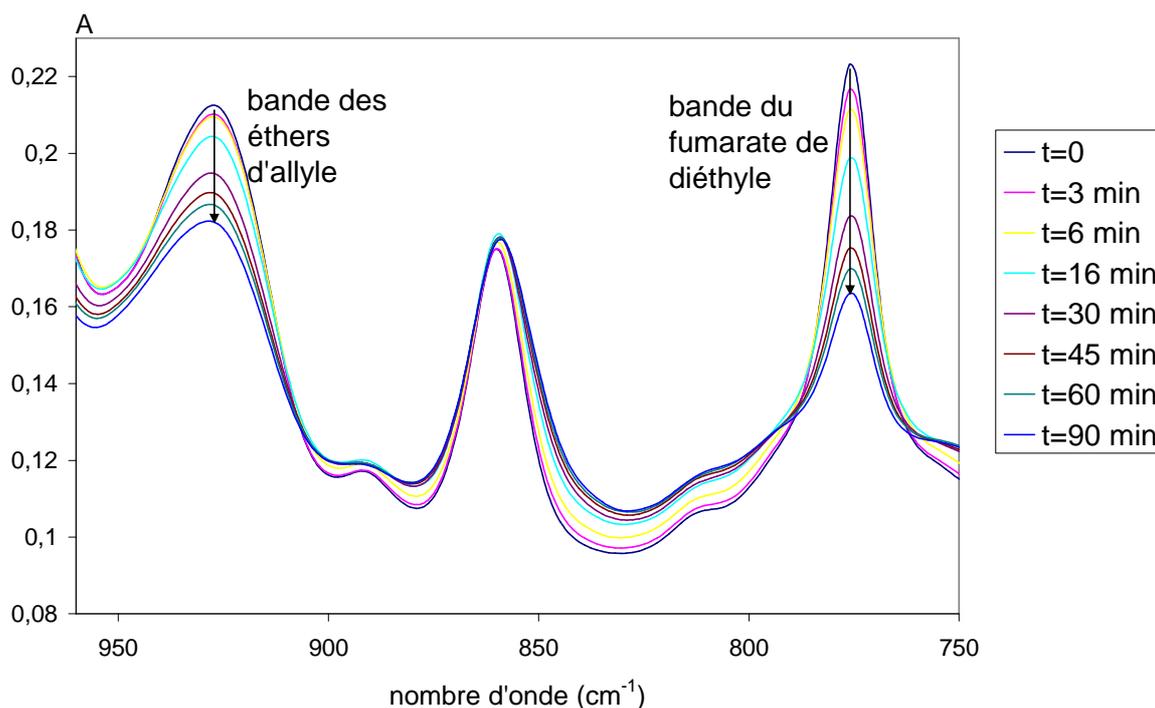


Figure 61 : Suivi cinétique par infrarouge de la réticulation de la formulation TAX-DEF (4 éq.) TPO 1% en masse

Nous observons la disparition des bandes caractéristiques des éthers d'allyle à 930 cm^{-1} et de l'insaturation du DEF à 775 cm^{-1} . Ces suivis cinétiques ont été réalisés pour trois formulations différentes :

- Un équivalent de TAX avec quatre équivalents de DEF (TAX-DEF4)
- Un équivalent de TAX avec six équivalents de DEF (TAX-DEF6)
- Un équivalent de TAX avec quatre équivalents de DEM (TAX-DEM4)

Les formulations ont à chaque fois été irradiées en présence de 1% en masse de TPO. Les grandeurs caractéristiques extraites de ces suivis sont présentées Tableau 64.

Tableau 64 : Grandeurs caractéristiques pour le suivi de réticulation des formulations à base de TAX (%PA=1% en masse ; P=150W)

	$(R_p)^A_0$ ($\text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$(R_p)^D_0$ ($\text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	π^A_∞ (%)	π^D_∞ (%)
TAX-DEF4	1,0	0,6	65	40
TAX-DEF6	1,1	0,5	76	43
TAX-DEM4	0,4	0,4	20	20

Le TAX réticule en présence de quatre équivalents de DEF par copolymérisation de type donneur/accepteur. On atteint des conversions pour les éthers d'allyle de 40%. La conversion des insaturations du fumarate de diéthyle est plus importante (65%) en raison de sa possible homopolymérisation. Toutefois ces conversions restent faibles en raison d'une vitrification rapide du milieu.

L'ajout de DEF (six équivalents) permet à la fois de diminuer la viscosité du milieu et de repousser le phénomène de vitrification à de plus fortes conversions. Pour la formulation TAX-DEF6, la conversion en éther d'allyle augmente peu. Néanmoins, l'homopolymérisation du DEF dans ce cas permet d'obtenir des réseaux avec des densités de réticulation moins élevées ainsi que des chaînes linéaires issues du monomère accepteur.

L'absence d'homopolymérisation du maléate de diéthyle conduit à une copolymérisation alternée et donc à la formation d'un réseau fortement réticulé expliquant les faibles conversions finales obtenues (20%). La vitrification du milieu a lieu très rapidement pour ce système.

2.3 Bilan sur la réactivité des monomères polyfonctionnels

Deux types de monomères polyfonctionnels issus de monosaccharides ont été synthétisés et étudiés en terme de réactivité. Des monomères possédant à la fois une insaturation à caractère donneur d'électron et une insaturation à caractère accepteur ont montré leur possible réticulation seuls ou en présence de diluants réactifs tels que le fumarate ou le maléate de diéthyle. La réticulation d'un pentoside tétraallylé a également pu être réalisée en présence de quatre ou six équivalents de monomère de type accepteur.

Des similitudes sur la réactivité de ces monomères ont été observées. La nature du monomère accepteur joue un rôle important sur la réactivité de tels systèmes ainsi que sur les réseaux finaux. Les insaturations de type fumarate sont plus réactives que leurs analogues de type maléate. De plus, la possible homopolymérisation des fumarates conduit à des densités de réticulation moins élevées et donc à un retard de la vitrification du milieu. On obtient alors des conversions plus élevées pour ce type de système.

L'utilisation de molécules polyfonctionnelles de petite taille conduit à des réseaux avec de fortes densités de réticulations. Il est donc difficile d'obtenir des conversions finales élevées pour de tels systèmes, la vitrification du milieu ne permettant plus aux radicaux de se propager. L'ajout de diluants réactifs tels que le fumarate de diéthyle permet de réduire le phénomène de vitrification prématuré. L'utilisation de molécules de plus grosse taille telles que des oligosaccharides fonctionnalisés permettrait également de réduire le phénomène de vitrification prématurée et d'obtenir des matériaux possédant des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques intéressantes.

La formation de réseaux à partir de ces monomères polyfonctionnels issus de monosaccharide a permis l'obtention de matériaux organiques. La caractérisation de ces matériaux a été réalisée et ces résultats sont présentés dans la partie suivante.

3 Caractérisation de réseaux

La réticulation en copolymérisation de type donneur/accepteur photo-amorcée du FAIR et du TAX a permis d'obtenir des matériaux. Les formulations ont été introduites sur une lame de microscope possédant une cavité sphérique et recouverte d'une lamelle couvre-objet. Les échantillons ont été irradiés à l'aide d'un projecteur visible d'une puissance de 150W à l'intérieur d'une enceinte Linkam LTS 350 muni d'un système de refroidissement. Ce système permet de maintenir la température du milieu à 30°C est sous atmosphère inerte (N_2) (Figure 62).

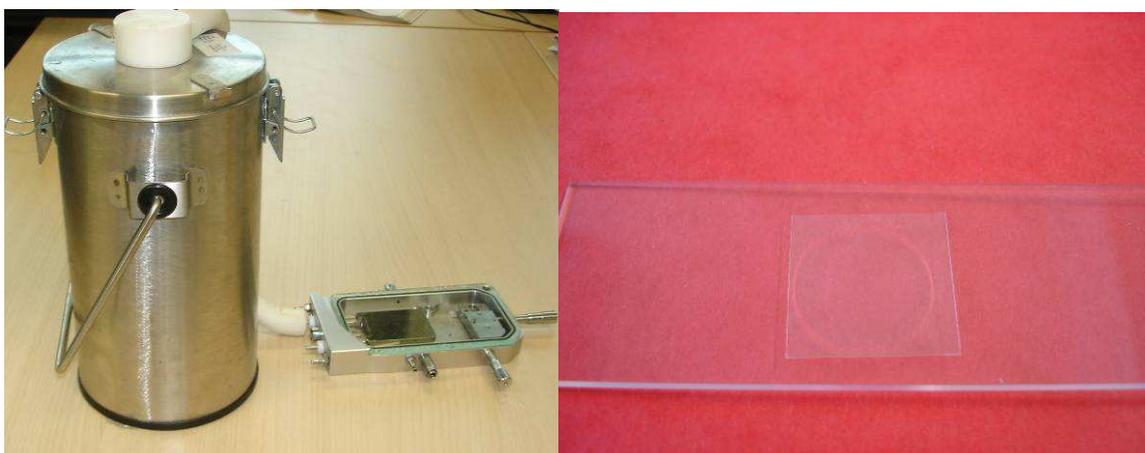


Figure 62 : Montage de la Linkam avec le groupe de froid (à gauche) et plaques de verres servant de support pour les irradiations (à droite)

En irradiant les formulations à base de FAIR ou de TAX en présence de 1% en masse de TPO à différents temps, nous obtenons des matériaux organiques comme le montre la Figure 63.

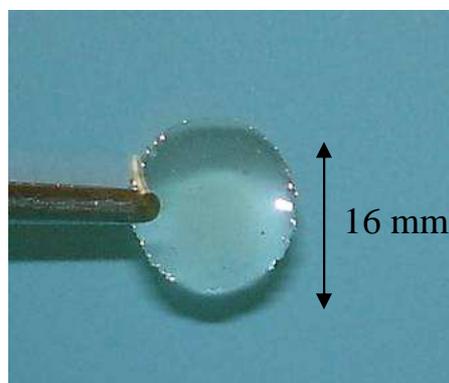


Figure 63 : Matériau obtenu par réticulation de la formulation TAX-DEF (4 éq.) TPO 1% en masse

3.1 Matériaux obtenus par réticulation du FAIR

Des matériaux ont été obtenus par réticulation du FAIR dans les conditions décrites précédemment. La formulation a été irradiée pendant des temps compris entre 30 et 180 min. Les conversions des matériaux ont été déterminées par spectroscopie infrarouge⁶⁸ (Figure 64), en utilisant l'Équation 22.

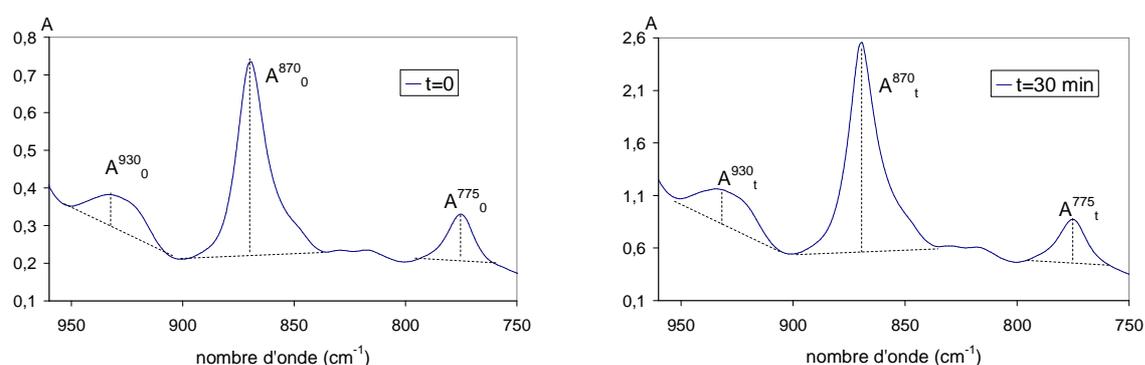


Figure 64 : Spectre infrarouge (KBr) de la formulation initiale et irradiée pendant 30 min FAIR TPO 1% en masse

Équation 22

$$\pi_t^{775} = 1 - \frac{A_t^{775} / A_t^{870}}{A_0^{775} / A_0^{870}} \quad \pi_t^{930} = 1 - \frac{A_t^{930} / A_t^{870}}{A_0^{930} / A_0^{870}}$$

Avec π_t^{775} la conversion en fumarate au temps t

π_t^{930} la conversion en éther d'allyle au temps t

A_t^{775} l'absorbance à 775 cm⁻¹ au temps t

A^{775}_0 l'absorbance initiale à 775 cm^{-1}

A^{930}_t l'absorbance à 930 cm^{-1} au temps t

A^{930}_0 l'absorbance initiale à 930 cm^{-1}

A^{870}_t l'absorbance à 870 cm^{-1} au temps t (bande de référence)

A^{830}_0 l'absorbance initiale à 775 cm^{-1} (bande de référence)

Pour cette partie, nous avons également défini la conversion totale en fonctions réactives π^{tot}_t (Équation 23).

Équation 23

$$\pi^{tot}_t = \frac{\pi_t^{775} + \pi_t^{930}}{2}$$

La Figure 65 représente la conversion en éther d'allyle et en fumarate ainsi que la conversion totale en fonctions réactives en fonction du temps d'irradiation.

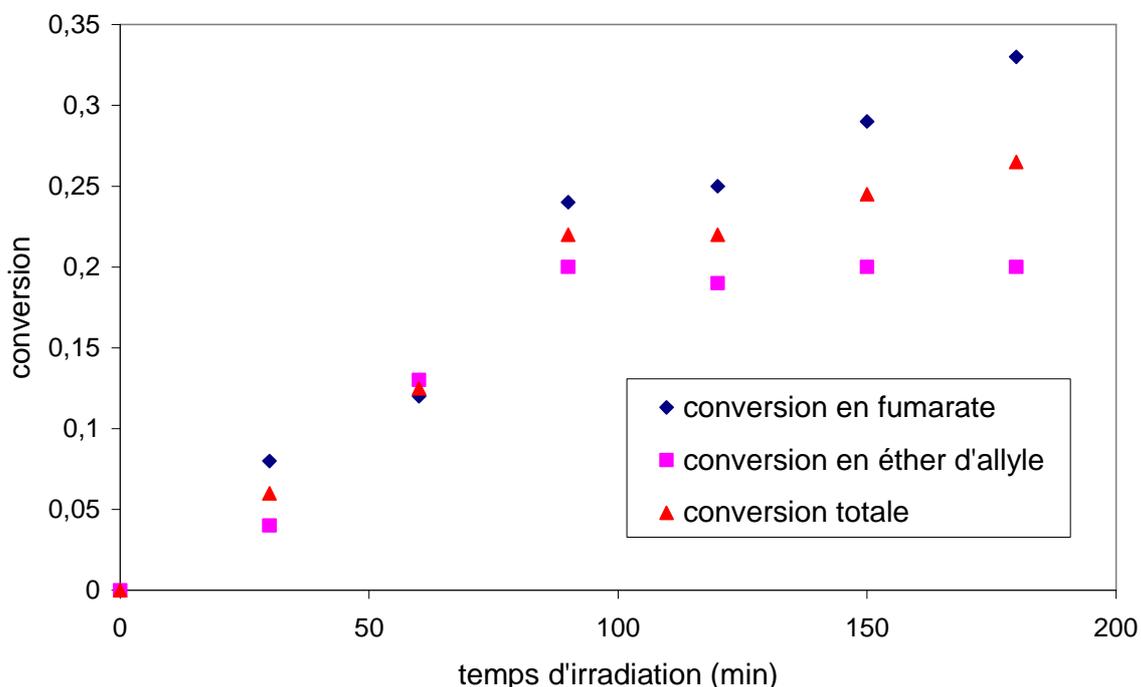


Figure 65 : Conversion en éther d'allyle, en fumarate et conversion totale pour la formulation FAIR-TPO 1% en masse en fonction du temps d'irradiation

La conversion augmente avec le temps d'irradiation comme attendu, néanmoins les taux de conversion restent faibles (inférieurs à 30%). Au cours de l'irradiation, la formulation

devient de plus en plus visqueuse (de 30 à 60 min) jusqu'à obtenir des matériaux solides (temps d'irradiations supérieurs à 90 min). Des analyses thermiques ont été réalisées sur ces matériaux en MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry ; analyse thermique différentielle modulée). La rampe de température appliquée était de $1,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de -70°C à 200°C . La modulation appliquée était de $0,5^{\circ}\text{C}$ pour une période de 90s. Le fait d'appliquer une modulation à la rampe de température permet d'amplifier le signal et ainsi de mieux appréhender les transitions telles que la température de transition vitreuse.¹⁰¹ La Figure 66 présente les courbes d'évolution de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température obtenues par MDSC pour chacun des matériaux.

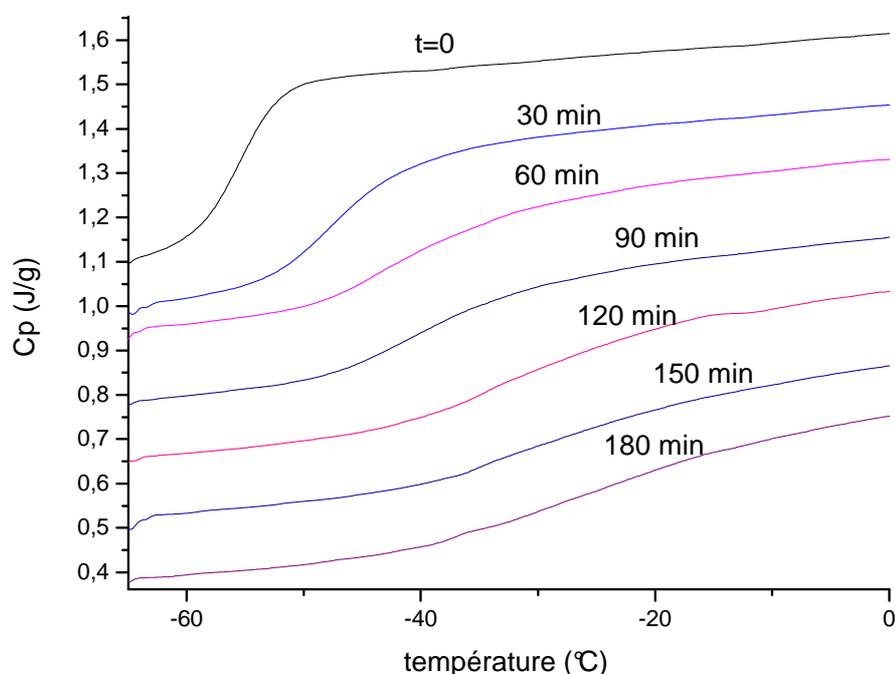


Figure 66 : Capacités calorifiques à pression constante en fonction de la température pour les matériaux issus de la formulation FAIR-TPO 1% en masse

A basse température, on observe une transition identifiée comme étant la transition vitreuse.¹⁰² A $t=0$, la transition vitreuse (T_g) située à environ -55°C est étroite ($\Delta T=10^{\circ}\text{C}$). La température de transition vitreuse augmente en fonction du temps d'irradiation et la transition s'élargit, traduisant une plus importante hétérogénéité du milieu. Afin de déterminer précisément la T_g , nous avons tracé la dérivée de C_p par rapport à la température (dC_p/dT) en fonction de la température (Figure 67). Nous avons estimé que le maximum de ces courbes correspondait à la valeur de la T_g .

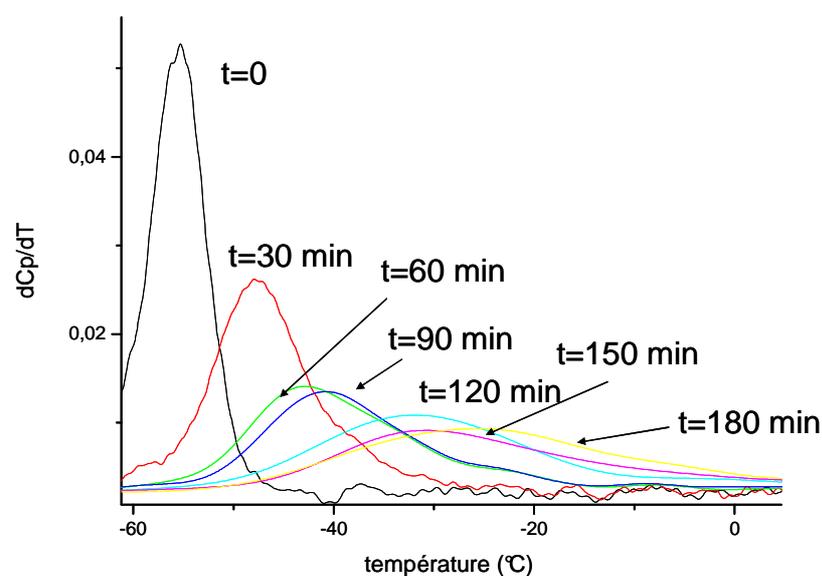


Figure 67 : dC_p/dT en fonction de la température pour la formulation FAIR-TPO 1% en masse pour les différents temps d'irradiation

Par cette méthode, nous avons pu déterminer les températures de transition vitreuses. Les T_g en fonction du temps d'irradiation (Figure 68) et en fonction de la conversion totale des insaturations (Figure 69) ont été tracées.

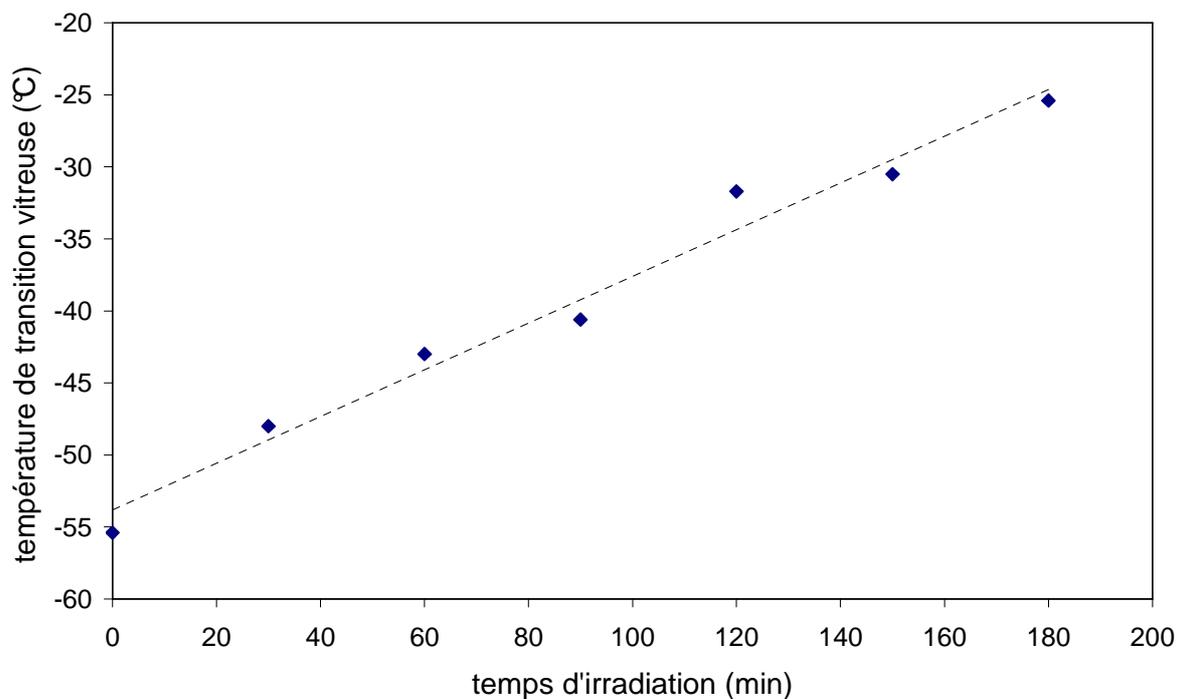


Figure 68 : T_g en fonction du temps d'irradiation pour la formulation FAIR-TPO 1% en masse

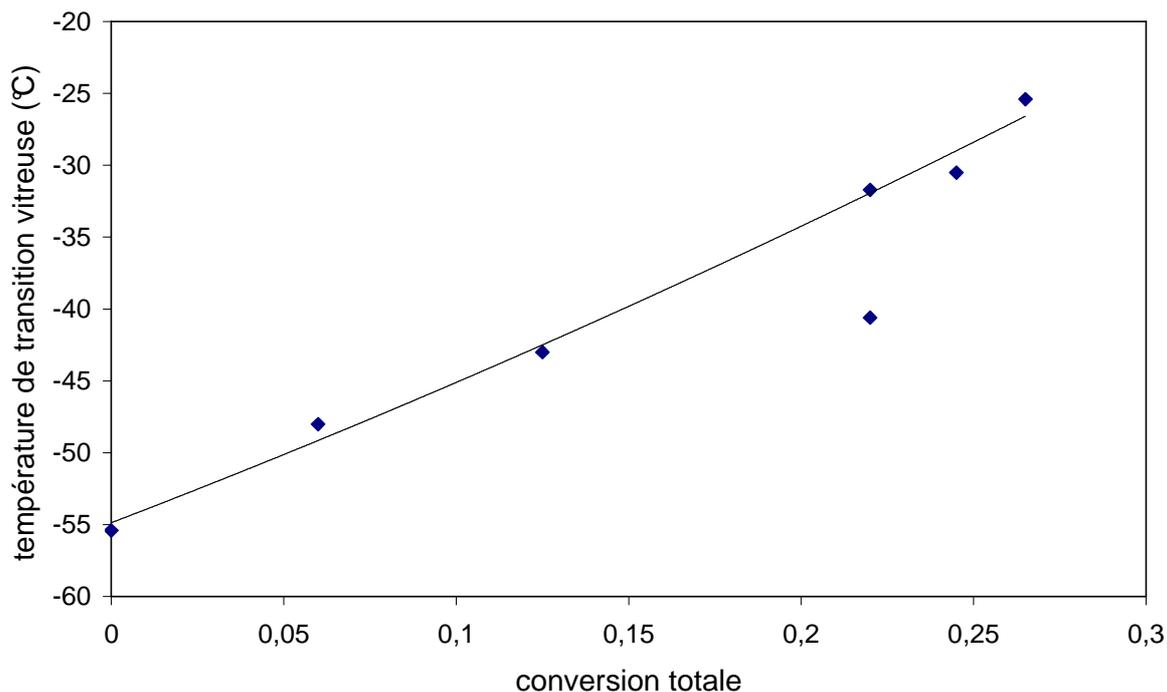


Figure 69 : T_g en fonction de la conversion totale en fonctions réactives pour la formulation FAIR-TPO 1% en masse

La température de transition vitreuse augmente rapidement avec la conversion. Pour 5% de conversion totale, la T_g est d'environ -50°C et à 25% de conversion totale, cette température est d'environ -25°C . En extrapolant à des plus hautes conversions, on pourrait obtenir des T_g plus élevées permettant à nos matériaux d'avoir des propriétés intéressantes en terme de tenue. Le FAIR est une molécule polyfonctionnelle nous servant de modèle pour envisager le design de molécules plus élaborées permettant d'obtenir des conversions plus élevées et donc des matériaux pouvant avoir des propriétés ajustables.

Afin de comparer les propriétés de ces matériaux avec des matériaux de type polyuréthane, nous avons présenté dans le Tableau 65 les caractéristiques de ces derniers que l'on peut trouver dans la littérature.^{103,104,105}

Tableau 65 : caractéristiques de polyuréthanes

polyuréthanes	\overline{M}_w (g.mol ⁻¹)	T _g (°C)
P(3HB- <i>co</i> -4HB)/PEG*	50000 < \overline{M}_w < 120000	-32 < T _g < 5
DMPA/PEG/IPDI**	12000 < \overline{M}_w < 28000	-55 < T _g < -50
But-diol/TDI***	1200	-30

* Polyuréthane poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate)/polyéthylène glycol diisocyanate

** Polyuréthane acide diméthyl-propionique/ polyéthylène glycol/ isophorone diisocyanate

*** Polyuréthane butanediol/toluènediisocyanate

Les valeurs des températures de transition vitreuse de nos matériaux sont comparables à celles trouvées dans la littérature pour certains polyuréthanes. Ces résultats sont encourageants dans le fait qu'ils montrent la possibilité d'obtenir de tels matériaux. En utilisant par exemple des oligosaccharides polyfonctionnalisés dont la structure pourrait s'avérer plus souple, on pourrait réduire le phénomène de vitrification prématuré. On obtiendrait alors des conversions plus élevées et par conséquent des matériaux avec des tenues permettant d'envisager des applications.

Nous avons effectué la même étude sur la molécule tétraallylée (le TAX).

3.2 Matériaux obtenus par réticulation du TAX

Des matériaux ont été obtenus par réticulation de la formulation TAX-DEF4-TPO 1% en masse dans les mêmes conditions que pour le FAIR. La formulation a été irradiée pendant des temps compris entre 60 et 180 min.

Les taux de conversion pour les matériaux obtenus ont été déterminés comme précédemment par spectroscopie infrarouge. Les courbes de conversion en fonction du temps d'irradiation pour le DEF, les éthers d'allyle et les fonctions réactives totales sont représentées sur la Figure 70.

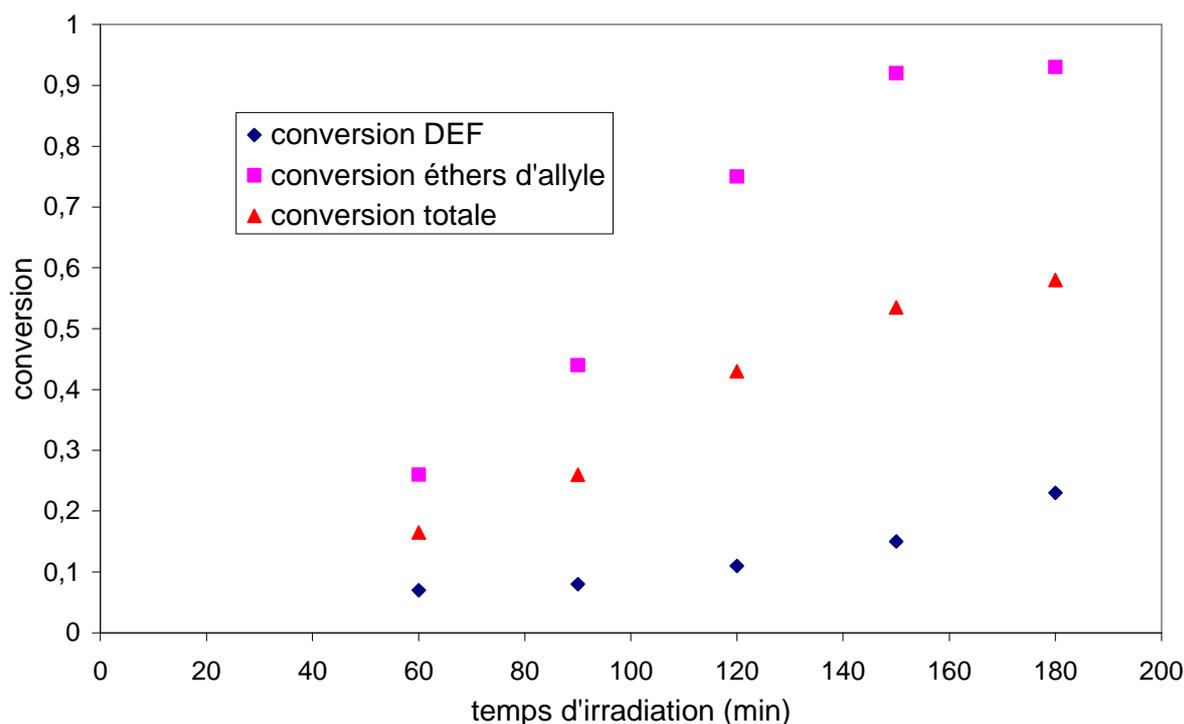


Figure 70 : Conversion en éther d'allyle, en DEF et conversion totale pour la formulation TAX-DEF4-TPO 1% en masse en fonction du temps d'irradiation

Lors de ces copolymérisations réticulantes, le fumarate de diéthyle disparaît rapidement et on observe pour ce dernier des conversions supérieures à 90% après 150 minutes d'irradiation. Les éthers d'allyle du TAX disparaissent beaucoup moins rapidement et les conversions de ces derniers n'atteignent que 20% après 180 minutes d'irradiation. Au vu de ces résultats, le TAX peut être décrit comme étant un agent réticulant lors de l'homopolymérisation du DEF. On forme essentiellement des segments linéaires qui tendent à réticuler avec l'insertion de comonomères polyfonctionnels.

Comme pour la réticulation du TAX, nous avons étudié les caractéristiques thermiques des matériaux issus de la formulation TAX-DEF4-TPO 1% en masse par MDSC en utilisant les mêmes conditions expérimentales. Les températures de transition vitreuses ont été déterminées en traçant la dérivée de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température. Un exemple de ce tracé est présenté pour la formulation irradiée pendant 180 min (Figure 71).

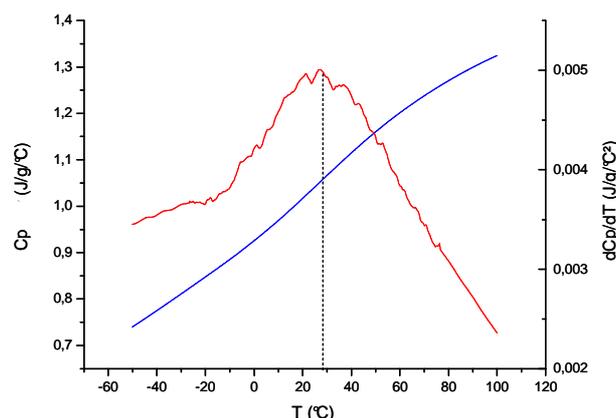


Figure 71 : Evolution des grandeurs calorimétriques C_p et dC_p/dT en fonction de la température pour la formulation TAX-DEF-TPO 1% en masse irradiée 180 min ($1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ de -70°C à 200°C ; modulation $0,5^\circ\text{C}$; période 90s)

Sur la Figure 71, on observe une large transition sur une plage de température d'environ 80°C . Ce résultat s'explique par l'hétérogénéité de la réticulation. A l'échelle microstructurale, le matériau présente des zones plus ou moins réticulées conduisant à un élargissement des transitions. La méthode de la dérivée nous a néanmoins permis de déterminer des valeurs de température de transition vitreuse pour chacun de nos échantillons. La courbe représentant la température de transition vitreuse en fonction du temps d'irradiation est présentée sur la Figure 72.

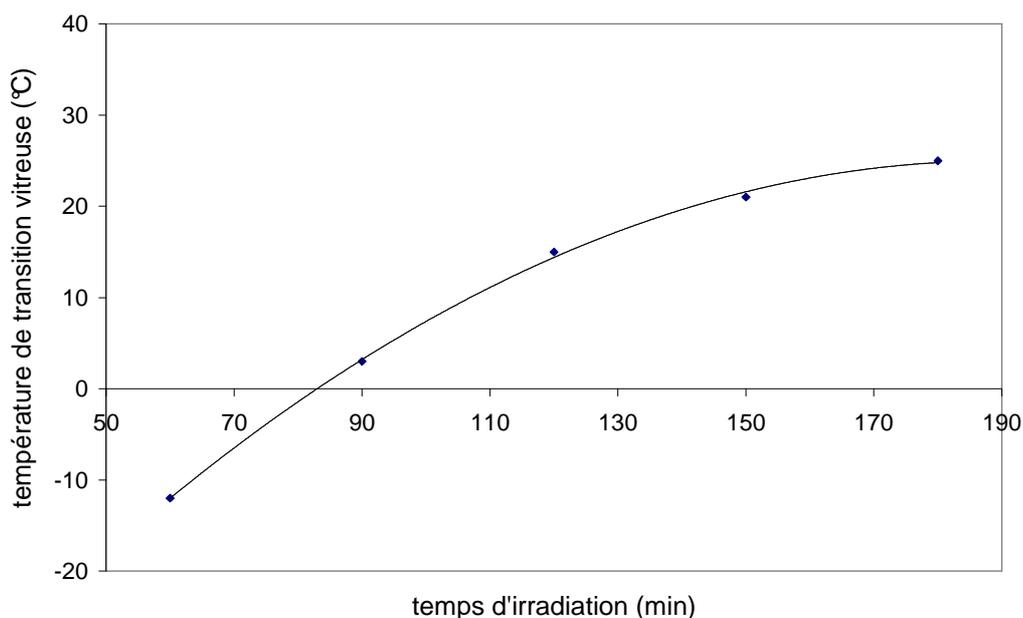


Figure 72 : Evolution de la valeur de la T_g en fonction du temps d'irradiation pour la formulation TAX-DEF4-TPO 1% en masse

La température de transition vitreuse augmente de manière significative avec le temps d'irradiation et donc avec la conversion des deux comonomères. La T_g a été tracée en fonction de la conversion totale en fonctions réactives (Figure 73).

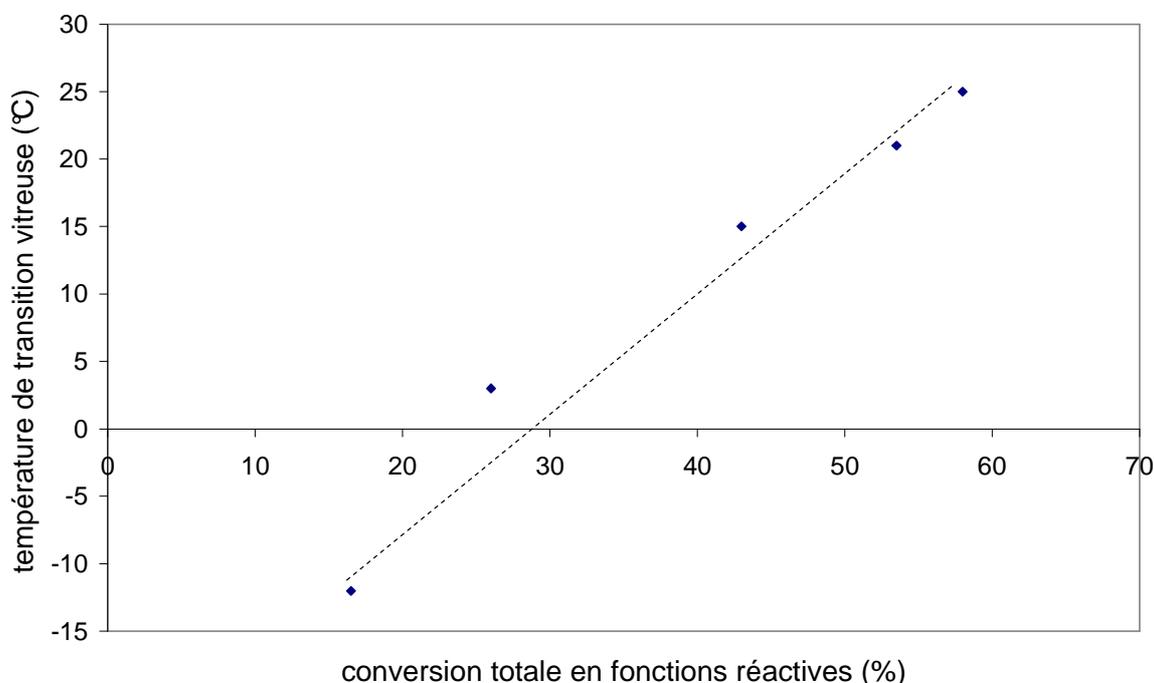


Figure 73 : Evolution de la valeur de la T_g en fonction de la conversion totale en fonctions réactives pour la formulation TAX-DEF4-TPO 1% en masse

Les formulations irradiées pendant 30 min présentent des températures de transition vitreuse faibles (-10°C) qui augmentent avec la conversion. Pour des temps d'irradiation de 180 min, la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante. On obtient alors des matériaux possédant de bonnes tenues.

Des matériaux possédant des températures de transition vitreuse supérieures à la température ambiante ont donc été obtenus par polymérisation réticulante de la formulation TAX-DEF-TPO 1% en masse liées à la formation de points de réticulation par le TAX ainsi qu'à la formation de chaînes linéaires issues de l'homopolymérisation du DEF.

4 Conclusion du chapitre

La polymérisation réticulante photo-amorcée est une voie très utilisée pour obtenir des matériaux organiques. Des revêtements sont notamment obtenus par cette voie, permettant ainsi le remplacement des procédés utilisant des solvants. L'application de cette technique à des monomères issus de ressources renouvelables est de plus en plus convoitée en vue du remplacement des monomères issus de la pétrochimie.

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité d'utiliser des molécules issus de monosaccharides auxquelles nous avons inséré des fonctions réactives de type ester insaturé et éther d'allyle. La polymérisation réticulante a été étudiée temps en terme de réactivité, montrant ainsi la possible réticulation des molécules FAIR et TAX.

Des matériaux ont également été obtenus à partir de ces deux molécules. Les réseaux issus du FAIR ont montré des températures de transition vitreuse faibles en raison de la difficulté à obtenir des matériaux fortement convertis. Des conversions plus importantes permettraient d'avoir des matériaux avec des tenues mécaniques intéressantes. En revanche, les matériaux issus du TAX ont montré de bonnes tenues mécaniques notamment en raison des conversions élevées en monomère accepteur. Dans ces formulations, le TAX joue alors le rôle d'agent réticulant.

L'utilisation de molécules polyvinylés issues de ressources renouvelables semble être une voie intéressante à explorer en perspective de ce travail. En effet, l'étude d'un composé divinylé issu de la pétrochimie a été effectuée en terme de réactivité afin d'envisager l'utilisation de molécules polyvinylés issues de ressources renouvelables : le cyclohexanediméthanol-divinyl-éther (CHVE). Cette étude a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que le FAIR et le TAX (Schéma 74).

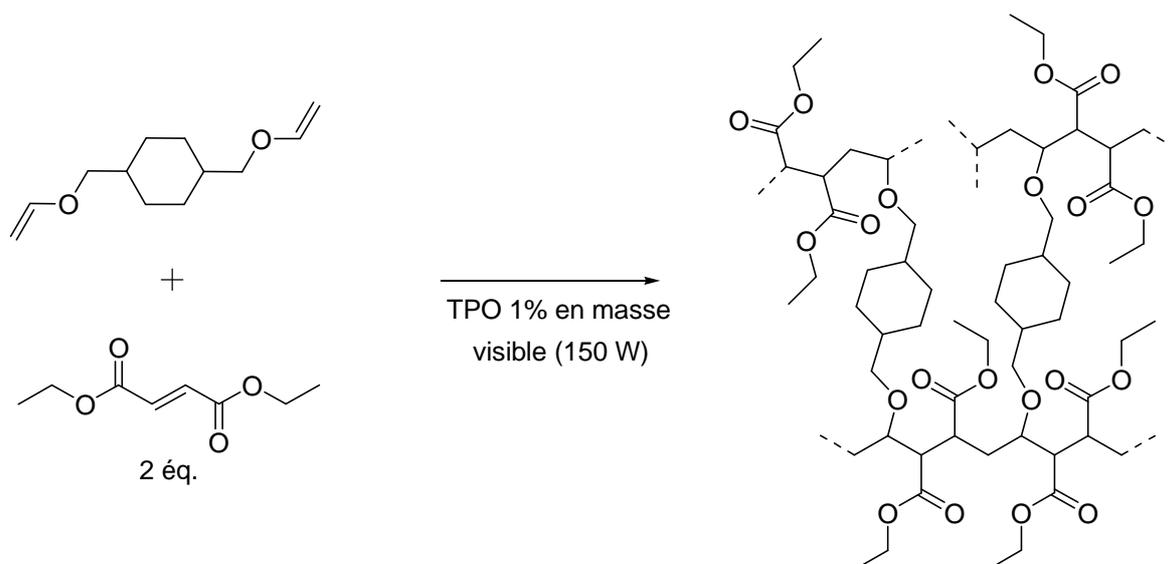


Schéma 74 : Réticulation de CHVE avec le DEF par copolymérisation de type donneur/accepteur

La Figure 74 présente le suivi cinétique par infrarouge de ce système ainsi que les courbes de conversion pour les deux comonomères.

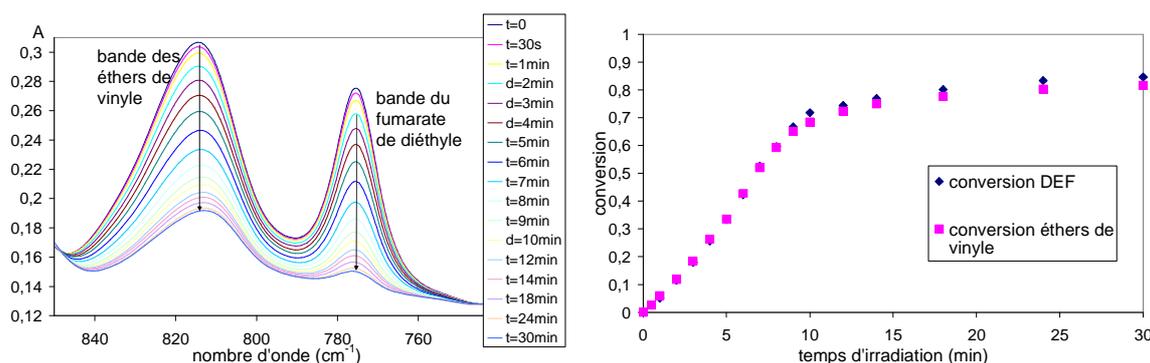


Figure 74 : Suivi cinétique de la réticulation du CHVE avec le DEF en copolymérisation de type donneur/accepteur 1% en masse en PA

Les grandeurs caractéristiques de ce suivi sont résumées Tableau 66.

Tableau 66 : Grandeurs caractéristiques pour la réticulation du CHVE avec le DEF en copolymérisation de type donneur/accepteur 1% en masse en PA

$(R_p)^A_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	$(R_p)^D_0$ (mmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	π^A_∞ (%)	π^D_∞ (%)
5,3	5,3	83	83

Le monomère divinylé CHVE montre une réactivité cinq fois supérieure aux éthers d'allyle en copolymérisation réticulante de type donneur/accepteur avec le fumarate de diéthyle. De plus, les conversions finales sont supérieures à 80%. Comme pour les

monomères monvinylés, les éthers de vinyle et le fumarate de diéthyle disparaissent de manière simultanée confirmant une copolymérisation alternée par homopolymérisation d'un complexe à transfert de charge. Ce premier résultat sur la réticulation d'éther de vinyle montre l'intérêt d'utiliser pour la suite du projet des molécules polyvinyllées issues de monosaccharides.

L'utilisation d'oligosaccharides vinyllés ou allyllés est également envisagée dans un second temps. L'augmentation de la taille du monomère donneur pourra faire évoluer les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des matériaux en vue d'éventuelles applications.

Concernant la nature du monomère accepteur, nous avons utilisé pour ce projet de recherche des molécules possédant un axe de symétrie (DEF et DEM). Dans le cadre d'une collaboration avec une équipe de chimistes organiciens du laboratoire, nous avons commencé l'étude d'un monomère accepteur dissymétrique obtenu à partir de l'acide lévulinique : le 4-oxopent-2-énoate d'éthyle (OPE) (Schéma 75).

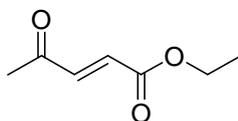


Schéma 75 : 4-oxopent-2-énoate d'éthyle (OPE)

Des premiers essais de copolymérisation ont été réalisés avec cette molécule et ont montré la possibilité de l'utiliser comme monomère accepteur.

Bibliographie chapitre 4

- 30 - Boysen, M. M. K.; Lindhorst, T. K., An unusual side-reaction in the perallylation of a glucoside brought about by sodium hydride. *Journal of Carbohydrate Chemistry* **2000**, 19, (3), 407-412.
- 47 - Decker, C.; Bianchi, C.; Decker, D.; Morel, F., Photoinitiated polymerization of vinyl ether-based systems. *Progress in Organic Coatings* **2001**, 42, (3-4), 253-266.
- 49 - Johansson, M.; Hult, A., Influence of allyl ethers in coating resins. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1991**, 29, (11), 1639-44.
- 68 - Patacz, C.; Defoort, B.; Coqueret, X., Electron-beam initiated polymerization of acrylate compositions 1 : FTIR monitoring of incremental irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2000**, 59, (3), 329-337.
- 75 - Degirmenci, I.; Avci, D.; Aviyente, V.; Van Cauter, K.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M., Density functional theory study of free-radical polymerization of acrylates and methacrylates: structure-reactivity relationship. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2007**, 40, (26), 9590-9602.
- 95 - Fouassier, J.-P.; Editor, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*. 1995; 388 pp., Hanser Munich
- 96 - Pappas, S. P.; Editor, *Radiation Curing: Science and Technology*. 1992; 448 pp., Plenum Press New York
- 97 - Pichavant, L.; Coqueret, X., Optimization of a UV-curable acrylate-based protective coating by experimental design. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 63, (1), 55-62.
- 98- Jonsson, S.; Hasselgren, C.; Ericsson, J. S.; Johansson, M.; Clark, S.; Miller, C.; Hoyle, C. E., Oxygen accelerating effects in copolymerization of donor - acceptor pairs. *RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998* **1998**, 189-206.
- 99 - Kamata, H.; Ohta, K.; Kai, K. Curable polymer compounds for photosensitive compositions with good photosensitivity. 2004-JP74712004106431, 20040525., 2004.
- 100 - Seebach, D.; Hungerbuehler, E.; Naef, R.; Schnurrenberger, P.; Weidmann, B.; Zueger, M., Titanate-mediated transesterifications with functionalized substrates. *Synthesis* **1982**, (2), 138-41.
- 101 - Claudy, P.; Vignon, J. M., Temperature modulated DSC theoretical interpretation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 60, (2), 333-343.
- 102 - Schawe, J. E. K., Principles for the interpretation of modulated temperature DSC measurements. Part 1. Glass transition. *Thermochimica Acta* **1995**, 261, 183-94.
- 103 - Pan, J.; Li, G.; Chen, Z.; Chen, X.; Zhu, W.; Xu, K., Alternative block polyurethanes based on poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol). *Biomaterials* **2009**, 30, (16), 2975-84.

104 - Wen, T.-C.; Wang, Y.-J.; Cheng, T.-T.; Yang, C.-H., The effect of DMPA units on ionic conductivity of PEG-DMPA-IPDI waterborne polyurethane as single-ion electrolytes. *Polymer* **1999**, 40, (14), 3979-3988.

105 - Haseebuddin, S.; Raju, K. V. S. N.; Yaseen, M., Applicability of the WLF equation to polyurethane polyols and film properties of their resins. *Progress in Organic Coatings* **1997**, 30, (1-2), 25-30.

Chapitre 5 : Méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. Dans une première partie, les synthèses organiques des différents monomères allylés et vinylés seront présentées. Dans une seconde partie, nous présenterons les sources d'irradiation utilisées. Enfin, nous décrirons les méthodes d'analyse.

1 Synthèse des monomères

1.1 Allyl-hexyl-éther (AHE)

La synthèse de l'allyl-hexyl-éther (AHE) est réalisée à partir de l'hexanol par étherification de Williamson (Schéma 76).

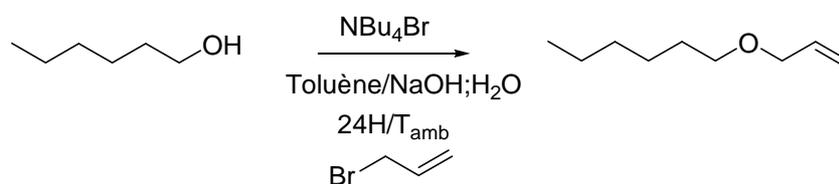


Schéma 76 : Synthèse de l'allyl-hexyl-éther (AHE)

Dans un réacteur de 250 mL muni d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique, 0,33 g de bromure de tétrabutyl ammonium (1 mmol ; 0,01 éq.), 47 mL de toluène, 13 mL de soude en solution à 50% en masse et 10 g d'hexanol (0,1 mol ; 1 éq. ; 12,2 mL) sont mélangés. On ajoute goutte à goutte 9,5 mL de bromure d'allyle (1,1 éq. ; 0,11 mol). La réaction a lieu à température ambiante sous agitation soutenue et est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) avec comme éluant un mélange essence G-acétate d'éthyle 9:1 ($R_{f_{\text{hexOH}}} = 0,35$; $R_{f_{\text{AHE}}} = 0,85$). Après 24 heures, on sépare les deux phases par extraction. La phase organique est lavée quatre fois par 30 mL d'eau, puis séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée.

Le produit est isolé par chromatographie flash sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange essence G-acétate d'éthyle 9:1 ($R_{f_{\text{hexOH}}} = 0,35$; $R_{f_{\text{AHE}}} = 0,85$)

$$m_{\text{hexOH}} = 10 \text{ g } (M_{\text{hexOH}}=102,01 \text{ g/mol.})$$

$$m_{\text{AHE}} = 6,442 \text{ g } (M_{\text{AHE}}=142,14 \text{ g/mol.})$$

Rendement : R=46 %

RMN ^1H : (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0,82 (t, $J=7\text{Hz}$; 3H ; $-\text{CH}_3$) ; 1,22 (m ; 6H ; $-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 1,51 (dq, $J=6,7$ et $7,3$ Hz, 2H , $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 3,35 (t, $J=6,6$ Hz ; 2H ; $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 3,89 (dt, $J=5,7$ et $1,3\text{Hz}$; 2H ; $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 5,09 (dq, $J=10$ et 1 Hz ; 1H ; $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{cis}}$) ; 5,23 (dq, $J=17$ et 2 Hz ; 1H $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{trans}}$) ; 5,83 (ddt, $J=17$; 10 et $5,5\text{Hz}$; 1H $\text{CH}=\text{CH}_2$).

RMN ^{13}C : (250 MHz ; CDCl_3): δ (ppm) 14,1 ($-\text{CH}_3$) ; 22,7 (CH_3-CH_2-) ; 26,0 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 29,8 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 31,8 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) ; 70,6 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 71,9 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 116,7 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 135,2 ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

IR-TF : (NaCl), 3085 ; 2850 ; 1650 ; 1470 ; 1380 ; 1105 ; 995 ; 920 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 165,12 ($M_{\text{AHE}}+\text{Na}$)
expérimentale : 165,2

Micro-analyse : $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ calculée C : 76,1 % ; H : 12,7 %
expérimentale C : 75,8 % ; H : 12,2 %

1.2 Allyl-isopropylidène-glycérol (AIG)

La synthèse de l'allyl-isopropylidène glycérol (AIG) est réalisée à partir du 1,2-isopropylidène glycérol ou solkétal par étherification de Williamson (Schéma 77).

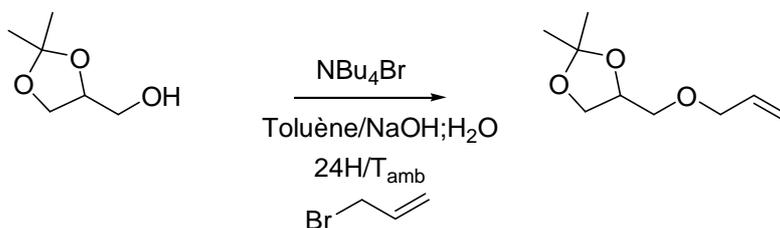


Schéma 77 : Synthèse de l'allyl-isopropylidène-glycérol (AIG)

Dans un réacteur de 250 mL muni d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique, 0,28 g de bromure de tétrabutyl ammonium (0,8 mmol ; 0,01 éq.), 40 mL de toluène, 11 mL de soude en solution à 50% en masse et 10,6 g d'hexanol (85 mmol ; 1 éq.) sont mélangés. On ajoute goutte à goutte 8,1 mL de bromure d'allyle (1,1 éq. ; 94 mmol). La réaction a lieu à température ambiante sous agitation soutenue et est suivie par CCM avec comme éluant un

mélange essence G-acétate d'éthyle 1:1 ($R_{f_{sol}} = 0,16$; $R_{f_{AIG}} = 0,8$). Après 24 heures, on sépare les deux phases par extraction. La phase organique est lavée quatre fois par 15 mL d'eau. Puis elle est ensuite sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée.

Le produit est isolé par chromatographie flash sur gel de silice avec comme éluant un mélange essence G-acétate d'éthyle 1:1 ($R_{f_{sol}} = 0,16$; $R_{f_{AIG}} = 0,8$).

$$m_{sol} = 10 \text{ g (} M_{sol} = 132,08 \text{ g/mol.)}$$

$$m_{AIG} = 13,3 \text{ g (} M_{AIG} = 172,11 \text{ g/mol.)}$$

Rendement : R=90 %

RMN 1H : (250 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 1,37 et 1,40 (2s ; 6H ; 2- CH_3) ; 3,49 (dd, J = 1,3 Hz, 10 Hz ; 2H ; $-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$) ; 3,70 (m ; 1H ; $(CH_3)_2-O-CHH-$) ; 4,10 (m ; 3H ; $(CH_3)_2-O-CHH- + -O-CH_2-CH=CH_2$) ; 4,32 (dd, J = 1,2 Hz, 6 Hz, 1H ; $(CH_3)_2-O-CH-$) ; 5,21 (dd, J = 10 Hz, 1,2 Hz ; 1H ; $CH=CH_{2cis}$) ; 5,30 (dd, J = 17 Hz, 1,5 Hz, 1H ; $CH=CH_{2trans}$) ; 5,91 (m ; 1H ; $CH=CH_2$).

RMN ^{13}C : (250 MHz ; $CDCl_3$): δ (ppm) 26,8 et 26,4 ($2-\underline{C}H_3$) ; 66,9 ($-C(CH_3)_2-O-\underline{C}H_2-$) ; 72,5 et 71,1 ($-O-\underline{C}H-\underline{C}H_2-$) ; 74,7 ($-O-\underline{C}H_2-CH=CH_2$) ; 109,4 ($-\underline{C}(CH_3)_2$) ; 117,3 ($CH=\underline{C}H_2$) ; 134,5 ($\underline{C}H=CH_2$).

IR-TF : (NaCl), 3050 ; 2900 ; 1670 ; 1460 ; 1375 ; 1250 ; 920 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 195,10 ($M_{AIG}+Na$)
expérimentale : 195,2

Micro-analyse : $C_9H_{16}O_3$ calculée C : 62,8 % ; H : 9,3 %
expérimentale C : 61,9 % ; H : 9,1 %

1.3 Ether d'allyle du carbonate de glycérol (ACG)

L'éther d'allyle du carbonate de glycérol (ACG) est synthétisé à partir du carbonate de glycérol par étherification de Williamson (Schéma 78).

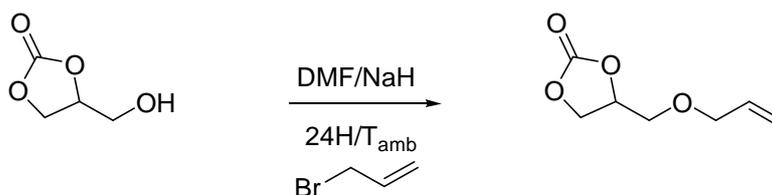


Schéma 78 : Synthèse de l'éther d'allyle du carbonate de glycérol (ACG)

Dans un ballon tricol de 1L, on introduit 10 g de carbonate de glycérol (1 éq. ; 85 mmol) que l'on solubilise dans 300 mL de DMF distillé. On ajoute 8,4 g de NaH à 60% dans de l'huile minérale (2,5 éq. ; 0,21 mol) au milieu réactionnel maintenu à 0°C sous atmosphère inerte (argon). Puis, à l'aide d'une ampoule à brome, on introduit ensuite goutte à goutte 37 mL de bromure d'allyle (5 éq. ; 0,425 mol) à température ambiante. La réaction est suivie par CCM en utilisant comme éluant un mélange essence G-acétate d'éthyle 95:5 ($R_{fCG} = 0,15$; $R_{fACG} = 0,5$).

Après 48 heures, le milieu est repris par 300 mL d'eau et 500 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée trois fois par 150 mL d'eau puis séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée.

Le produit obtenu est isolé par chromatographie flash sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange essence G-acétate d'éthyle 95:5 ($R_{fCG} = 0,15$; $R_{fACG} = 0,5$).

$$m_{CG} = 10 \text{ g (} M_{CG} = 118,03 \text{ g/mol.)}$$

$$m_{ACG} = 4.352 \text{ g (} M_{ACG} = 158,06 \text{ g/mol.)}$$

Rendement : R=33 %

RMN 1H : (250 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 3,30-4,44 (m ; 6H ; -O-CH₂-CH + -CH₂-O-CH₂-CH=CH₂) ; 5,25 (m ; 3H ; -CH=CH₂ + -CH₂-CH-CH₂-) ; 5,83 (m ; 1H ; -CH=CH₂).

RMN ^{13}C : (250 MHz ; $CDCl_3$): δ (ppm) 70,6 (-O-CH₂-CH) ; 71,7 (-O-CH₂-CH) ; 72,7 (-CH₂-CH=CH₂) ; 77,4 (-CH₂-O-CH₂-CH=CH₂) ; 117,2 (-CH=CH₂) ; 135,1 (-CH=CH₂) ; 156,9 (-O-CO-O-).

IR-TF : (NaCl), 3060 ; 2980 ; 2860 ; 1780 ; 920 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 181,05 (M_{ACG+Na})
expérimentale : 181,8

Micro-analyse : $C_7H_{10}O_4$ calculée C : 53,2 % ; H : 7,8 %
expérimentale C : 52.8 % ; H : 7.4 %

1.4 Allyl-D-ribofuranoside (AR)

L'allyl-D-ribofuranoside est synthétisé à partir du ribose par O-glycosylation de Fischer (Schéma 78).

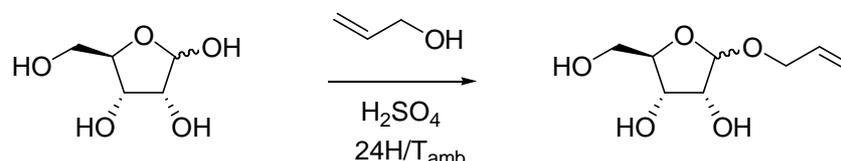


Schéma 79 : Synthèse de l'allyl-D-ribofuranoside (AR)

On introduit dans un ballon tricol de 250 mL, 5,21 g de D-ribose (35 mmol ; 1 éq.) avec quelques grains de $CaSO_4$. Le milieu est placé sous atmosphère inerte (N_2). On ajoute alors 72 mL d'alcool allylique (1,06 mol ; 30 éq.) et 0,6 mL d'acide sulfurique (17 mmol ; 0,5 éq.). La réaction s'effectue à température ambiante et est suivie par CCM avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-isopropanol-eau en proportion 5:3:1 ($R_{f_{ribose}} = 0,2$; $R_{f_{AR}} = 0,8$).

Après 24 heures, le milieu est filtré puis neutralisé à l'aide d'une résine échangeuse d'ions (Amberlyst A26 HO^-). La solution est ensuite séchée sur $MgSO_4$ et à nouveau filtrée. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et le produit obtenu est séché sous vide poussé (10^{-2} mbar).

$$m_{ribose} = 5,21 \text{ g } (M_{ribose} = 150,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$m_{AR} = 6,30 \text{ g } (M_{AR} = 190,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Rendement : R=96 %

RMN ^1H : (250 MHz, DMSO d^6) : δ (ppm) 3,2-3,6 (m ; 2H) ; 3,6-4,2 (m ; 5H) ; 4,6-4,9 (m ; 3H) ; 4,9-5,35 (m ; 3H) ; 5,84 (m ; 1H).

RMN ^{13}C : (250 MHz ; DMSO d^6) : δ (ppm) α : 61,9 (C5) ; 67,9 (-O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH=CH}_2$) ; 69,6 (C3) ; 71,5 (C2) ; 85,3 (C4) ; 101,4 (C1) ; 116,4 (CH= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ; 135,3 ($\underline{\text{C}}\text{H=CH}_2$). β : 63,6 (C5) ; 67,3 (-O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH=CH}_2$) ; 71,4 (C3) ; 74,7 (C2) ; 84,3 (C4) ; 106,8 (C1) ; 116,3 (CH= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ; 135,2 ($\underline{\text{C}}\text{H=CH}_2$).

IR-TF : (NaCl), 3370 ; 2915 ; 2860 ; 1645 ; 930 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 213,07 ($M_{\text{AR}}+\text{Na}$)
expérimentale : 213,08

Micro-analyse : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ calculée C : 50,5% ; H : 7,4%
expérimentale C : 49,9% ; H : 7,1%

1.5 Allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (AIR)

L'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (AIR) est synthétisé à partir de l'allyl-D-ribofuranoside (AR) par réaction de cétylation en milieu acide (Schéma 80).

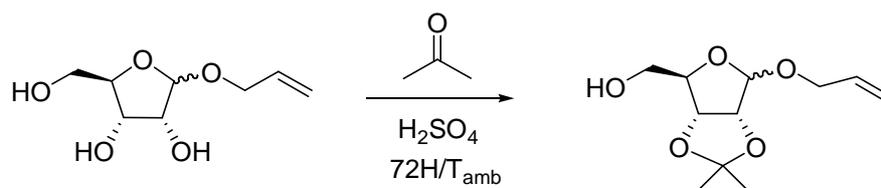


Schéma 80 : Synthèse de l'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (AIR)

Dans un ballon bicol de 500 mL, on introduit 4,470 g d'allyl-D-ribofuranoside (24 mmol ; 1 éq.). Le milieu est placé sous atmosphère inerte (Ar). On ajoute 205 mL d'acétone (2,8 mol ; 120 éq.) puis 1 mL d'acide sulfurique concentré (24 mmol ; 1 éq.). La réaction s'effectue à température ambiante et est suivie par CCM avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-essence G en proportion 1:1 ($R_{\text{fAR}} = 0,25$; $R_{\text{fAIR}} = 0,75$).

Après 72 heures, la solution est neutralisée par NaHCO_3 puis filtrée. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif.

Le produit est isolé par chromatographie flash sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange acétate d'éthyle-essence G en proportion 1:1 ($R_{f_{AR}} = 0,25$; $R_{f_{AIR}} = 0,75$).

$$m_{AR} = 4,47 \text{ g (} M_{AR} = 190,08 \text{ g.mol}^{-1}\text{)}$$

$$m_{AIR} = 2,91 \text{ g (} M_{AIR} = 230,11 \text{ g.mol}^{-1}\text{)}$$

Rendement : R=54 %

RMN ^1H : (250 MHz, DMSO d^6): δ (ppm) 1,32-1,49 (2s ; 6H ; 2- CH_3) ; 3,16 (m ; 1H ; - OH) ; 3,47-3,53 (m, 2H ; - C_5H_2 -) ; 4,07-4,24 (m, 2H ; - $\text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) ; 4,42 (m, 2H ; $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_4\text{H}$) ; 4,85 (t, $J=5,5\text{Hz}$; 1H ; C_3H) ; 5,15 (m ; 2H ; CH=CH_2) ; 5,81 (m ; 1H ; CH=CH_2).

RMN ^{13}C : (250 MHz ; DMSO d^6): δ (ppm) 24,9 et 26,6 (2- CH_3) ; 62,5 (C_5) ; 67,4 (- $\text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) ; 81,8 (C_3) ; 85,0 (C_4) ; 87,2 (C_2) ; 106,8 (C_1) ; 111,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ; 117,0 (CH=CH_2) ; 133,1 (CH=CH_2).

IR-TF : (NaCl), 3450 ; 2980 ; 2940 ; 2870 ; 1370 ; 930 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 253,10 ($M_{AIR} + \text{Na}$)
expérimentale : 253,1

Micro-analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$ calculée C : 57,4% ; H : 7,8%
expérimentale C : 56,8% ; H : 7,6%

1.6 Méthyl-D-ribofuranoside (MR)

Le méthyl-D-ribofuranoside (MR) est synthétisé à partir du D-ribose par O-glycosylation de Fischer (Schéma 81).

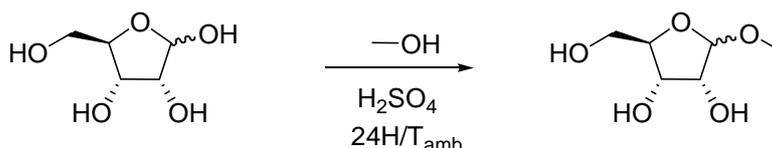


Schéma 81 : Synthèse du méthyl-D-ribofuranoside (MR)

On introduit dans un ballon tricol de 500 mL, 20 g de D-ribose (130 mmol ; 1 éq.) avec quelques grains de CaSO_4 . Le milieu est placé sous atmosphère inerte (N_2). On ajoute alors 160 mL de méthanol (3,9 mol ; 30 éq.) et 3 mL d'acide sulfurique (65 mmol ; 0,5 éq.). La réaction s'effectue à température ambiante et est suivie par CCM avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-isopropanol-eau en proportion 5:3:1 ($R_{f_{\text{ribose}}} = 0,2$; $R_{f_{\text{MR}}} = 0,75$).

Après 24 heures, la réaction est filtrée puis neutralisée à l'aide d'une résine échangeuse d'ions (Amberlyst A26 HO^-). La solution est ensuite filtrée puis séchée sur MgSO_4 et à nouveau filtrée. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et le produit obtenu est séché sous vide poussé (10^{-2} mbar).

$$m_{\text{ribose}} = 20 \text{ g} \quad (M_{\text{ribose}} = 150,05 \text{ g.mol}^{-1})$$

$$m_{\text{MR}} = 21,21 \text{ g} \quad (M_{\text{MR}} = 164,07 \text{ g.mol}^{-1})$$

Rendement : R=97 %

RMN ^{13}C : (250 MHz ; $\text{DMSO } d_6$) : δ (ppm) 53,6 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ; 62,6 (C5) ; 70,4 (C3) ; 73,6 (C2) ; 82,9 (C4) ; 107,4 (C1).

1.7 Méthyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (tMR)

Le méthyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (tMR) est synthétisé à partir du méthyl-D-ribofuranoside par perméthylation en présence d'une base forte (Schéma 82).

Schéma 82 : Synthèse du méthyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (tMR)

Dans un ballon tricol de 250 mL, on introduit 2,30 g de méthyl-D-ribofuranoside (14 mmol ; 1 éq.) et 80 mL (1mol ; 75 éq.) de DMF distillé. Le milieu est placé sous argon à 0°C. On ajoute 2,55 g de NaH à 60% en masse dans de l'huile minérale (64 mmol ; 4,8 éq.). Après l'ajout de NaH, on laisse le milieu revenir à température ambiante et on ajoute goutte à goutte 52 mL d'iodométhane (0,84 mol, 60 éq.). La réaction est suivie par CCM avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-essence G en proportion 8:2 ($R_{fMR} = 0,95$; $R_{fIMR} = 0,6$)

Après 24 heures, on ajoute au milieu 50 mL d'eau et 110 mL de dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite et lavée trois fois par 40 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur $MgSO_4$ puis filtrées. Le dichlorométhane est évaporé à l'évaporateur rotatif et le DMF est éliminé par distillation sous vide. Le produit obtenu est séché sous vide poussé (10^{-2} mbar).

$$m_{MR}=2,30g (M_{MR}=164,07 \text{ g.mol}^{-1})$$

$$m_{IMR}= 2,51g (M_{IMR}=206,11 \text{ g.mol}^{-1})$$

Rendement : R=86%

RMN ^{13}C : (250 MHz ; $CDCl_3$) : δ (ppm) 55,0 ($\underline{C}H_3-C1$) ; 58,1 et 58,2 ($\underline{C}H_3-C2$ et $\underline{C}H_3-C3$) ; 59,1 ($\underline{C}H_3-C5$) ; 74,4 (C5) ; 79,8 (C4) ; 80,5 (C3) ; 81,7 (C2) ; 105,4 (C1).

1.8 2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranose (TMR)

Le 2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranose (TMR) est synthétisé à partir du méthyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside par déprotection sélective de la position anomérique (Schéma 83).

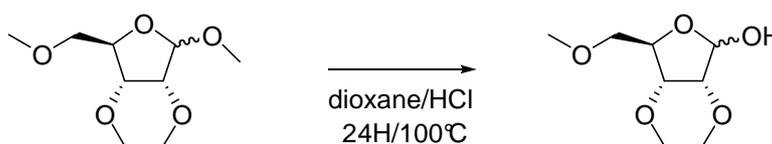


Schéma 83 : Synthèse du 2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranose (TMR)

Dans un ballon 50 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 1 g de méthyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (5 mmol) , 1,8 mL d'acide chlorhydrique à 0,5% et 6mL de dioxane.

Le mélange est porté à reflux ($T=100^{\circ}\text{C}$). La réaction est suivie par CCM avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-essence G en proportion 8:2 ($R_{f_{\text{TMR}}} = 0,6$; $R_{f_{\text{TMR}}} = 0,3$).

Après 24 heures, la réaction est arrêtée le produit est isolé par chromatographie flash sur gel de silice avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-essence G en proportion 8:2 ($R_{f_{\text{TMR}}} = 0,6$; $R_{f_{\text{TMR}}} = 0,3$).

$$m_{\text{TMR}} = 1\text{g} \quad (M_{\text{TMR}} = 206,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$m_{\text{TMR}} = 0,614 \quad (M_{\text{TMR}} = 192,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Rendement : R=66%

RMN ^{13}C : (250 MHz ; CDCl_3) : δ (ppm) 58,2 et 58,5 ($\text{CH}_3\text{-C2}$ et $\text{CH}_3\text{-C3}$) ; 59,0 ($\text{CH}_3\text{-C5}$) ; 73,2 (C5) ; 79,8 (C4) ; 79,9 (C3) ; 82,8 (C2) ; 99,3 (C1).

1.9 Allyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (ATMR)

L'allyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (ATMR) est synthétisé à partir du 2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranose par O-glycosylation de Fischer (Schéma 84).

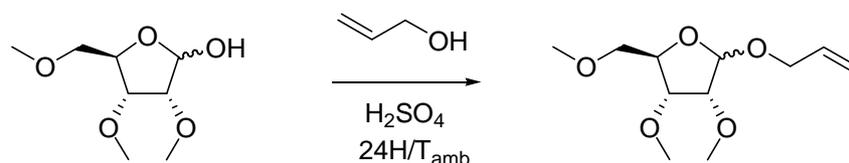


Schéma 84 : Synthèse de l'allyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (ATMR)

On introduit dans un ballon tricol de 50 mL, 0,681 g de TMR (3,5 mmol ; 1 éq.) avec quelques grains CaSO_4 . Le milieu est placé sous atmosphère inerte (N_2). On ajoute alors 7 mL d'alcool allylique (105 mmol ; 30 éq.) et 0,2 mL d'acide sulfurique (1,75 mmol ; 0,5 éq.). La réaction s'effectue à température ambiante et est suivie par CCM avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-essence G en proportion 8:2 ($R_{f_{\text{TMR}}} = 0,3$; $R_{f_{\text{ATMR}}} = 0,65$).

Après 24 heures, la solution est filtrée puis neutralisée par passage sur une résine échangeuse d'ions (Amberlyst A26 HO^-). La solution est ensuite séchée sur MgSO_4 et filtrée.

Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et le produit obtenu est séché sous vide poussé (10^{-2} mbar).

$$m_{\text{TMR}} = 0,681 \text{ g (} M_{\text{TMR}} = 192,10 \text{ g.mol}^{-1}\text{)}$$

$$m_{\text{ATMR}} = 0,797 \text{ g (} M_{\text{AR}} = 232,13 \text{ g.mol}^{-1}\text{)}$$

Rendement : R=97 %

RMN ^1H : (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 3,30 à 3,60 (3s + m ; 11H) ; 3,80 (m ; 2H) ; 3,98 (m ; 1H) ; 4,21 (m ; 2H) ; 5,06 (s ; 1H) ; 5,25 (m ; 2H) ; 5,91 (m ; 1H).

RMN ^{13}C : (250 MHz ; CDCl_3) : δ (ppm) 58,3 et 58,4 ($\text{CH}_3\text{-O-C2} + \text{CH}_3\text{-O-C3}$) ; 59,3 ($\text{CH}_3\text{-C5}$) ; 68,4 ($-\text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) ; 74,6 (C5) ; 80,0 (C4) ; 80,8 (C3) ; 82,0 (C2) ; 103,6 (C1) ; 117,5 (CH=CH_2) ; 134,1 (CH=CH_2).

IR-TF : (NaCl), 3070 ; 2980 ; 2920 ; 2820 ; 1640 ; 1460 ; 1425 ; 930 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 255,12 ($M_{\text{ATMR}} + \text{Na}$)

expérimentale : 255,1

Micro-analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ calculée C : 56,9% ; H : 8,6%

expérimentale C : 56,5% ; H : 8,3%

1.10 Allyl-5-O-éthylfumaroyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranoside (FAIR)

La synthèse de l'allyl-5-O-éthylfumaroyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranoside (FAIR) est réalisée par transesterification du fumarate de diéthyle par l'allyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranoside catalysée par le tétraisopropanolate de titane (IV) (Schéma 85).

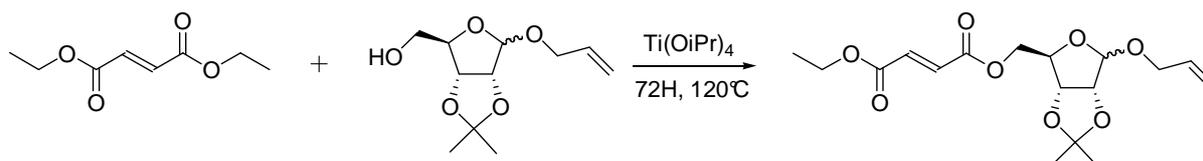


Schéma 85 : Synthèse de l' allyl-5-O-éthylfumaroyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranoside (FAIR)

Dans un ballon 100 mL, on place 9,47g (41,1 mmol.) d' allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside, 70,69g de fumarate de diéthyle (10 eq., 411 mmol.) et 1,9 g (0,15 eq., 6.7 mmol.) de tétraisopropanolate de titane (IV). La réaction a lieu à 120°C sous pression atmosphérique pendant 72 heures.

L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince en utilisant comme éluant un mélange acétate d'éthyle/essence G en proportion 1:2 ($R_{f_{AIR}}=0,64$; $R_{f_{FAIR}}=0$).

Après disparition de l'allyl-isopropylidène-D-ribofuranoside, l'excès de fumarate de diéthyle est évaporé sous vide poussé (10^{-2} mbar) à une température de 80°C.

Le mélange restant est repris par 100 mL de dichlorométhane puis on effectue une extraction par 3x30 mL d'eau pour éliminer le catalyseur.

Dans le but de décolorer le produit, ce dernier est repris par 100 mL d'acétate d'éthyle et mélangé à quelques grammes de charbon actif. Le mélange est placé sous agitation pendant 24 heures puis filtré sur célite. Après évaporation de l'acétate d'éthyle à l'évaporateur rotatif puis sous vide poussé, on obtient le produit décoloré.

La coloration du produit est due à des impuretés insaturées formées pendant la synthèse. Il est nécessaire de décolorer le produit afin de pouvoir l'utiliser comme monomère polymérisable sous rayonnement pour éviter qu'il ne fasse un effet d'écran sur le photo-amorceur.

$$m_{AIR}=9,47\text{g} \quad (M_{AIR}=236,16 \text{ g/mol.})$$

$$m_{FAIR}= 7,33\text{g} \quad (M_{FAIR}=356,15 \text{ g/mol.})$$

Rendement : R=51%

RMN ^1H : (250 MHz, DMSO d^6), δ (ppm) 1,26 (m, 6H) ; 1,41 (s, 3H) ; 4,20 (m, 7H) ; 4,72(dd, 2H) ; 4,78 (dd, J=6 Hz, 4 Hz, 2H) ; 5,07 (s, 1H) ; 5,14 (dd, J=8 Hz, 18 Hz, 1H) ; 5,30 (s, 1H) ; 5,83 (m, 1H) ; 6,78 (s, 2H).

RMN ^{13}C : (250 MHz DMSO d^6), δ (ppm) 13,9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-}$) ; 24,6 et 26,2 (2 -CH_3) ; 61,1 ($\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$) ; 65,3 ($\text{-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$) ; 67,5 ($\text{-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH=CH}_2$) ; 81,0 (C_3) ; 83,3 (C_4) ; 84,6 (C_2) ; 107,1 (C_1) ; 111,6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$) ; 116,8 ($\text{-CH=}\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ; 132,7 ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H=CH-CO}_2\text{Et}$) ; 133,6 ($\text{CH=}\underline{\text{C}}\text{H-CO}_2\text{Et}$) ; 134,1 ($\text{-CH=}\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ; 163,9 et 164,2 (2 $\underline{\text{C}}=\text{O}$).

IR-TF : (NaCl), 2980 ; 2935 ; 2870 ; 1730 ; 1645 ; 930 ; 775 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 379,14 ($M_{\text{MAIR}}+\text{Na}$)
expérimentale : 379,1

Micro-analyse : $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_8$ calculée C : 57,3% ; H : 6,7%
expérimentale C : 56,9% ; H : 6,8%

1.11 Allyl-5-O-éthylmaleoyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranoside (MAIR)

La synthèse de l'allyl-5-O-éthylmaleoyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranoside (MAIR) est réalisée par transesterification du fumarate de diéthyle par l'allyl-isopropylidène-D-ribofuranoside catalysée par le tétraisopropanolate de titane (IV) (Schéma 86).

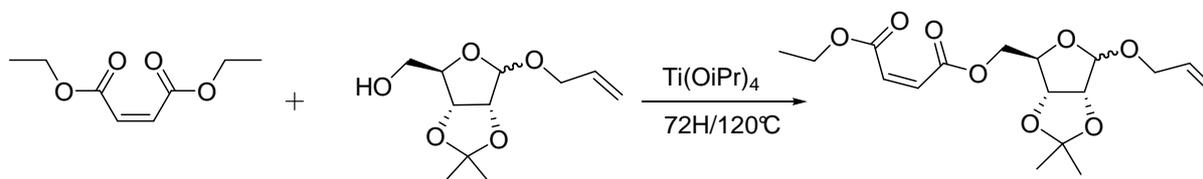


Schéma 86 : Synthèse de l'allyl 5-O-éthylmaleoyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranoside (MAIR)

Dans un ballon 100 mL, on place 2g (8,69 mmol.) d'allyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranoside, 14,95g de maléate de diéthyle (10 eq., 86,9 mmol.) et 400 mg (0,15 eq., 1,4 mmol.) de tétraisopropanolate de titane (IV). La réaction a lieu à 120°C sous pression atmosphérique pendant 72 heures.

L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince en utilisant comme éluant un mélange acétate d'éthyle/essence G en proportion 1:2 ($R_{f_{\text{AIR}}}=0,64$; $R_{f_{\text{MAIR}}}=0,83$).

Après disparition de l'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside, l'excès de maléate de diéthyle est évaporé sous vide poussé (10^{-2} mbar) à une température de 80°C.

Le mélange restant est repris par 100 mL de dichlorométhane puis on effectue une extraction par 3x30 mL d'eau pour éliminer le catalyseur.

Dans le but de décolorer le produit, ce dernier est repris par 100 mL d'acétate d'éthyle et mélangé à quelques grammes de charbon actif. Le mélange est mis sous agitation pendant 24 heures puis filtré sur célite. Après évaporation de l'acétate d'éthyle à l'évaporateur rotatif puis sous vide poussé, on obtient le produit décoloré.

La coloration du produit est due à des impuretés insaturées formées pendant la synthèse. Il est nécessaire de décolorer le produit afin de pouvoir l'utiliser comme monomère polymérisable sous rayonnement pour éviter qu'il ne fasse un effet d'écran sur le photoamorceur.

$$m_{\text{AIR}}=2\text{g} \quad (M_{\text{AIR}}=236,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$m_{\text{MAIR}}= 2,78\text{g} \quad (M_{\text{MAIR}}=356,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Rendement : R=92%

RMN ^1H : (250 MHz, acétone d^6), δ (ppm) 1,26 (m ; 6H) ; 1,41 (s, 3H) ; 4,20 (m, 7H) ; 4,68 (m, 1H) ; 4,78 (m, 1H) ; 5,07 (s, 1H) ; 5,14 (d, J=10,3 Hz, 1H) ; 5,26 (d, J=17,2 Hz, 1H) ; 5,86 (m, 1H) ; 6,36 (s, 1H) ; 6,42 (s, 1H).

RMN ^{13}C : (250 MHz acétone d^6), δ (ppm) 15,7 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) ; 25,9 et 27,7 (2 -CH_3) ; 62,5 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) ; 66,9 ($\text{-O-CH}_2\text{-}$) ; 69,6 ($\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) ; 83,7 (C_3) ; 85,7 (C_4) ; 87,0 (C_2) ; 109,4 (C_1) ; 113,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ; 118,2 (-CH=CH_2) ; 131,3 ($\text{-CH=CH-CO}_2\text{Et}$) ; 132,2 ($\text{-CH=CH-CO}_2\text{Et}$) ; 136,1 (-CH=CH_2) ; 166,0 et 166,1 (2 C=O).

IR-TF : (NaCl), 3080 ; 2990 ; 1730 ; 1640 ; 935 ; 870 ; 810 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 379,14 ($M_{\text{MAIR}}+\text{Na}$)
expérimentale : 379,2

Micro-analyse : $C_{17}H_{24}O_8$ calculée C : 57,3% ; H : 6,7%
 expérimentale C : 57,3% ; H : 6,9%

1.12 Allyl-2,3,5-tri-*O*-allyl-D-xylopyranoside (TAX)

L'allyl-2,3,5-tri-*O*-allyl-D-xylopyranoside (TAX) est synthétisé par perallylation du D-xylose en présence d'une base forte (Schéma 87).

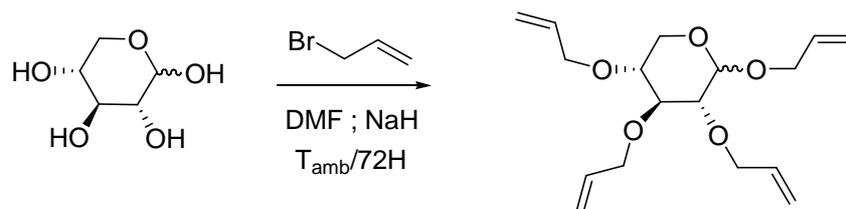


Schéma 87 : Synthèse de l'allyl-2,3,5-tri-*O*-allyl-D-xylopyranoside TAX)

Dans un ballon tricol de 250 mL, on introduit 2,05 g de D-xylose (14 mmol ; 1 éq.) et 80 mL (1 mol ; 75 éq.) de DMF distillé. Le milieu est placé sous argon à 0°C. On ajoute 2,55 g de NaH à 60% en masse dans de l'huile minérale (64 mmol ; 4,8 éq.). Après l'ajout de NaH, on laisse le milieu revenir à température ambiante et on ajoute 5,75 mL de bromure d'allyle (66,5 mmol ; 5 éq.). La réaction est suivie par CCM avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-isopropanol-eau en proportion 5:3:1.

Après 72 heures, on ajoute au milieu 50 mL d'eau et 110 mL de dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite et lavée trois fois par 40 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, et le milieu est séché sur $MgSO_4$ puis filtré. Le dichlorométhane est évaporé à l'évaporateur rotatif et le DMF est éliminé par distillation sous vide. Le produit obtenu est séché sous vide poussé (10^{-2} mbar).

$$m_{\text{xylose}} = 2,05 \text{ g } (M_{\text{xylose}} = 150,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$m_{\text{TAX}} = 2,64 \text{ g } (M_{\text{TAX}} = 310,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Rendement : R=64%

RMN ^1H : (250 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) 3,13-3,46 (m, 4H) ; 4,11-4,34 (m, 9H) ; 5,16-5,35 (m, 9H) ; 5,88-5,92 (m, 4H).

RMN ^{13}C : (250 MHz, CDCl_3), δ (ppm) 60,1, 63,8 (C5 α et β) ; 74,0-67,9 (8 pics ; -O- CH_2 - $\text{CH}=\text{CH}_2$ α et β) ; .76,8-83,4 (6 pics ; C2, C3, C4 α et β) ; 95,7 (C1 β) ; 103,1 (C1 α) ; 116,4-117,9 (8 pics ; - $\text{CH}=\text{CH}_2$ α et β) ; 133,8-135,4 (8 pics ; $\text{CH}=\text{CH}_2$ α et β).

IR-TF : (NaCl), 3075 ; 3000 ; 2975 ; 2910 ; 2860 ; 1725 ; 1640 ; 920 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 333,17 ($\text{M}_{\text{TAX}}+\text{Na}$)
expérimentale : 333,2

Micro-analyse : $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_5$ calculée C : 65,8% ; H : 8,4%
expérimentale C : 65,4% ; H : 8,1%

1.13 Vinyl-hexyl-éther (HVE)

La synthèse du vinyl-hexyl-éther (HVE) est réalisée par transvinylation de l'hexanol avec la 1,10-phénanthroline comme ligand (Schéma 88).

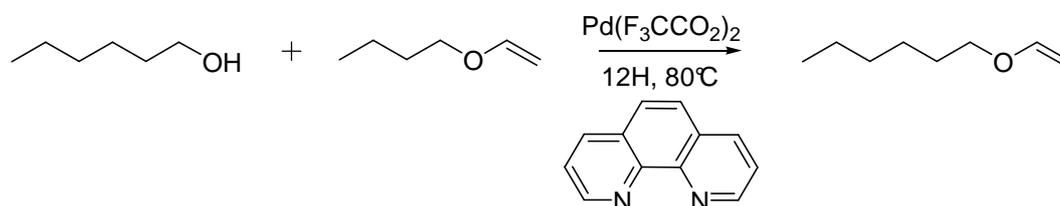


Schéma 88 : Synthèse du vinyl-hexyl-éther (HVE).

Dans un premier temps, il faut synthétiser le sel de palladium, le trifluoroacétate de palladium (II) qui d'après la littérature s'avère plus réactif vis-à-vis de réaction de transestérification que le l'acétate de palladium (Schéma 89).



Schéma 89 : Synthèse du trifluoroacétate de palladium.

Dans un ballon de 250 mL, 1,7 g de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ($224,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 7,57 mmol) est placé sous agitation à température ambiante pendant 1H dans 85 mL d'acide trifluoroacétique puis l'acide trifluoroacétique formé est évaporé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide marron obtenu est repris dans 140 mL du l'acide trifluoroacétique et replacé sous

agitation à température ambiante pendant 30 min, après une nouvelle évaporation de l'acide acétique, on récupère un solide marron qui est séché sous vide poussé (10^{-2} mbar) avant d'être stocké à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur sous vide pendant 24 heures avant utilisation.

IR-TF : (KBr) vers 1680cm^{-1} (C=O) ; 1210 cm^{-1} (C-O) ; 1130 cm^{-1} (C-F).

Dans un second temps, le complexe sel de palladium-ligand-EVE/ CH_2Cl_2 a été préparé en dissolvant 636 mg du ligand, la 1,10-phénanthroline ($180\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 0,065 éq ; 3,53 mmol), dans 270 mL d'une mélange EVE/ CH_2Cl_2 (5 mL/mmol d'alcool à vinyler) à température ambiante puis une fois la dissolution complète, 903 mg de trifluoroacétate de palladium ($332,41\text{ g/mol}$; 0,05 éq ; 2,72 mmol) est additionné puis le mélange est porté à 80°C .

Le complexe formé est de couleur jaune pâle. 3 à 4 gouttes de triéthylamine sont ajoutés avant l'addition de 5 g d'hexanol (0,05 mol ; 1 éq.). Le mélange réactionnel est placé sous agitation à 80°C durant 12 heures. La réaction est suivie par CCM avec comme éluant un mélange essence G-acétate d'éthyle en proportion 95:5 ($R_{f\text{HVE}} = 0,8$).

Le milieu réactionnel est repris par de l'éther diéthylique et filtré sur lit de célite. Après évaporation du solvant, le produit est isolé par chromatographie flash sur gel de silice avec l'éluant Essence G-Acétate d'éthyle en proportion 95:5 ($R_{f\text{HVE}} = 0,8$).

$$m_{\text{hexOH}} = 5\text{ g} \quad (M_{\text{hexOH}} = 102,10\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$m_{\text{HVE}} = 4,52\text{ g} \quad (M_{\text{HVE}} = 128,12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Rendement : 72%

RMN ^1H : (250 MHz, CDCl_3), δ (ppm) 0,85 (m, 3H, CH_3) ; 1,31-1,36 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) ; 1,64 (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$) ; 3,67 (t, $J=6,5\text{Hz}$, 2H, $\text{-CH}_2\text{-O-}$) ; 3,96 (dd, $J=2\text{ Hz}$ et $J=7\text{ Hz}$, 1H, CH=CH_2) ; 4,15 (dd, $J=2\text{ Hz}$ et $J=14\text{ Hz}$, 1H, CH=CH_2) ; 6,47 (dd, $J=7\text{ Hz}$ et $J=14\text{ Hz}$, 1H, -O-CH=CH_2).

RMN ^{13}C : (250 MHz CDCl_3), δ (ppm) 14,13 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ; 22,69 ($\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$) ; 25,80 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 29,14 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 31,68 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$) ; 68,21 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-$) ; 86,24 ($-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ; 152,09 ($-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$).

IR-TF : (NaCl), 2955 ; 2920 ; 2850 ; 1650 ; 1605 ; 810cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 151,11 ($\text{M}_{\text{HVE}}+\text{Na}$)
expérimentale : 151,1

Micro-analyse : $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ calculée C : 75,0% ; H : 12,5%
expérimentale C : 74,9% ; H : 12,2%

1.14 Vinyl-isopropylidène-glycérol (VIG)

La synthèse du vinyl-isopropylidène glycérol (VIG) est réalisée par transvinylation du 2,3-isopropylidène-glycérol (solkétal) palladocatalysée avec la 1,10-phénanthroline comme ligand (Schéma 90).

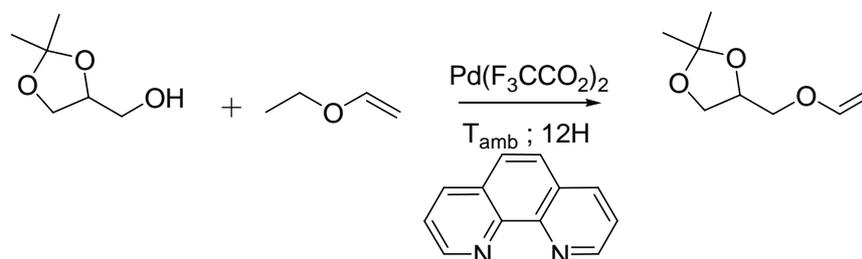


Schéma 90 : Synthèse du vinyl-isopropylidène glycérol (VIG)

Le complexe sel de palladium-ligand-EVE a été préparé en dissolvant 443 mg du ligand, la 1,10-phénanthroline ($180\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 0,065 éq ; 2,46 mmol), dans 190 mL du système de solvant EVE/dichlorométhane en proportion 4:3 (5 mL/mmol d'alcool à vinyler) à température ambiante puis une fois la dissolution complète, 630 mg de trifluoroacétate de palladium ($332,41\text{ g/mol}$; 0,05éq ; 1,89 mmol) est additionné.

Le complexe formé est de couleur jaune pâle. 3 à 4 gouttes de triéthylamine sont ajoutées avant l'addition de 5 g du 2,3-O-isopropylidène-glycérol (132 g/mol ; 0,038 mol). Le mélange réactionnel est placé sous agitation à température ambiante durant 12 heures. La

réaction est suivie par CCM avec comme éluant un mélange essence G-acétate d'éthyle en proportion 8:2 ($R_{f_{VIG}} = 0,75-0,8$).

Le milieu réactionnel est repris par de l'éther diéthylique et filtré sur lit de célite. Après évaporation du solvant, le produit est isolé par chromatographie flash sur gel de silice avec l'éluant Essence G-Acétate d'éthyle en proportion 8:2 ($R_{f_{VIG}} = 0,75-0,8$).

$$m_{\text{sol}}=5 \text{ g } (M_{\text{sol}}=132,08 \text{ g.mol}^{-1})$$

$$m_{VIG}= 3,89 \text{ g } (M_{VIG}=158,09 \text{ g.mol}^{-1})$$

Rendement : 65%.

RMN ^1H : (250 MHz, CDCl_3), δ (ppm) 1,31-1,37 (2s, 6H, CH_3) ; 3,65 (m, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{C-O-CH}_2-$) ; 3,95-4,16 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O-CH}=\text{CH}_2$) ; 4,32 (qui, $J = 6 \text{ Hz}$, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{C-O-CH-}$) ; 6,4 (dd, $J=14 \text{ Hz}$ et 7 Hz , 1H, $-\text{O-CH}=\text{CH}_2$).

RMN ^{13}C : (250 MHz CDCl_3), δ (ppm) 25,3 et 26,75 ($(\text{CH}_3)_2\text{C-}$) ; 66,64 ($(\text{CH}_3)_2\text{C-O-CH}_2-$) ; 68,55 ($-\text{CH}_2-\text{O-CH}=\text{CH}_2$) ; 73,9 ($(\text{CH}_3)_2\text{C-O-CH-}$) ; 86,9 ($-\text{O-CH}=\text{CH}_2$) ; 109,83 ($(\text{CH}_3)_2\text{C-}$) ; 151,60 ($-\text{O-CH}=\text{CH}_2$).

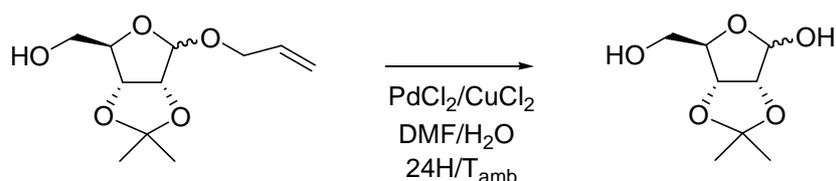
IR-TF : (NaCl), 2985 ; 2955 ; 2930 ; 2870 ; 1725 ; 1615 ; 810 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 181,08 ($M_{VIG}+\text{Na}$)
expérimentale : 181,1

Micro-analyse : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ calculée C : 60,7% ; H : 8,8%
expérimentale C : 60,1% ; H : 8,4%

1.15 2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose (IR)

La synthèse du 2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose (IR) est réalisée à partir de l'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside par déprotection sélective de la fonction allyle en position anomérique (Schéma 91).

Schéma 91 : Synthèse du 2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose (IR)

Dans un ballon de 50 mL, on dissout 0,5 g d'allyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranoside (2,2 mmol ; 1 éq.) dans 6 mL d'un mélange DMF-eau (10 :1). On ajoute 0,232 g de PdCl₂ (0,5 mmol ; 0,6 éq.) et 0,218 g de CuCl (2,2 mmol ; 1 éq.). La réaction est suivie par CCM avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-essence G (8:2) (R_f_{AIR} = 0,35 ; R_f_{IR} = 0,8).

Après 5 heures, le milieu réactionnel est filtré sur célite et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit est isolé par chromatographie flash sur gel de silice avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle-essence G en proportion 8:2 (R_f_{AIR} = 0,35 ; R_f_{IR} = 0,8).

$$m_{\text{AIR}} = 0,5 \text{ g (} M_{\text{AIR}} = 230,11 \text{ g.mol}^{-1}\text{)}$$

$$m_{\text{IR}} = 0,349 \text{ g (} M_{\text{IR}} = 190,08 \text{ g.mol}^{-1}\text{)}$$

Rendement : 85%

RMN ¹³C : (250 MHz CDCl₃), δ (ppm) 24,7 + 26,4 (2-CH₃) ; 63,5 + 63,6 + 73,5 + 81,9 + 85,9 + 87,0 + 87,7 + 89,0 (C2, C3, C4 α et β) ; 102,9 (C1) ; 110,2 + 109,4 (C(CH₃)₂ α et β).

1.16 5-*O*-vinyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose (VIR)

Le 5-*O*-vinyl-2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose (VIR) est synthétisé à partir du 2,3-*O*-isopropylidène-D-ribofuranose par transvinylation catalysée au palladium (II) (Schéma 92).

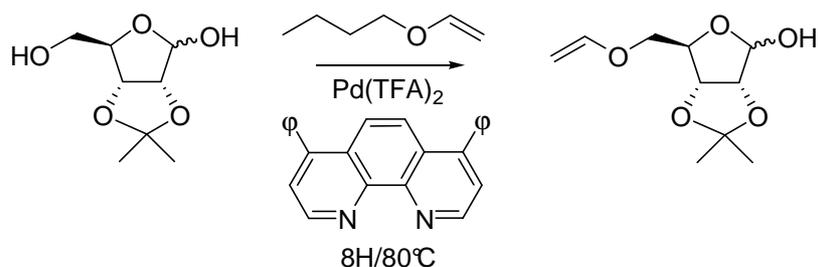


Schéma 92 : Synthèse du 5-O-vinyl-2,3-O-isopropylidène-D-ribofuranose (VIR)

Le complexe sel de palladium-ligand-BVE a été préparé en dissolvant 8 mg du ligand, la 4,7-phényl-1,10-phénanthroline (328 g.mol^{-1} ; 0,065 éq ; 0,26 mmol), dans 20 mL de butyl-vinyl-éther (5 mL/mmol d'alcool à vinyler) à température ambiante puis une fois la dissolution complète, 7 mg de trifluoroacétate de palladium (II) ($332,41 \text{ g/mol}$; 0,05 éq ; 0,2 mmol) sont additionnés puis le mélange est porté à 80°C .

Le complexe formé est de couleur jaune pâle. 3 à 4 gouttes de triéthylamine sont ajoutées avant l'addition de 0,775 g d'IR (4,1 mmol ; 1 éq.). Le mélange réactionnel est placé sous agitation à 80°C durant 12 heures. La réaction est suivie par CCM avec comme éluant un mélange essence G-acétate d'éthyle en proportion 1:1 ($R_{f\text{IR}} = 0,4$; $R_{f\text{VIR}} = 0,8$).

Le milieu réactionnel est repris par de l'éther diéthylique et filtré sur lit de célite. Après évaporation du solvant, le produit est isolé par chromatographie flash sur gel de silice avec l'éluant Essence G-Acétate d'éthyle en proportion 1:1 ($R_{f\text{IR}} = 0,4$; $R_{f\text{VIR}} = 0,8$).

$$m_{\text{IR}} = 0,775 \text{ g } (M_{\text{IR}} = 190,08 \text{ g.mol}^{-1})$$

$$m_{\text{VIR}} = 0,211 \text{ g } (M_{\text{VIR}} = 216,1 \text{ g.mol}^{-1})$$

Rendement : 24%

RMN ^1H : (250 MHz CDCl_3), δ (ppm) 1,33 et 1,49 (2s , 6H) ; 2,13 (s ; 1H) ; 4,00-4,40 (m ; 6H) ; 4,75 (m ; 1H) ; 5,14 (s ; 1H) ; 6,46 (dd ; J = 7 et 14 Hz ; 1H).

RMN ^{13}C : (250 MHz CDCl_3), δ (ppm) 24,8 et 26,3 (2- CH_3) ; 81,7 (C4) ; 84,8 (C3) ; 85,9 (C2) ; 87,1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 99,8 (C1) ; 107,9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ; 151,2 ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

IR-TF : (NaCl), 3510 ; 2980 ; 2930 ; 2870 ; 1730 ; 1630 ; 1615 ; 810 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 239,09 ($M_{\text{VIR}} + \text{Na}$)
 expérimentale : 239,2

Micro-analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ calculée C : 55,5% ; H : 7,4%
 expérimentale C : 55,9% ; H : 7,8%

1.17 Vinyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (VTMR)

Le vinyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranoside (VTMR) est synthétisé à partir du 2,3,5-tri-*O*-méthyl-D-ribofuranose par transvinylation catalysée au palladium (II) (Schéma 93).

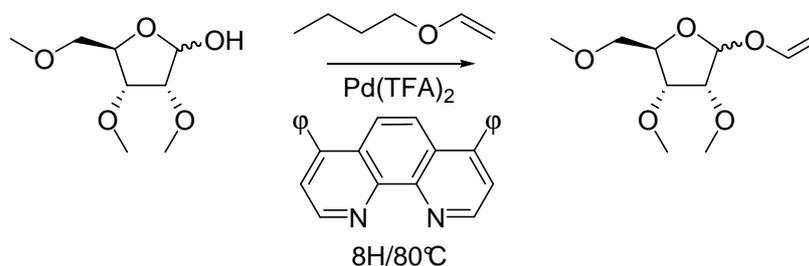


Schéma 93 : Synthèse du vinyl-2,3,5-triméthyl-D-ribofuranoside (VTMR)

Le complexe sel de palladium-ligand-BVE a été préparé en dissolvant 7 mg du ligand, la 4,7-phényl-1,10-phénanthroline ($328 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 0,065 éq ; 0,2 mmol), dans 16 mL de butyl-vinyl-éther (5 mL/mmol d'alcool à vinyler) à température ambiante. Une fois la dissolution complète, 5 mg de trifluoroacétate de palladium ($332,41 \text{ g/mol}$; 0,05 éq ; 0,16 mmol) est additionné et le mélange est porté à 80°C.

Le complexe formé est de couleur jaune pâle. 3 à 4 gouttes de triéthylamine sont ajoutées avant l'addition de 0,614 g de TMR (3,2 mmol ; 1 éq.). Le mélange réactionnel est placé sous agitation à 80°C durant 12 heures. La réaction est suivie par CCM avec comme éluant un mélange essence G-acétate d'éthyle en proportion 4:6 ($R_{\text{fTMR}} = 0,3$; $R_{\text{fVTMR}} = 0,55$).

Le milieu réactionnel est repris par de l'éther diéthylique et filtré sur célite. Après évaporation du solvant, le produit est isolé par chromatographie flash sur gel de silice avec l'éluant Essence G-Acétate d'éthyle en proportion 4:6 ($R_{\text{fTMR}} = 0,3$; $R_{\text{fVTMR}} = 0,55$).

$$m_{\text{TMR}} = 0,614 \text{ g } (M_{\text{TMR}} = 192,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$m_{\text{VTMR}} = 0,170 \text{ g } (M_{\text{VTMR}} = 218,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Rendement : 24%

RMN ^1H : (250 MHz CDCl_3), δ (ppm) 3,31-3,45 (3s et m, 11H) ; 3,78 (m, 2H) ; 4,10 (dd ; J = 7 et 16 Hz ; 2H) ; 4,40 (m ; 1H) ; 5,24 (s ; 1H) ; 6,31 (dd ; J = 7 et 14 Hz ; 1H).

RMN ^{13}C : (250 MHz CDCl_3), δ (ppm) 58,2 et 58,4 ($\text{CH}_3\text{-O-C2}$ et $\text{CH}_3\text{-O-C3}$) ; 59,2 ($\text{CH}_3\text{-C5}$) ; 73,9 (C5) ; 80,2 (C4) ; 80,7 (C3) ; 81,5 (C2) ; 91,6 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ; 103,2 (C1) ; 148,3 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$).

IR-TF : (NaCl), 2975 ; 2920 ; 2820 ; 1640 ; 1620 ; 830 cm^{-1} .

MS : (ESI) calculée: 241,10 ($M_{\text{VTMR}+\text{Na}}$)
expérimentale : 241,1

Micro-analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ calculée C : 55,0% ; H : 8,3%
expérimentale C : 54,7% ; H : 8,1%

2 Sources d'irradiation

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse concernent l'étude de polymérisations induites par rayonnement. Trois sources d'irradiation ont été utilisées :

2.1 Irradiation UV

- ✓ les synthèses des copolymères en solution ont été réalisées à l'aide d'un réacteur photochimique de longueur d'onde $\lambda=350 \text{ nm}$ (Rayonet RPR-3500 Å) (Figure 75). La puissance mesurée au centre du réacteur, à l'aide d'un radiomètre UV multispectre (Powerpuck), est comprise entre 13 et 14 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Figure 75 : Rayonet RPR-3500 Å

- ✓ Les suivis cinétiques ainsi que les polymérisations en masse ont été réalisées à l'aide d'une enceinte UV Bio-Block de chez Vilber Lourmat équipé de lampes à 365 nm. La puissance mesurée dans l'enceinte, à l'aide d'un radiomètre UV multispectre (Powerpuck), est de 8 mW.cm^{-2} .

2.2 Irradiation visible

- ✓ Les irradiations sous lumière visible ont été réalisées à l'aide d'un projecteur à lampe halogène 150W (Figure 76) en utilisant comme masque une plaque de verre (mesure d'éclairement : 14500 Lux à 15 cm de la lampe).



Figure 76 : projecteur à lampe halogène

3 Méthodes d'analyse

3.1 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC-250 (^1H 250 MHz et ^{13}C 62,5 MHz). Les déplacements chimiques, exprimés en ppm par rapport

au tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne, sont suivis des symboles s, d, t, q, m, dd (désignant respectivement des singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet, et doublet de doublet) et de la valeur des constantes de couplage (J exprimées en Hz).

La spectroscopie RMN nous a permis d'une part d'analyser les monomères allylés et vinylés synthétisés au laboratoire mais également d'étudier la microstructure des copolymères synthétisés en solution et en masse (chapitre 3).

3.2 Spectrométrie de masse

Les spectres de masse basse résolution ont été enregistrés sur un appareil Q-TOF micro (Micromass) :

- ✓ Source électrospray,
- ✓ Injection par infusion : $5 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,
- ✓ Solvant utilisé : mélange 50/50 de chloroforme et de MeOH (+ 0,2% (en volume) d'acide formique),
- ✓ Température de la source : 80°C ,
- ✓ Gaz de séchage : azote à 120°C .

Le traitement des spectres est effectué à l'aide du logiciel Masslynx.

3.3 Spectroscopie UV-visible

Les mesures UV-visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Cary 50 Scan du groupe Varian. Les spectres sont enregistrés sur une gamme de longueurs d'onde allant de 200 nm à 900 nm. Les échantillons sont placés soit dans une cuve d'épaisseur 1 cm pour les analyses liquides soit entre deux lames de verres pour les suivis cinétiques de photolyse d'amorceurs.

3.4 Spectroscopie infrarouge

Les analyses en spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Nicolet Avatar 320 ou d'un spectromètre Bruker Alpha-T FTIR. Cette technique d'analyse nous a permis d'une part de caractériser les molécules

synthétisées au laboratoire, mais également de réaliser des suivis cinétiques de polymérisations et de calculer les taux de conversions des matériaux obtenus après polymérisation réticulante.

3.4.1 Caractérisation de molécules organiques

Les analyses des molécules organiques en spectroscopie infrarouge ont été réalisées entre deux faces NaCl. Environ 15 μL de produit est déposé entre les deux faces puis analysé.

3.4.2 Suivis cinétiques de polymérisation

Les formulations sont réalisées en mélangeant les monomères avec le photo-amorceur dans les proportions voulues. L'homogénéisation de la formulation est réalisée par agitation. 15 μL de la formulation est déposé entre deux faces NaCl. Un spectre infrarouge est réalisé avant irradiation, puis le porte échantillon est irradié pendant différents temps cumulés. Un spectre infrarouge est réalisé entre chaque irradiation. La superposition des spectres du suivi cinétique de copolymérisation du HBVE avec le DEF en présence de 5% en masse de photo-amorceur est présentée Figure 77.

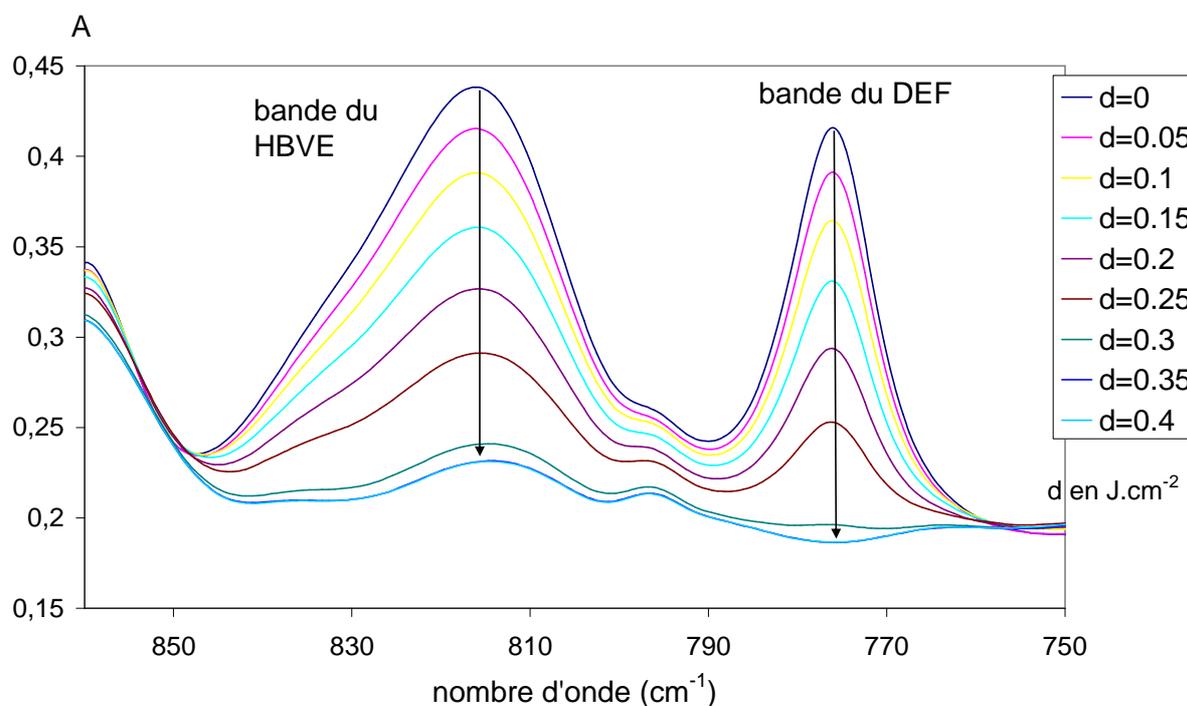


Figure 77 : Superposition des spectres infrarouge lors du suivi cinétique de copolymérisation du HBVE avec le DEF (%PA=5% en masse ; $\lambda=365 \text{ nm}$; $P=8 \text{ mW.cm}^{-2}$)

3.4.3 Mesures de conversion des réseaux

Les conversions des réseaux formés par réticulation des monomères polyfonctionnels sont mesurées en spectroscopie infrarouge. 5 mg de ces matériaux sont broyés et mélangés à 100 mg de KBr à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Une pastille est formée sous presse (10 tonnes) et introduite dans le spectromètre infrarouge.

3.5 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un appareil THERMO electron corporation, FLASHEA 1112 series.

3.6 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les polymères ont été étudiés par chromatographie d'exclusion stérique, avec un système de chromatographie d'exclusion stérique PL-GPC 50 Plus associé à un injecteur automatique PL-ASRT (Polymer laboratories, A Varian Inc. Company). Le détecteur utilisé est un réfractomètre différentiel (RI).

Le système d'analyse est composé de trois colonnes (Polymer laboratories, A Varian Inc. Company) en série : deux colonnes PLgel 5 μ m Mixed-C, 300 x 7,5 mm et une colonne PLgel 5 μ m 100, 300 x 7,5 mm. Le système dispose également d'une pré-colonne (PLgel 5 μ m Guard, 50 x 7,5 mm, Polymer laboratories, A Varian Inc. Company) ce qui ramène la longueur totale à 950 mm pour un temps d'analyse de 38 min.

Le THF est utilisé comme solvant d'élution avec un débit de 1 mL.min⁻¹. Le volume d'injection est de 100 μ L et la température du four de 35°C. Les solutions sont filtrées sur des filtres Millipore (20 μ m). Concernant les étalons, il s'agit d'une gamme de huit standards polystyrène de masses molaires 580 à 467000 g.mol, solutions de 1 mg/mL à 0,5 mg/mL en fonction de la masse molaire du standard.

3.7 Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GCMS)

Les analyses GC/MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse) ont été effectuées en utilisant les techniques d'ionisation chimique par l'ammoniac sur un appareil THERMOQUEST Trace GC 2000 Series. Les conditions sont les suivantes :

- Colonne capillaire DB1 (longueur : 25 m, diamètre : 0,32 mm)
- Gaz vecteur : Hélium (0,5 bar)
- Température injecteur : 250°C
- Ionisation chimique (NH₃)

3.8 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (Dynamic Scanning Calorimetry ou DSC) permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) d'un point de vue thermodynamique. L'appareil utilisé est un modèle Q100 de TA Instruments. L'échantillon à analyser est placé dans un creuset hermétique (la masse de l'échantillon est comprise entre 5 et 12 mg). Les analyses DSC ont été effectuées en mode modulé. La rampe de température utilisée était de 1,5°C.min⁻¹ allant de -70°C à 200°C. La modulation avait une amplitude de 0,5°C et une période de 90s.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour but de proposer de nouveaux monomères issus d'agro-ressources et d'en étudier leur réactivité. L'utilisation de matière première d'origine renouvelable en remplacement de dérivés issus de la pétrochimie est une voie de plus en plus explorée pour des raisons d'une part environnementale et d'autre part démographique et économique. En cherchant à obtenir des matériaux possédant un taux élevé de carbone d'origine renouvelable, notre projet de recherche s'insère dans cette problématique. La voie de mise en œuvre choisie pour synthétiser ces matériaux a été la copolymérisation radicalaire de type donneur/accepteur photo-amorcées après modification de monosaccharides par insertion de fonctions réactives de types éther d'allyle ou éther de vinyle.

En raison de la complexité de la structure de ces molécules, les phénomènes régissant leur copolymérisation par voie radicalaire sont nombreux, comme par exemple l'effet de la présence de sites de transfert ou encore l'effet de la présence de liaisons intermoléculaires fortes, conduisant à des variations de polarité et de viscosité. Dans un premier temps, nous avons donc étudié la réactivité d'éthers de vinyle et d'éthers d'allyle de structures simples, puis nous avons modifié progressivement la nature des monomères modèles en utilisant des molécules possédant un cycle oxygéné pour se rapprocher de la structure des sucres et enfin nous avons utilisé comme modèles des dérivés vinylés ou allylés de monosaccharides. Cette étude nous a permis de montrer la relation entre la structure des molécules modèles et leur réactivité en copolymérisation radicalaire de type donneur-accepteur photo-amorcée et notamment l'influence positive de la présence de liaisons intermoléculaires fortes telles que les liaisons hydrogène. La réactivité de dérivés vinylés de monosaccharides s'est donc montrée très bonne avec, pour le VIR et pour le VTMR en copolymérisation avec le DEF, des vitesses initiales $(R_p)_0$ respectivement de 51 et 31 $\text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Un modèle corrélant le paramètre δ_H de Hansen des monomères donneur et la vitesse initiale de polymérisation a été établi permettant d'envisager la réactivité d'autres monomères éther de vinyle de structures différentes en copolymérisation de type donneur-accepteur. Nous avons également pu comparer la réactivité des éthers de vinyle et des éthers d'allyle. Il a été montré d'une part la bonne réactivité des éthers de vinyle, comparable à celle des monomères acrylates, et d'autre part la possible utilisation de monomères éther d'allyle en copolymérisation de type donneur-accepteur. Notamment, nous avons observé la bonne réactivité des dérivés allylés de monosaccharides. En particulier, l'allyl-D-ribofuranoside s'est montré très réactif, ce résultat s'expliquant par la concentration élevée en fonctions hydroxyle.

Les copolymères synthétisés à partir des monomères modèles ont été analysés en terme de distribution de masse et de microstructure (composition, alternance, extrémités de chaînes) afin de comprendre les mécanismes intervenant lors de la copolymérisation donneur-accepteur et de mieux appréhender les mécanismes copolymérisation de dérivés vinylés ou allylés de monosaccharides. Les analyses poussées en spectroscopie de RMN HSQC ainsi qu'en spectrométrie de masse ESI ont permis de mettre en évidence des différences, en terme de microstructure et par conséquent de mécanisme, entre les copolymères issus d'éthers de vinyle et ceux issus d'éthers d'allyle. Des différences microstructurales ont également été montrées entre les copolymères synthétisés en solution et ceux obtenus en polymérisation en masse.

Dans un premier temps, des copolymères ont été synthétisés en solution, permettant ainsi une copolymérisation propre sans effet de viscosité. L'analyse microstructurale de ces copolymères a montré pour les éthers de vinyle une compétition entre une copolymérisation parfaitement alternée de type donneur-accepteur et la tendance à l'homopropagation du monomère accepteur. Les copolymères issus des éthers d'allyle présentent, quant à eux, une tendance à l'alternance, avec des rapports de réactivité faibles mais différents de zéro et donc la possible homopolymérisation des deux comonomères.

Dans un second temps, des copolymères modèles ont été synthétisés en masse en absence de solvant. Nous avons pu ainsi obtenir des macromolécules de plus grande taille, notamment pour les copolymères issus d'éthers de vinyle. Les compositions de ces copolymères ont été déterminées confirmant une copolymérisation parfaitement alternée pour les éthers de vinyle avec un monomère accepteur. Les éthers d'allyle ont montré une compétition entre leur copolymérisation avec le comonomère accepteur et l'homopolymérisation de ce dernier.

L'analyse des extrémités des macromolécules a également permis d'obtenir des informations précises sur les mécanismes de polymérisation et en particulier sur l'importance des réactions de transfert. Nous avons montré la prédominance de ces réactions pour les copolymérisations mettant en jeu les éthers d'allyle, avec la présence d'un site privilégiant l'arrachement d'hydrogènes.

La bonne compréhension de la réactivité des monomères éthers d'allyle et éthers de vinyle en copolymérisation radicalaire photo-amorcées ainsi que la connaissance des mécanismes réactionnels nous a permis d'envisager de manière rationnelle l'étude de la réactivité de monomères polyfonctionnels afin d'obtenir des réseaux tridimensionnels. Deux molécules modèles polyfonctionnelles issues de monosaccharides utilisant des fonctions réactives éthers d'allyle ont été étudiées durant ce projet. Nous avons pu montrer la possibilité d'obtenir des matériaux organiques à fort taux de carbones renouvelables par formation de réseaux tridimensionnels. Ces réseaux ont également été caractérisés par des analyses thermiques.

La bonne réactivité des monomères modèles éthers de vinyle permet d'envisager en perspective de ce travail de thèse l'obtention de matériaux à partir de dérivés de monosaccharides possédant plusieurs fonctions réactives éther de vinyle. Il sera alors possible de réaliser des réseaux tridimensionnels fortement convertis et possédant des caractéristiques permettant d'envisager des applications par exemple dans le domaine des revêtements.

Enfin, la bonne compréhension de la réactivité ainsi que des mécanismes de copolymérisation sur des monomères modèles simples permet d'entrevoir la possibilité d'obtenir des matériaux à partir de molécules plus complexes issues de ressources renouvelables tels que des oligosaccharides modifiés. Ces molécules pourraient s'avérer être de meilleurs candidats pour la synthèse de matériaux possédant des propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes.

Bibliographie

- 1 - Meunier, F ; Meunier-Castelain, C, *Adieu pétrole...*, 2006, 235 pp., Dunod Paris
- 2 - Livre Blanc : énergie pour l'avenir : les sources d'énergie renouvelables, Commission des Communautés Européennes, Bruxelles, novembre 1997
- 3 - Colonna, P, *La chimie verte*, 2006, 532 pp., Lavoisier Paris
- 4 - Lancaster, M., *Green Chemistry: An Introductory Text*. 2002; 310 pp., Drew University Madison
- 5- Belgacem, M. N.; Gandini, A.; Editors, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008; p 552 pp., Elsevier Boston
- 6 - Gandini, A.; Belgacem, M. N., Introduction to the chemical exploitation of renewable materials. *Actualite Chimique* **2002**, (11-12), 6-14.
- 7 - Rinaudo, M., Alginates and carrageenans. *Actualite Chimique* **2002**, (11-12), 35-38.
- 8 - Okkerse, C.; van Bekkum, H., From fossil to green. *Green Chemistry* **1999**, 1, (2), 107-114.
- 9 - Ogier, J. C.; Ballerini, D.; Leygue, J. P.; Rigal, L.; Pourquoi, J., Ethanol production from lignocellulosic biomass. *Oil & Gas Science and Technology* **1999**, 54, (1), 67-94.
- 10 - Anastas, P.; Warner, J., *Green Chemistry: Theory and Practice*. 1998; 160 pp., Oxford Univ. Press Oxford
- 11 - Plusquellec, D.; Chevalier, G.; Talibert, R.; Wroblewski, H., Synthesis and characterization of 6-O-(N-heptylcarbonyl)-methyl-alpha-D-glucopyranoside, a new surfactant for membrane studies. *Analytical biochemistry* **1989**, 179, (1), 145-53.
- 12 - Rabetafika, H. N.; Paquot, M.; Dubois, P., Features of plant-based polymers with special applications in plastic field. *Biotechnologie, Agronomie, Societe et Environnement* **2006**, 10, (3), 185-196.
- 13 - Monties, B., *Les Polymères Végétaux: Polymères Pariétaux et Alimentaires non Azotés*. 1980; 343 pp., Bordas Paris
- 14 - Hartmann, M. H., High molecular weight polylactic acid polymers. *Biopolymers from Renewable Resources* **1998**, 367-411.
- 15 - Doi, Y.; Steinbuechel, A.; Editors, *Biopolymers, Volume 4: Polyesters III, Applications and Commercial Products*. 2002; 398 pp., Wiley: Weinheim
- 16 - Moore, J. A.; Bunting, W. W., Polyesters and polyamides containing isomeric furan dicarboxylic acids. *Polymer Science and Technology (Plenum)* **1985**, 31, (Adv. Polym. Synth.), 51-91.

- 17 - Moreau, C.; Belgacem, M. N.; Gandini, A., Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers. *Topics in Catalysis* **2004**, 27, (1-4), 11-30.
- 18 - Pelletier, H.; Gandini, A., Preparation of acrylated and urethanated triacylglycerols. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2006**, 108, (5), 411-420.
- 19 - Pelletier, H.; Belgacem, N.; Gandini, A., Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, (6), 3218-3221.
- 20 - Buchholz, K.; Yaacoub, E.; Warn, S.; Skeries, B.; Wick, S.; Boeker, M. Polymers of unsaturated sugars, their preparation and their use. 94-4408391, 4408391, 19940312., 1995.
- 21 - Deppe, O.; Glumer, A.; Yu, S.; Buchholz, K., Synthesis and co-polymerization of an unsaturated 1,5-anhydro-D-fructose derivative. *Carbohydrate Research* **2004**, 339, (12), 2077-2082.
- 22 - Black, W. A. P.; Dewar, E. T.; Rutherford, D., Polymerization of unsaturated derivatives of 1,2:5,6-di-O-isopropylidene-D-glucofuranose. *Journal of the Chemical Society* **1963**, (Sept.), 4433-9.
- 23 - Kawasaki, T.; Osaka, Y.; Yamaguchi, Y.; Ono, S. High polymeric substance having saccharide side chains. 81-290206, 4465827, 19810805., 1984.
- 24 - Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E., *Organic Chemistry, Pt. 1. 2nd Ed.* 1996; 628 pp., Wiley New York
- 25 - Clacens, J. M.; Pouilloux, Y.; Barrault, J., Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis, A: General* **2002**, 227, (1-2), 181-190.
- 26 - Klotz, W.; Schmidt, R. R., Anomeric O-alkylation. 11. Anomeric O-alkylation of O-unprotected hexoses and pentoses - convenient synthesis of decyl, benzyl, and allyl glycosides. *Liebigs Annalen der Chemie* **1993**, (6), 683-90.
- 27 - Jarosz, S.; Szewczyk, K., Allylation of sugar diols under phase transfer conditions using potassium carbonate as a base. Unexpected formation of cyclic carbonates. *Polish Journal of Chemistry* **2000**, 74, (8), 1115-1122.
- 28 - Bhattacharjee, A.; Chattopadhyay, P.; Kundu, A. P.; Mukhopadhyay, R.; Bhattacharjya, A., A simple procedure for O-allylation of carbohydrate derivatives using phase transfer catalyst. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* **1996**, 35B, (1), 69-70.
- 29 - Dubber, M.; Lindhorst, T. K., Synthesis of octopus glycosides: core molecules for the construction of glycoclusters and carbohydrate-centered dendrimers. *Carbohydrate Research* **1998**, 310, (1-2), 35-41.

- 30 - Boysen, M. M. K.; Lindhorst, T. K., An unusual side-reaction in the perallylation of a glucoside brought about by sodium hydride. *Journal of Carbohydrate Chemistry* **2000**, 19, (3), 407-412.
- 31 - Fischer, E., *Chem. Ber.* **1893**, 26, 2400-2410.
- 32 - Finch, P.; Iskander, G. M.; Siriwardena, A. H., Convenient syntheses of 2,3,5-tri-O-benzyl-arabino- and -ribofuranoses via their allyl glycosides. *Carbohydrate Research* **1991**, 210, 319-25.
- 33 - Ruiz, J. M. J.; Osswald, G.; Petersen, M.; Fessner, W. D., The "Natural Strategy" for the glycosidase-assisted synthesis of simple glycosides. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2001**, 11, (4-6), 189-197.
- 34 - Trofimov, B. A.; Parshina, L. N.; Oparina, L. A.; Tantsyrev, A. P.; Khil'ko, M. Y.; Vysotskaya, O. V.; Stepanov, A. V.; Gusarova, N. K.; Henkelmann, J., Direct vinylation of glucose derivatives with acetylene. *Tetrahedron* **2007**, 63, (47), 11661-11665.
- 35 - Okimoto, Y.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y., Development of a Highly Efficient Catalytic Method for Synthesis of Vinyl Ethers. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (8), 1590-1591.
- 36 - Watanabe, W. H.; Conlon, L. E., Homogeneous metal salt catalysis in organic reactions. I. The preparation of vinyl ethers by vinyl transesterification. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79, 2828-33.
- 37 - Perrine, T. D.; Glaudemans, C. P. J.; Ness, R. K.; Kyle, J.; Fletcher, H. G., Jr., Syntheses with partially benzylated sugars. VII. The anomeric vinyl D-glucopyranosides. *Journal of Organic Chemistry* **1967**, 32, (3), 664-9.
- 38 - Weintraub, P. M.; King, C.-H. R., Syntheses of Steroidal Vinyl Ethers Using Palladium Acetate-Phenanthroline as Catalyst. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62, (5), 1560-1562.
- 39 - Handerson, S.; Schlaf, M., Palladium(II)-Catalyzed Transfer Vinylation of Protected Monosaccharides. *Organic Letters* **2002**, 4, (3), 407-409.
- 40 - Bosch, M.; Handerson, S.; Schlaf, M., Optimized synthesis of vinyl ether sugars and vinyl glycosides through transfer vinylation catalyzed by (4,7-ph₂-phen) Pd(OOCCF₃)₂. *Journal of Carbohydrate Chemistry* **2008**, 27, (2), 103-112.
- 41 - Matsuzaki, K.; Ito, H.; Kawamura, T.; Uryu, T., Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies on the stereochemical configurations of 2,4-dimethoxypentane and poly(alkyl vinyl ethers). *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1973**, 11, (5), 971-87.
- 42 - Fujimori, K.; Organ, P. P.; Costigan, M. J.; Craven, I. E., Relative reactivity of free monomers and donor-acceptor complex in alternating copolymerization of isobutyl vinyl ether with maleic anhydride from rate of polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* **1986**, A23, (5), 647-55.

- 43 - Zubov, V. P.; Kumar, M. V.; Masterova, M. N.; Kabanov, V. A., Reactivity of allyl monomers in radical polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* **1979**, A13, (1), 111-31.
- 44 - Burget, D.; Mallein, C.; Fouassier, J. P., Visible light induced polymerization of maleimide-vinyl and maleimide-allyl ether based systems. *Polymer* **2003**, 44, (25), 7671-7678.
- 45 - Crivello, J. V.; Rajaraman, S. K., Transition metal-catalyzed tandem isomerization and cationic polymerization of allyl ethers. II. Structural and mechanistic studies. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1997**, 35, (10), 1985-1997.
- 46 - Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Sasano, M., Synthesis of functional polymers bearing cyclic carbonate groups from (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl vinyl ether. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 32, (2), 301-8.
- 47 - Decker, C.; Bianchi, C.; Decker, D.; Morel, F., Photoinitiated polymerization of vinyl ether-based systems. *Progress in Organic Coatings* **2001**, 42, (3-4), 253-266.
- 48 - Bevington, J. C.; Huckerby, T. N.; Hunt, B. J.; Jenkins, A. D., The effects of allyl ethers upon radical polymerizations. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry* **2001**, A38, (7), 627-640.
- 49 - Johansson, M.; Hult, A., Influence of allyl ethers on free radical polymerization of styrene. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1991**, 29, (1), 9-14.
- 50 - Johansson, M.; Hult, A., Influence of allyl ethers in coating resins. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1991**, 29, (11), 1639-44.
- 51 - Mahrholz, T.; Klein, J.; Klein, T., New poly(sodium carboxylate)s based on saccharides, 1: Synthesis and characterization of ionic allyl glycoside polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, 203, (18), 2640-2649.
- 52 - Du Plessis, T. A.; Lustig, A.; Greyling, E., Radiation-induced copolymerization of ethyl vinyl ether with dibutyl maleate. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* **1977**, A11, (5), 1015-25.
- 53 - Baldwin, M. G., Kinetics of alternating copolymerization. *Journal of Polymer Science* **1965**, 3, (2;Pt. A), 703-10.
- 54 - Odian, G., *Principles of Polymerization, 4th Edition*. 2004; 768 pp., Wiley New York
- 55 - Alfrey, T., Jr.; Price, C. C., Relative reactivities in vinyl copolymerization. *Journal of Polymer Science* **1947**, 2, 101-6.
- 56 - Braun, D.; Hu, F., Polymers from non-homopolymerizable monomers by free radical processes. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, (3), 239-276.
- 57 - Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Editors, *Polymer Handbook, Fourth Edition*. 1998; p 1920 pp., Wiley New York

- 58 - Bengough, W. I.; Park, G. B.; Young, R. A., Free radical initiated polymerization of diethylfumarate. *European Polymer Journal* **1975**, 11, (4), 305-8.
- 59 - Carta, F. S.; Soccol, C. R.; Ramos, L. P.; Fontana, J. D., Production of fumaric acid by fermentation of enzymic hydrolyzates derived from cassava bagasse. *Bioresource Technology* **1998**, 68, (1), 23-28.
- 60 - Jansen, J. F. G. A.; Houben, E. E. J. E.; Tummers, P. H. G.; Wienke, D.; Hoffmann, J., Real-time infrared determination of photoinitiated copolymerization reactivity ratios: Application of the Hilbert transform and critical evaluation of data analysis techniques. *Macromolecules* **2004**, 37, (6), 2275-2286.
- 61 - Chernyshev, A. V.; Soini, A. E., Free radical dispersion polymerization of styrene in a mixture of 2-propanol and tetrahydrofuran. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36, (15), 2757-2761.
- 62 - Mereyala, H. B.; Lingannagaru, S. R., A study of Pd(II)Cl₂CuCl catalyzed Wacker reaction for the deprotection of 2-propenyl and 1-propenyl ethers. *Tetrahedron* **1997**, 53, (51), 17501-17512.
- 63 - Mereyala, h. B.; Guntha, S., A novel, mild palladium mediated deprotection of O-allyl and prop-1-enyl ethers. *Tetrahedron Letters* **1993**, 34, (43), 6929-30.
- 64 - Wang, H.; Sun, L.; Glazebnik, S.; Zhao, K., Peralkylation of saccharides under aqueous conditions. *Tetrahedron Letters* **1995**, 36, (17), 2953-6.
- 65 - Barker, R.; Fletcher, H. G., 2,3,5-Tri-O-benzyl-D-ribosyl and -L-arabinosyl bromides. *Journal of Organic Chemistry* **1961**, 26, 4605-9.
- 66 - Behr, J.-B.; Erard, A.; Guillerm, G., A facile and rapid route to a new series of pyrrolizidines structurally related to (+)-alexine and (+)-australine. *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, (7), 1256-1262.
- 67 - Dietlin, C.; Lalevee, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P.; Visconti, M.; Li Bassi, G.; Norcini, G., Reactivity and efficiency of difunctional radical photoinitiators. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107, (1), 246-252.
- 68 - Patacz, C.; Defoort, B.; Coqueret, X., Electron-beam initiated polymerization of acrylate compositions 1 : FTIR monitoring of incremental irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2000**, 59, (3), 329-337.
- 69 - Yu, O.; Nauman, S.; Santerre, J. P.; Zhu, S., Photopolymerization behavior of di(meth)acrylate oligomers. *Journal of Materials Science* **2001**, 36, (15), 3599-3605.
- 70 - Bruke, J., Solubility Parameters: Theory and application. *The book and Paper Group Annual, volume three* **1984**.
- 71 - Stefanis, E.; Panayiotou, C., Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution Method. *International Journal of Thermophysics* **2008**, 29, (2), 568-585.

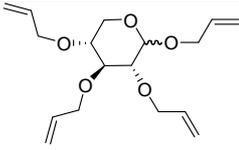
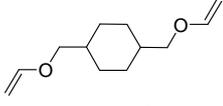
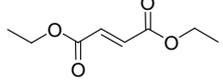
- 72 - Turro, N. J.; Kleinman, M. H.; Karatekin, E., Electron spin polarization and time-resolved electron paramagnetic resonance: applications to the paradigms of molecular and supramolecular photochemistry. *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, 39, (24), 4437-4461.
- 73 - Valderas, C.; Bertolotti, S.; Previtali, C. M.; Encinas, M. V., Influence of the amine structure on the polymerization of methyl methacrylate photoinitiated by aromatic ketone/amine. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (16), 2888-2893.
- 74 - Berchtold, K. A.; Nie, J.; Stansbury, J. W.; Hacıoglu, B.; Beckel, E. R.; Bowman, C. N., Novel Monovinyl Methacrylic Monomers Containing Secondary Functionality for Ultrarapid Polymerization: Steady-State Evaluation. *Macromolecules* **2004**, 37, (9), 3165-3179.
- 75 - Degirmenci, I.; Avci, D.; Aviyente, V.; Van Cauter, K.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M., Density functional theory study of free-radical polymerization of acrylates and methacrylates: structure-reactivity relationship. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2007**, 40, (26), 9590-9602.
- 76 - Jansen, J. F. G. A.; Dias, A. A.; Dorsch, M.; Coussens, B., Fast Monomers: Factors Affecting the Inherent Reactivity of Acrylate Monomers in Photoinitiated Acrylate Polymerization. *Macromolecules* **2003**, 36, (11), 3861-3873.
- 77 - Lee, T. Y.; Roper, T. M.; Joensson, E. S.; Guymon, C. A.; Hoyle, C. E., Influence of Hydrogen Bonding on Photopolymerization Rate of Hydroxyalkyl Acrylates. *Macromolecules* **2004**, 37, (10), 3659-3665.
- 78 - Pichavant, L.; Guillermain, C.; Duchiron, S.; Coqueret, X., Compared Reactivity of Allyl Ribosides in UV-Initiated Free Radical Copolymerization with Acceptor Monomers. *Biomacromolecules* **2009**, 10, (2), 400-407.
- 79 - Yoo, S. J.; Pace, G. V.; Khoo, B. K.; Lech, J.; Hartman, T. G., Mass spectrometry and gas chromatographic retention indices of selected UV/EB-curable monomers and photoinitiators commonly used in food packaging print and coating formulations. *RadTech Report* **2004**, 18, (3), 60-68.
- 80 - Olson, K. G.; Butler, G. B., Stereochemical evidence for the participation of a donor-acceptor complex in alternating copolymerizations. 2. Copolymer structure. *Macromolecules* **1984**, 17, (12), 2486-501.
- 81 - Yoshimura, M.; Mikawa, H.; Shirota, Y., Studies on the mechanism of alternating radical copolymerization: quantitative separation of the participation of the free monomer and the charge-transfer complex monomer in the N-vinylcarbazole diethyl fumarate and N-vinylcarbazolefumaroneitrile systems. *Macromolecules* **1978**, 11, (6), 1085-91.
- 82 - Liu, G.-D.; Zhang, Y.; Qu, X.-W.; Zhang, L.-C., Kinetic model of mechanism of alternating radical copolymerization and its quantitative treatment method. *Polymer International* **2003**, 52, (6), 987-992.

- 83 - Gaylord, N. G., Allyl polymerization. IV. Effective chain transfer in polymerization of allylic monomers. *Journal of Polymer Science* **1956**, 22, 71-8.
- 84 - Buback, M.; Guenzler, F.; Russell, G. T.; Vana, P., Determination of the Mode of Termination in Radical Polymerization via Mass Spectrometry. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2009**, 42, (3), 652-662.
- 85 - Ball, C. P.; Derrick, P. J., Physical methods and techniques. Part II. Mass spectrometry. *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section B: Organic Chemistry* **1994**, 90, 21-49.
- 86 - Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F., Self-calibrating property of matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight spectra of polymeric materials. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1994**, 8, (12), 981-4.
- 87 - Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F., 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoic acid: a solid matrix for matrix-assisted laser desorption/ionization of polystyrene. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1994**, 8, (12), 1011-15.
- 88 - Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H., Probing mechanistic features of conventional, catalytic and living free radical polymerizations using soft ionization mass spectrometric techniques. *Polymer* **2004**, 45, (23), 7791-7805.
- 89 - Bera, S. C.; Mukherjee, R. K.; Chowdhury, M., Spectra of benzil. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, (2), 754-61.
- 90 - Otsu, T.; Yasuhara, T.; Shiraishi, K.; Mori, S., Polymers from 1,2-disubstituted ethylenic monomers. XI. Radical high polymerization of di-tert-butyl fumarate and novel synthesis of high molecular weight poly(fumaric acid) from its polymer. *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)* **1984**, 12, (5), 449-56.
- 91 - Eck, R.; Simon, H., Preparation of (S)-2-substituted succinates by stereospecific reductions of fumarate and derivatives with resting cells of *Clostridium formicoaceticum*. *Tetrahedron* **1994**, 50, (48), 13631-40.
- 92 - Cytec surface specialties, Fiche de données de sécurité conforme à la directive 2001/58/CE, additol HDMAP
- 93 - Buback, M.; Frauendorf, H.; Guenzler, F.; Vana, P., Electrospray ionization mass spectrometric end-group analysis of PMMA produced by radical polymerization using diacyl peroxide initiators. *Polymer* **2007**, 48, (19), 5590-5598.
- 94 - Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. 1953; p 672 pp., Ithaca New York
- 95 - Fouassier, J.-P.; Editor, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*. 1995; 388 pp., Hanser Munich
- 96 - Pappas, S. P.; Editor, *Radiation Curing: Science and Technology*. 1992; 448 pp., Plenum Press New York

- 97 - Pichavant, L.; Coqueret, X., Optimization of a UV-curable acrylate-based protective coating by experimental design. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 63, (1), 55-62.
- 98- Jonsson, S.; Hasselgren, C.; Ericsson, J. S.; Johansson, M.; Clark, S.; Miller, C.; Hoyle, C. E., Oxygen accelerating effects in copolymerization of donor - acceptor pairs. *RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Apr. 19-22, 1998* **1998**, 189-206.
- 99 - Kamata, H.; Ohta, K.; Kai, K. Curable polymer compounds for photosensitive compositions with good photosensitivity. 2004-JP74712004106431, 20040525., 2004.
- 100 - Seebach, D.; Hungerbuehler, E.; Naef, R.; Schnurrenberger, P.; Weidmann, B.; Zueger, M., Titanate-mediated transesterifications with functionalized substrates. *Synthesis* **1982**, (2), 138-41.
- 101 - Claudy, P.; Vignon, J. M., Temperature modulated DSC theoretical interpretation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 60, (2), 333-343.
- 102 - Schawe, J. E. K., Principles for the interpretation of modulated temperature DSC measurements. Part 1. Glass transition. *Thermochimica Acta* **1995**, 261, 183-94.
- 103 - Pan, J.; Li, G.; Chen, Z.; Chen, X.; Zhu, W.; Xu, K., Alternative block polyurethanes based on poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol). *Biomaterials* **2009**, 30, (16), 2975-84.
- 104 - Wen, T.-C.; Wang, Y.-J.; Cheng, T.-T.; Yang, C.-H., The effect of DMPA units on ionic conductivity of PEG-DMPA-IPDI waterborne polyurethane as single-ion electrolytes. *Polymer* **1999**, 40, (14), 3979-3988.
- 105 - Haseebuddin, S.; Raju, K. V. S. N.; Yaseen, M., Applicability of the WLF equation to polyurethane polyols and film properties of their resins. *Progress in Organic Coatings* **1997**, 30, (1-2), 25-30.

Abréviations et symboles

Nom usuel	Formule développée	Nomenclature systématique	Acronyme
Ethyl-vinyl-éther		1-(vinyloxy)éthane	EVE
Butyl-vinyl-éther		1-(vinyloxy)butane	BVE
Hydroxybutyl-vinyl-éther		4-(vinyloxy)butan-1-ol	HBVE
Hexyl-vinyl-éther		1-(vinyloxy)hexane	HVE
3-vinyl-1,2-isopropylidène glycérol		2,2-diméthyl-4-(vinyloxyméthyl)-1,3-dioxolane	VIG
Ether vinylique du carbonate de glycérol		4-(vinyloxyméthyl)-1,3-dioxolan-2-one	VCG
5-vinyl-isopropylidène-D-ribofuranose		5- <i>O</i> -vinyl-2,3- <i>O</i> -isopropylidène-D-ribofuranose	VIR
Vinyl triméthyl-D-ribofuranoside		Vinyl-2,3,5-tri- <i>O</i> -méthyl-D-ribofuranoside	VTMR
Allyl-éthyl-éther		1-(allyloxy)éthane	AEE
Allyl-hexyl-éther		1-(allyloxy)hexane	AHE
3-allyl-1,2-isopropylidène glycérol		4-(allyloxyméthyl)-2,2-diméthyl-1,3-dioxolane	AIG
Ether allylique du carbonate de glycérol		4-(allyloxyméthyl)-(1,3)-dioxolan-2-one	ACG
Allyl D-ribofuranoside		Allyl D-ribofuranoside	AR
Allyl isopropylidène-D-ribofuranoside		Allyl-2,3- <i>O</i> -isopropylidène-D-ribofuranoside	AIR
Allyl triméthyl-D-ribofuranoside		Allyl-2,3,5-tri- <i>O</i> -méthyl-D-ribofuranoside	ATMR
		Allyl-5- <i>O</i> -éthylfumaroyl-2,3- <i>O</i> -isopropylidène-D-ribofuranoside	FAIR
		Allyl-5- <i>O</i> -éthylmaleoyl-2,3- <i>O</i> -isopropylidène-D-ribofuranoside	MAIR

Tétraallyl-D-xylopyranoside		Allyl-2,3,5-tri-O-allyl-D-xylopyranoside	TAX
Cylcohexanedimethanol-divinyl-ether		1,4-bis(vinylloxyméthyl)cyclohexane	CHVE
Fumarate de diéthyle		Fumarate de diéthyle	DEF
Maléate de diéthyle		Maléate de diéthyle	DEM

AIBN	Azobisisobutyronitrile
Ac	Groupe ment acétyle
BA	Acrylate de butyle
Bu	Groupe ment butyle
CCM	Chromatographie sur couche mince
Cp	Capacité calorifique à pression constante
D	Monomère donneur
d	dose d'irradiation
δ	Déplacement chimique
δ_H	Paramètre d'interactions fortes de Hansen
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
\overline{DP}_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
DSC	Analyse enthalpique différentielle
ESI-MS	Spectrométrie de masse par ionisation electrospray
Et	Groupe ment éthyle
F_i	Fraction molaire du monomère i dans un copolymère
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> RMN à deux dimensions par couplage carbone-hydrogène
I_a	Intensité absorbée
IP	Indice de polymolécularité
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
k_i	constante de vitesse pour la réaction i
λ	Longueur d'onde
M	Masse molaire

MDSC	Analyse enthalpique différentielle modulée
\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre
\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en masse
P	Puissance d'irradiation
PA	Photo-amorceur
PA _i	Fragment i du photo-amorceur
ϕ	Rendement quantique
π	Conversion
R ^o	Radical libre
r _i	Rapport de réactivité
RMN	Résonance magnétique nucléaire
(R _p) ₀	Vitesse initiale de polymérisation
T _{amb}	Température ambiante
T _g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet

Résumé :

L'utilisation de la biomasse comme source de matière première renouvelable constitue une alternative jugée économiquement et écologiquement prometteuse pour obtenir de nouveaux polymères de synthèse. Les voies possibles sont néanmoins très nombreuses. Elles méritent d'être explorées et évaluées par des études approfondies en vue de retenir les options les plus pertinentes. Dans le cadre de la valorisation d'agro-ressources, la synthèse de monomères éther de vinyle et éther d'allyle à partir de monosaccharides a été envisagée.

Le design de nouveaux monomères non conventionnels passe par la connaissance de la réactivité de modèles simples. Dans un premier temps, l'étude de monomères monofonctionnels en copolymérisation radicalaire de type donneur-accepteur photo-amorcée a été réalisée en utilisant des monomères alkylés simples et en modifiant progressivement la structure jusqu'à l'étude de dérivés de sucre. La bonne réactivité de ces modèles ainsi que la relation entre la structure et la réactivité ont été montrées, avec notamment l'augmentation de la vitesse de copolymérisation avec la présence de liaisons physiques fortes. Les copolymères obtenus par cette voie ont été caractérisés en terme de microstructure (composition, enchaînement, extrémités de chaînes) permettant la mise en évidence des mécanismes réactionnels.

La bonne connaissance de la réactivité de ces modèles a ensuite permis l'étude de la réactivité de monomères allylés polyfonctionnels afin d'obtenir des matériaux organiques par la formation de réseaux tridimensionnels. Les propriétés physiques de ces matériaux ont pu être caractérisées et ont laissées entrevoir d'éventuelles applications.

Mots-clés : biomasse ; monosaccharides ; copolymérisation donneur-accepteur ; éther de vinyle ; éther d'allyle ; réseaux

DESIGN, SYNTHESIS AND REACTIVITY OF MONOMERS FROM AGRO-RESOURCES FOR FREE RADICAL POLYMERIZATION

The use of biomass as a source of renewable raw material is an economically and environmentally promising alternative for new synthetic polymers. Numerous ways are possible for the same. These ways shall be explored and evaluated in detail in order to retain the most relevant options. The synthesis of vinyl and allyl ether monomers from carbohydrates has been proposed to upgrade agro-resources.

The knowledge on the reactivity of simple models is essential for designing new non-conventional monomers. To begin with the study of monofunctional monomers in a photo-initiated donor-acceptor radical copolymerization was performed by using simple alkylated monomers. This was followed by gradually modifying the structure of these monomers to study the corresponding sugar derivatives. The good reactivity of these chemical moieties and the relationship between the structure and reactivity has been demonstrated. An increased copolymerization rate due to presence of physical interactions was also observed. The copolymers thus obtained, have been characterized in terms of their microstructure (i.e. composition, chaining, chain-endings) to investigate the reaction mechanisms.

A good knowledge of the reactivity of these models allowed the study of the reactivity of the polyfunctional allyl monomers and obtains organic materials by formation of three-dimensional networks. Physical properties of these materials have been characterized and the results are promising to enable their role in possible applications.

Keywords: biomass; carbohydrates; donor-acceptor copolymerization; vinyl ether; allyl ether; networks