



HAL
open science

Fonctionnalisation des Polycarbohydrates par Téломérisation avec les Diènes (Butadiène et Isoprène)

Wissam Zahreddine

► **To cite this version:**

Wissam Zahreddine. Fonctionnalisation des Polycarbohydrates par Téломérisation avec les Diènes (Butadiène et Isoprène). Catalyse. Université de Lyon; Université Libanaise, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1151 . tel-01811479

HAL Id: tel-01811479

<https://theses.hal.science/tel-01811479>

Submitted on 9 Jun 2018

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

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

N°d'ordre

NNT: 2017LYSE1151

THESE de DOCTORAT COTUTELLE

Entre

l'Université Claude Bernard Lyon 1

Et

l'Université Libanaise

**Ecole Doctorale N° 206
(Ecole doctorale de chimie)**

Spécialité de doctorat : Chimie

Discipline : Catalyse et chimie de bio-sources

Soutenue publiquement le 5/9/2017, par :

Wissam ZAHREDDINE

Fonctionnalisation des Polycarbohydrates par Télomérisation avec les Diènes (Butadiène et Isoprène)

Devant le jury composé de :

Pr. Sandrine BOUQUILLON, Université de Reims

Pr. Joseph SAAB, Université St-Esprit Kaslik

Pr. Nada JABER, Université Libanaise

Dr. Catherine PINEL, IRCELYON

Pr. Bruno ANDRIOLETTI, Université Lyon 1

Pr. Mahmoud FARAJ, Université Libanaise

Pr. Ali KANJ, Université Libanaise

Dr. Franck RATABOUL, IRCELYON

Pr. Iyad KARAME, Université Libanaise

Dr. Laurent DJAKOVITCH, IRCELYON

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Cette thèse est dédiée :

À mon père Issam Zahreddine

et

En hommage à ma mère Daad Zahreddine, que j'ai perdue depuis quelque mois, je lui dis que c'est très dur de terminer la thèse sans toi, alors que sans toi je n'aurais pas pu arriver à ce stade de réussite, tu resteras mon ange gardien et tu resteras avec moi à tout moment.

“Le véritable voyage de découverte ne consiste pas à chercher de nouveaux paysages, mais à avoir de nouveaux yeux.”

Marcel Proust

Remerciements

J'exprime, tout d'abord, ma profonde gratitude aux Drs Catherine PINEL, Laurent DJAKOVITCH et Pr Iyad KARAMÉ de m'avoir accepté dans leurs laboratoires (IRCELYON-FR et LCOM-LB) afin d'effectuer cette thèse en cotutelle entre l'UCBL et l'UL avec un sujet d'actualité concernant la chimie d'aujourd'hui et de demain tout en assurant les meilleures conditions pour mes travaux de recherches. Je vous remercie de m'avoir formé aux niveaux théorique et pratique des techniques de laboratoire.

J'exprime aussi mes remerciements les plus sincères aux Drs Franck RATABOUL et Ali KANJ qui m'ont encadré et qui ont veillé au bon déroulement de ma thèse. Un grand merci à toi Franck qui a suivi de près mes travaux et qui m'a appris des techniques diverses. Je vous remercie tous infiniment.

Un grand merci à la directrice d'IRCELYON, Dr Catherine PINEL, pour m'avoir soutenu et motivé tout au long du projet, pour les échanges scientifiques précieux et les rapports humains qui ont rythmé nos années de collaboration.

Mes remerciements les meilleurs vont aux Prs Sandrine BOUQUILLON et Joseph SAAB qui ont accepté de juger le manuscrit de ma thèse. Je tiens, également, à remercier de tout mon cœur les Prs Nada JABER, Bruno ANDRIOLETTI et Mahmoud FARAJ pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie l'ancien directeur d'IRCELYON, Monsieur Michel LACROIX pour m'avoir accueilli au sein de l'institut, ainsi que pour sa sympathie et son soutien.

Je tiens à remercier les personnels d'IRCELYON, particulièrement MMes Lorraine CHRIST, Chantal LORENTZ et M. Stéphane MANGEMATIN. Je remercie tous mes collègues du groupe CDFA à IRCELYON, et au LCOM.

A Monsieur Iyad KARAME', je lui dis que vous êtes pour moi plus qu'un encadrant, vous êtes mon ami et un membre de ma famille, je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi, pour votre support et pour votre compréhension.

Je n'oublie pas de remercier l'Université Libanaise et le CNRS Français pour le financement de mes travaux de recherche. Je suis fier de mon cursus à mon université,

l'Université Libanaise, qui fut ma grande famille et c'est grâce à cette institution prestigieuse que j'ai pu faire mon éducation supérieure.

Je suis extrêmement sensible à remercier mon père « Issam », ma mère « Daad », mon frère « Bahaa », ma fiancée « Dina », ma tante « Omayma » et mes oncles « Ghassan et Yasser » pour leur soutien et leur support.

Abréviations

AGU	unité anhydroglucosidique
G1	unité galactose du monomère de la gomme de guar
M1	unité mannose du monomère de la gomme de guar
ChitAc	unité acétylglucosamine du monomère de chitosane
ChitNH ₂	unité N-glucosamine du monomère de chitosane
DS	degré de substitution
DS _{maxE}	degré de substitution maximal expérimental
n/iso	rapport des télomères linéaires (n) et des télomères ramifiés (iso)
%C thé	teneur théorique en carbone
%C exp	teneur expérimental en carbone
%H thé	teneur théorique en hydrogène
%H exp	teneur expérimental en hydrogène
%N thé	teneur théorique en azote
%N exp	teneur expérimentale en azote
dppb	1,1-bis(diphénylphosphino)butane
dppe	1,1-bis(diphénylphosphino)éthane
dppm	1,1-bis(diphénylphosphino)méthane
dppp	1,1-bis(diphénylphosphino)propane
TOMPP	tris(2-méthoxyphényl)phosphine
TPPMS	3-(diphénylphosphino)benzènesulfonate de sodium
TPMPP	tris(4-méthoxyphényl)phosphine
TPPTS	3,3',3''-phosphinetriyltribenzènesulfonate de trisodium
TTPTS	sel de 4,4',4''-triméthyl,3,3',3''-trisulfophénylphosphine
TXPTS	2,2',2'',4,4',4''-sésquiméthyl5,5',5''-trisulfophényl phosphine trisodique
dvds	1,1,3,3-tetraméthyl-1,3-divinyl-disiloxane
DMF	diméthyl formamide
DMSO	diméthyl sulfoxyde
EG	éthylène glycol
ATG	analyse thermogravimétrique
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
HSQC	heteronuclear single-quantum correlation

Table des matières

Résumé.....	1
Introduction générale.....	2
Chapitre 1.....	4
Bibliographie.....	4
I. Introduction	5
II. Diènes utilisés pour la réaction de télomérisation.....	6
a) Le butadiène.....	6
b) L'isoprène	7
III. Systèmes catalytiques utilisés pour la réaction de télomérisation	8
a) Systèmes palladium-phosphines	8
b) Systèmes palladium-carbènes.....	12
IV. Mécanisme réactionnel	14
V. Télomérisation de substrats multifonctionnels	19
a) Télomérisation des diols	19
b) Télomérisation du glycérol.....	26
c) Télomérisation des mono et polysaccharides	30
d) Télomérisation du saccharose et de l'amidon à IRCELYON.....	39
VI. Conclusion	44
VII. Références	46
Chapitre 2.....	53
Télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène en présence d'un système catalytique palladium-phosphine.....	53
I. Introduction	54
II. Identification et caractérisation des produits.....	56
a) Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	56
b) Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	58
III. Rendements, sélectivités, TON et TOF	66
IV. Influence des paramètres de réaction.....	66
a) Effet du rapport ligand/palladium.....	66
b) Effet du rapport isoprène/éthanolamine	67
c) Effet du type de phosphine	68
d) Effet du solvant réactionnel.....	72
V. Schéma réactionnel	73
VI. Conclusion	74

VII. Références	75
Chapitre 3.....	77
Fonctionnalisation du chitosane par télomérisation avec le butadiène et l'isoprène	77
I. Introduction	78
a) Complexes de chitosane.....	79
b) Composites de chitosane	80
c) Dérivés chimiques de chitosane.....	80
II. Caractérisation des produits de réaction.....	82
a) Résonance magnétique nucléaire et détermination du degré de substitution	82
b) Calcul de la conversion du butadiène, TON et TOF	85
III. Influence des paramètres de réaction	87
a) Télomérisation du chitosane avec le butadiène dans un solvant eau/isopropanol.....	87
b) Télomérisation du chitosane avec le butadiène dans l'eau.....	92
c) Télomérisation du chitosane avec l'isoprène.....	96
IV. Quelques caractérisations des matériaux formés	97
a) Analyse élémentaire.....	97
b) Analyse thermogravimétrique	100
V. Conclusion	102
VI. Références.....	103
Chapitre 4.....	107
Fonctionnalisation de la gomme de guar par télomérisation avec le butadiène	107
I. Introduction	108
II. Caractérisation des produits de réaction.....	112
a) Résonance magnétique nucléaire et détermination du degré de substitution	112
b) Calcul de la conversion du butadiène, TON et TOF	114
III. Influence des paramètres de réaction	115
a) Influence du solvant.....	116
b) Influence de la concentration en catalyseur.....	116
c) Influence du rapport ligand/palladium.....	117
d) Influence du temps de réaction	118
e) Influence du précurseur de palladium.....	118
f) Influence de la température	119
g) Influence de la quantité de butadiène	120
h) Influence de la quantité de la gomme de guar	122
i) Influence de la quantité de base.....	122

IV. Quelques caractérisations des matériaux formés.....	123
a) Analyse élémentaire.....	123
b) Analyse thermogravimétrique	124
V. Conclusion	124
VI. Références.....	125
Chapitre 5.....	133
Partie expérimentale.....	133
I. Généralités	134
a) Réactifs	134
b) Techniques de caractérisation et d'analyse	134
II. Protocoles expérimentaux	135
a) Télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène	135
b) Télomérisation du chitosane avec le butadiène	136
c) Télomérisation de la gomme de guar avec le butadiène	136
III. Caractérisation des produits.....	137
a) Télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène	137
b) Télomérisation du chitosane avec le butadiène	139
c) Télomérisation de la gomme de guar avec le butadiène	140
Conclusion générale.....	142

Résumé

Ce travail de thèse décrit principalement la valorisation de polycarbohydrates non alimentaires, le chitosane et la gomme de guar, par leur télomérisation avec le butadiène.

Tout d'abord est présentée la télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène pour la formation de terpénoïdes originaux.

Cette réaction est catalysée par des complexes de palladium/phosphine formés *in situ* et réalisée en présence ou en absence de base dans différents solvants (eau, MeOH, *i*-PrOH, eau/*i*-PrOH), y compris en milieu biphasique.

L'influence des paramètres réactionnels tels que l'effet du solvant, du précurseur de palladium, de la charge en catalyseur, du rapport ligand/palladium, de la nature des ligands phosphines, de la température et du temps réactionnel, de la quantité de diène et de la quantité de base, a été étudiée. L'activité et la sélectivité de la réaction ont été déterminées en réalisant des analyses par chromatographie en phase gazeuse GC (pour les terpénoïdes), des analyses par spectroscopie RMN 1D et 2D (pour les terpénoïdes et les polysaccharides modifiés). Ceci a permis la détermination des conversions, ainsi que des degrés de substitution (DS) des polysaccharides modifiés. La stabilité thermique des télomères des carbohydrates (chitosane et gomme de guar) a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG).

Avec l'éthanolamine, le rendement total en terpénoïdes varie de 31% à 81%, distribués entre monotélomères (50-80%) et ditélomères (20-50%).

Pour les polysaccharides, des DS compris entre 0.03 et 0 pour le chitosane modifié et 0.01 et 0.31 pour la gomme de guar modifiée ont été obtenus.

Introduction générale

L'alkylation des polyglycosides permet de modifier leurs propriétés physicochimiques, même à de faibles degrés de substitution, en leur conférant un caractère hydrophobe par le greffage de chaînes carbonées. Ces modifications permettent leur utilisation pour la formation de microémulsions dans des systèmes eau-huiles. Combinées à l'éco-compatibilité, la non toxicité, la compatibilité dermatologique et l'effet antibactérien, ces propriétés permettent une utilisation en cosmétiques, détergents, produits de nettoyage et produits du soin corporels. La télomérisation offre une voie d'accès éco-compatible à ces molécules par greffage de chaînes octadiényles.

Depuis sa découverte en 1967, la télomérisation connaît un développement continu tant au niveau des systèmes catalytiques appliqués (précurseur métallique et ligands), qu'au niveau des substrats utilisés (alcools, amines, acides carboxyliques, mono et polysaccharides). Les paramètres expérimentaux (solvant, température...) font aussi l'objet d'une optimisation continue. Ces développements ont permis l'utilisation de la télomérisation dans deux procédés industriels commerciaux afin de produire le 1-octanol par Kuraray et le 1-octène par Dow Chemical.

La télomérisation a été étendue aux produits multifonctionnels issus de la biomasse (monosaccharides, polysaccharides) ou à leurs dérivés (alcools et polyols bio-sourcés). Elle est réalisée dans une stratégie de développement durable, dans le cadre de la chimie verte et de la valorisation de la biomasse. Elle est généralement achevée dans les solvants organiques purs (THF, DMF...) ou en milieu aqueux (H_2O , $H_2O/i-PrOH$) en présence des systèmes catalytiques à base de palladium $Pd(OAc)_2$, $Pd(acac)_2$,... préparés *in situ* avec des ligands phosphines ou carbènes. L'utilisation des ligands hydrosolubles (TPPTS, TPPMS) en milieu aqueux a permis de travailler dans l'eau mais aussi d'améliorer la réactivité avec des substrats encombrés (amidon).

A notre connaissance, l'amidon est le seul polysaccharide qui ait été étudié à ce jour. Sa télomérisation a été réalisée par notre équipe avec le butadiène, l'isoprène n'ayant donné aucun résultat malgré l'activité des systèmes catalytiques développés dans la télomérisation du butadiène.

Cependant ce développement ne peut être réalisé avec des produits issus de la biomasse qui présentent une importance alimentaire comme le saccharose et l'amidon. La recherche s'est alors dirigée vers la télomérisation de produits issus de la biomasse lignocellulosique sans enjeux alimentaires ou à partir des déchets organiques issus de l'industrie alimentaire. Dans ce

cadre, nous envisageons la production des nouveaux dérivés de polycarbohydres par télomérisation des diènes (butadiène, isoprène) avec les hémicelluloses (gomme de guar) et le chitosane. La gomme de guar est obtenue à partir des endospermes des grains d'une légumineuse (*Cyamopsis tetragonolobus* ou *guar*) par extraction, tandis que le chitosane est obtenu par traitement des déchets (exosquelettes) des crustacés (crevettes, crabes...). La production mondiale de chacun de ces bio-polymères, utilisés dans différents domaines d'applications, dépasse dix milles tonnes par an.

Les modifications de ces deux polysaccharides par alkylation sont très importantes sur le plan industriel, celle-ci permettant l'obtention de bio-polymères pouvant se substituer aux polymères issus du pétrole dans de nombreuses applications comme nous l'avons mentionné plus haut. Ainsi, des aspects économiques entrent en jeu et la méthodologie doit être compétitive en termes de coût. C'est pourquoi, dans nos travaux, nous avons choisi de développer l'alkylation des polysaccharides par télomérisation, réaction qui se fait en une seule étape sans extraction ni purification intermédiaire et où tous les atomes introduits se retrouvent dans le produit final. A côté de cet objectif, nous visons aussi le développement de la télomérisation avec l'isoprène de mono et polysaccharides afin de produire des nouveaux dérivés terpéniques à haute valeur ajoutée.

Dans cette thèse, après une étude bibliographique (Chapitre 1) qui couvre la télomérisation des diènes (butadiène et isoprène) avec différents substrats multifonctionnels bio-sourcés (polyols, mono et polysaccharides), nous présenterons notre travail concernant la télomérisation de l'isoprène avec l'éthanolamine (Chapitre 2), la télomérisation du chitosane avec le butadiène et l'isoprène (Chapitre 3), avant de terminer avec la télomérisation de la gomme de guar avec le butadiène (Chapitre 4). Une partie expérimentale (Chapitre 5), regroupant les principaux protocoles expérimentaux développés et les méthodes analytiques utilisées, complétera ce mémoire.

Chapitre 1

Bibliographie

I. Introduction

La télomérisation est une réaction catalysée par des complexes de palladium qui permet la formation des produits à chaînes carbonées substituées. Autrement dit, elle correspond à une réaction de dimérisation de 1,3-diènes et de substitution nucléophile des dimères formés (Schéma 1).

Cette réaction, découverte en parallèle en 1967 par Smutny¹ et Takashi *et al.*², est une réaction idéale en terme d'économie d'atome, elle offre des avantages économiques et écologiques en minimisant les déchets et en simplifiant les processus chimiques.

La télomérisation est généralement catalysée avec un catalyseur à base de palladium, le couplage des deux molécules de 1,3-diènes conjuguées (taxogène) et l'addition d'un nucléophile Nu-H (telogène) conduisent à un mélange des produits fonctionnalisés linéaires ou branchés (*cis* ou *trans*).

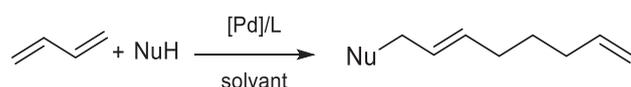


Schéma 1: Réaction de télomérisation.

Plusieurs précurseurs catalytiques à base d'un métal de transition ont été employés tels que des précurseurs de palladium, de rhodium, de nickel, de titane et de platine. Les plus employés sont les catalyseurs de palladium (0) formés *in situ* à partir de sels de palladium (0) ou de palladium (II) et des ligands. Des phosphines ou des carbènes dérivés des sels d'imidazolium sont les ligands les plus utilisés.

Deux 1,3-diènes ont été principalement utilisés dans cette réaction, le butadiène et l'isoprène. La réaction avec le butadiène (Schéma 2) a été largement étudiée en raison de la forte réactivité de ce diène et de son faible coût, avec un grand nombre de telogènes tels que l'eau, les alcools, le phénol^{1,3} et ses dérivés⁴, les polyols, l'ammoniac^{5,6}, les amines⁷, les amino-alcools⁸, les acides carboxyliques^{2,9}, les aldéhydes^{10,11} et les cétones^{11a,12}, les énamines^{10a}, les nitroalkanes^{10a,13}, et les composés β -dicarbonylés^{10a,14}. La télomérisation du butadiène avec différents mono et polysaccharides¹⁵ a également été étudiée (amidon, saccharose, arabinose...).

Les produits obtenus majoritairement sont les produits de télomérisation, les 2,7-octadiényles linéaires ou 1,7-octadiényles branchés. Le produit de dimérisation des diènes, 1,3,7-octatriène (OCT) et le vinylcyclohexène (VCH) qui résulte d'une cycloaddition de Diels-Alders sont aussi observés mais en plus faible quantité (Schéma 2).

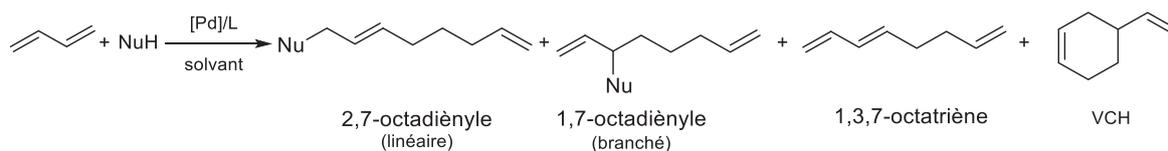


Schéma 2 : Têlomérisation d'un nucléophile avec le butadiène.

Les études décrites dans la littérature pour la têlomérisation avec l'isoprène (Schéma 3) sont limitées à l'utilisation des alcools et des amines comme nucléophiles à cause de la faible réactivité de l'isoprène, et la diversité des produits formés. La présence du groupe méthyle dans l'isoprène crée une dissymétrie de diène alors formée de 2 entités : «tête» contenant le groupement méthyle et «queue». Ainsi plusieurs couplages des deux molécules d'isoprène pour former la chaîne octadiényle sont possibles. On peut observer soit un couplage : «tête-à-tête», «tête-à-queue», «queue-à-tête» ou «queue-à-queue», ces processus réactionnels rendent la réaction moins sélective entraînant par la suite des problèmes de séparation.

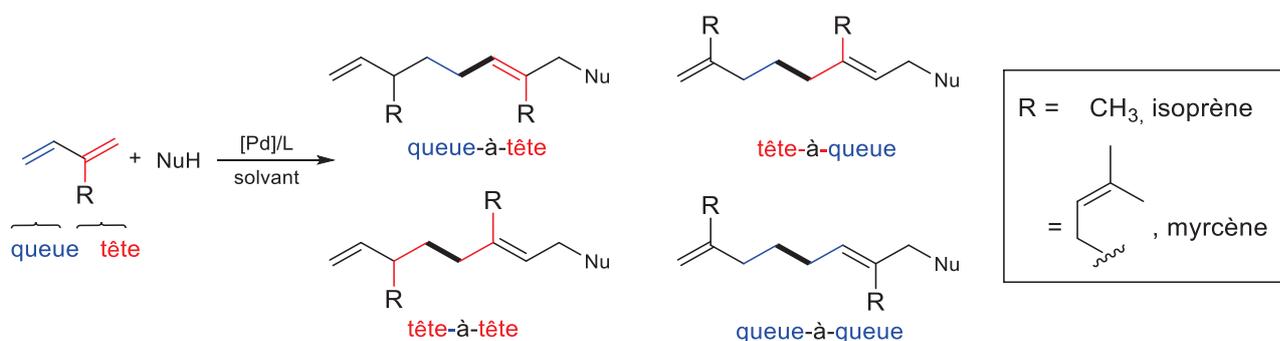


Schéma 3 : Têlomérisation d'un nucléophile avec l'isoprène.

Récemment la têlomérisation du myrcène (Schéma 3) a été effectuée en formant essentiellement les isomères «queue-à-tête» ou «queue-à-queue». La têlomérisation de ce diène supérieur a été effectuée par catalyse homogène¹⁶ avec la diéthylamine en utilisant un système $[Pd(MeCN)_4](BF_4)_2/PPh_3$ ou par catalyse hétérogène¹⁷ (en utilisant 5 wt% de Pd/Al_2O_3) avec le glycérol, le 1,4-dioxospiro[4.5]décane-2-méthanol, l'éthylène diamine et le 1-butanol dans un milieu CO_2 supercritique, ou dans des solvants organiques (DMF, acétonitrile).

II. Diènes utilisés pour la réaction de têlomérisation

a) Le butadiène

Le butadiène est le diène conjugué le plus simple (Figure 1). Dans les conditions normales de température et de pression, il est sous la forme d'un gaz incolore, non corrosif, avec une odeur comparable à celle des produits aromatiques doux¹⁸ (toluène...). Le butadiène se liquéfie à $-4.5\text{ }^\circ\text{C}$ ou par compression à 2.8 atm à $25\text{ }^\circ\text{C}$. Il est soluble dans les solvants organiques apolaires

(chloroforme, benzène) tandis qu'il possède une faible solubilité dans l'eau. Il est toxique, cancérigène¹⁹ et extrêmement inflammable.



Figure 1 : Le butadiène.

Le butadiène a été isolé par Caventou en 1863 par pyrolyse de l'alcool amylique, pour être identifié ensuite par Armstrong en 1886. Après sa découverte, le butadiène était produit à partir d'alcool de grain (Union Soviétique, États-Unis) ou de l'acétylène dérivé du charbon (Allemagne). Actuellement, il est produit commercialement à partir du vapocraquage du butylène, comme un produit secondaire de la production de l'éthylène et du propylène. Dans les régions du monde telles que la Pologne²⁰, la Chine, l'Inde et le Brésil²¹, le butadiène est produit à partir d'éthanol ce qui peut lui offrir la caractéristique d'être produit à partir d'un substrat d'origine naturelle¹⁸.

Le butadiène est utilisé comme un monomère dans l'industrie des polymères, créant une demande mondiale annuelle de 11 millions de tonnes²². Il est utilisé pour la fabrication des caoutchoucs : polybutadiène (PBR), styrène-butadiène (SBR), polychloroprène (Néoprène), nitrile (NBR) et les résines ABS à base d'acrylonitrile, butadiène et styrène. Ces élastomères sont utilisés dans l'électroménager, le petit outillage, l'électronique grand public, et surtout dans l'industrie automobile et la fabrication des pneumatiques.

b) L'isoprène

L'isoprène (Figure 2) constitue un des isomères du pentadiène ayant 2 doubles liaisons conjuguées. En 1860, Il a été découvert et isolé à partir de la décomposition thermique du caoutchouc naturel. Sous conditions normales, il prend l'aspect d'un liquide incolore, volatil et odorant, facilement inflammable²³. Il constitue le motif structural commun à une variété des composés naturels : les isoprénoïdes (C_5H_8)_n, les terpènes (hydrocarbures polyinsaturés) et les terpénoïdes (dérivés fonctionnels oxygénés).

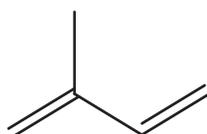


Figure 2 : L'isoprène.

L'isoprène est produit par beaucoup d'espèces (chênes, peupliers, eucalyptus...), la quantité annuelle d'émission d'isoprène par la végétation²⁴ est de 600 millions de tonnes (équivalente à l'émission de méthane). Industrielle, il est obtenu à partir du craquage du pétrole (800

millions de tonnes par an) et est principalement utilisé (95%) dans la production du caoutchouc similaire au caoutchouc naturel dans les industries des pneumatiques et de fabrications d'équipements médicaux.

III. Systèmes catalytiques utilisés pour la réaction de télomérisation

Les systèmes catalytiques à base de palladium constituent les systèmes les plus actifs en télomérisation, malgré l'utilisation du nickel par Weigert^{3a} dans la télomérisation du phénol avec le butadiène, du rhodium et du platine par Stone²⁵ dans la télomérisation de la morpholine et différentes amines secondaires avec le butadiène et du titane par Qian *et al.*²⁶

Généralement des précurseurs métalliques de palladium (0) et de palladium (II) sont utilisés (Figure 3) comme les complexes mono(phosphane)palladium(0)-diallyl éther²⁷ et les complexes (E,E,E)-1,6,11-tris(arènesulfonyl)-1,6,11-triazacyclopentadéca-3,8,13-triène palladium(0)²⁸, de Pd(OAc)₂, Pd(acac)₂, PdCl₂, [Pd(allyl)Cl]₂, Pd(dba)₂, et de Pd₂(dba)₃. Ces précurseurs métalliques sont employés soit en présence de ligands phosphines soit en présence de ligands carbènes hétérocycliques (NHC) à base des sels d'imidazolium.

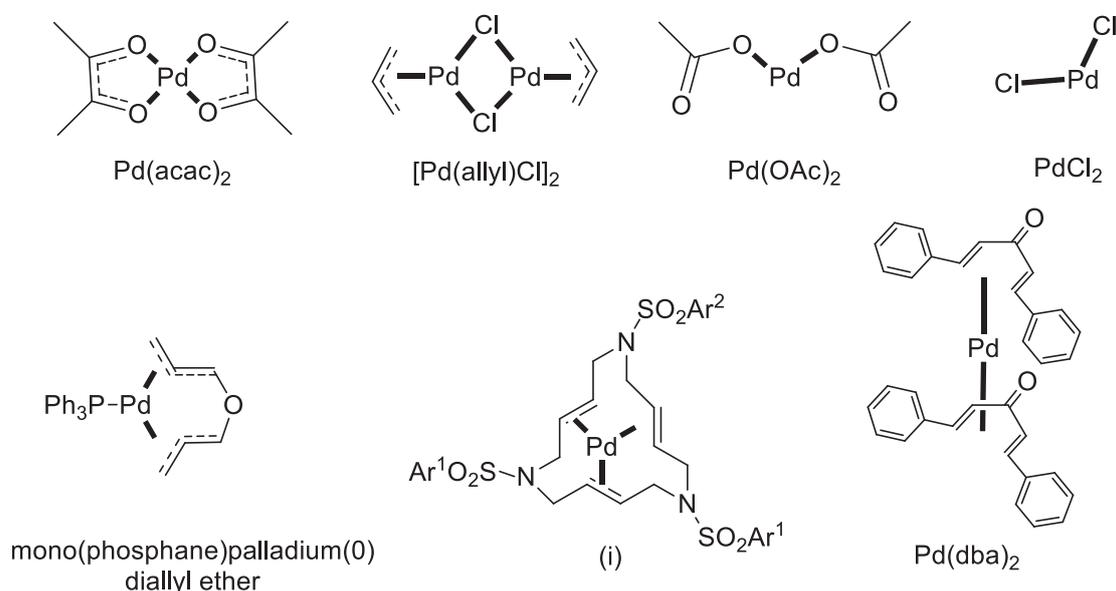


Figure 3 : Complexes de palladium utilisés en télomérisation [i : (E,E,E)-1,6,11-tris(arènesulfonyl)-1,6,11-triazacyclopentadéca-3,8,13-triène palladium(0)].

a) Systèmes palladium-phosphines

L'utilisation de phosphine est la plus répandue depuis la découverte de la télomérisation en 1967 par Takahashi *et al.*² avec un catalyseur bis(triphénylphosphine)(anhydride maléique) de palladium (0). Ensuite une large gamme de monophosphines a été appliquée incluant les

triarylphosphines (PPh₃, TOMPP, TPPMS, TPPTS, MOM-TPPTS, BOM-TPPTS...) et trialkylphosphines (PEt₃, P(*n*-Bu)₃, PCy₃). Des diphosphines (dppm, dppe, dppp, dppb) ont aussi été utilisées. L'influence de différents ligands phosphines (PPh₃, PCy₃, P(*o*-tolyl)₃, TPPTS, dppb...) en présence de Pd(OAc)₂ a été étudiée par Beller and co.²⁹ pour la télomérisation du méthanol avec le butadiène. Seules parmi les phosphines étudiées, PPh₃ et PCy₃ ont abouti à de bons rendements en 1-méthoxyoctadiène (47% et 16% respectivement). Deux facteurs principaux déterminent l'effet du ligand phosphine, définis par Tolman, l'effet stérique (angle de Tolman θ) et le paramètre électronique (TEP). L'angle de Tolman (θ) est utilisé pour la quantification de l'encombrement stérique des phosphines monodentées³⁰, cet angle est mesuré d'après le cône formé par les substituants de la phosphine éloignée de 2.28 Å du centre métallique (Figure 4). Tandis que le TEP permet la quantification des capacités donatrices des ligands phosphorés par mesure, par IR, de la fréquence de vibration des liaisons carbonyles (ν_{CO}) des complexes Ni(CO)₃(PR₃).³¹

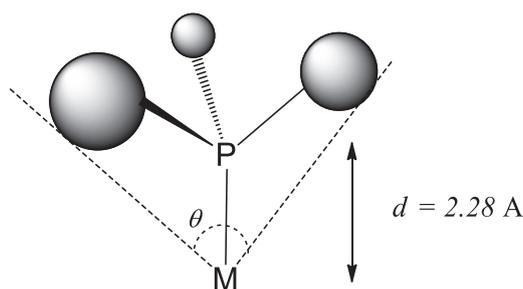


Figure 4 : Angle de Tolman (θ).

Le facteur électronique de Tolman (Chi χ) détermine la variation de la fréquence de vibration des liaisons carbonyles (ν_{CO}) entre les complexes de nickel en présence et en absence des ligands phosphines (Ni(CO)₃(PR₃) et Ni(CO)₄, respectivement). En présence de ligands donneurs, la rétrodonation est importante sur les carbonyles, ce qui se reflète par une diminution de la fréquence de vibration (ν_{CO}) aboutissant à une diminution de Chi χ .

En 2011, Brigs *et al.*³² ont montré que la performance catalytique en présence de triarylphosphines (Figure 5) est en relation avec la valeur Chi χ . En présence de ligands basiques (faible valeur Chi χ) une bonne performance catalytique avec une sélectivité vers le télomère linéaire est obtenue, comme dans le cas de la tri(2-méthoxy-phényl)phosphine ($\chi=2.7$, TOF de 573 h⁻¹, sélectivité 87%) (Entrée 8, tableau 1). Avec les ligands substitués en para par des groupes électroattracteurs (haute valeur χ), les TON atteints sont plus faibles comme dans le cas des ligands L5 ($\chi = 15$), L6 ($\chi = 16.8$) et L7 ($\chi = 20.6$) avec des TOF égaux à 17, 3 et 0

h^{-1} respectivement (Entrées 5, 6 et 7, tableau 1). La meilleure performance catalytique est obtenue avec la tri(2,4,6-méthoxy-phényl)phosphine avec un TOF de 623 h^{-1} et une sélectivité de 94% (Entrée 9, tableau 1) envers les monotélomères.

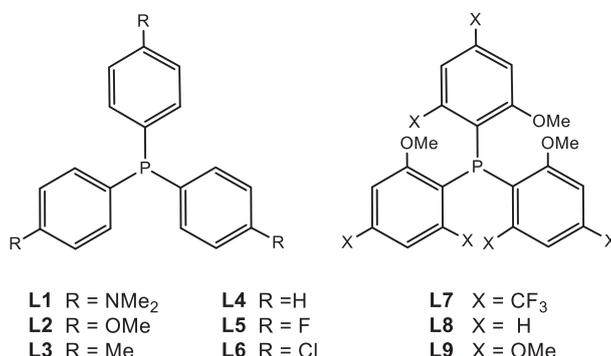


Figure 5 : Triphénylphosphines substituées.

La présence de substituants électrodonneurs (L1, L2, L8, L9, Figure 5) augmente la basicité (densité électronique) du phosphore. Par contre la substitution des ligands par des groupements électroattracteurs (L5, L6, L7, Figure 5) diminue le pouvoir chélatant de la phosphine (diminue la densité électronique du phosphore). Une phosphine plus basique permet d'améliorer la stabilité du complexe et évite la précipitation du palladium sous la forme d'un métal noir. Il est à noter aussi que dans cette réaction, où l'étape de coordination des diènes au centre métallique et par la suite son activation est déterminante, la rétrodonation du métal vers l'oléfine (sur π^*) est aussi un effet d'activation. Donc le métal doit pouvoir échanger des électrons comme σ -accepteur de phosphine et π -donneur vers l'oléfine.

Tableau 1 : Influence de l'angle χ sur la télomérisation butadiène-méthanol³².

Entrée	Ligand	Substituant	Chi(γ)	TON	TOF [h ⁻¹]	Sél. [%] ^a
1	L1	4-NMe ₂	5.6	898	449	76
2	L2	4-OMe	10.2	554	277	57
3	L3	4-Me	10.5	259	130	38
4	L4	4-H	12.9	138	69	23
5	L5	4-F	15	33	17	16
6	L6	4-Cl	16.8	5	3	11
7	L7	4-CF ₃	20.6	-	-	-
8	L8	2-OMe	2.7	1145	573	87
9	L9	2,4,6-(OMe) ₃	-8,1	1264	623	94

Pd(acac)₂ $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, ligand, L/Pd = 2, butadiène 1 mol.L^{-1} , NaOMe $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, MeOH; 2 mol.L^{-1} , V_{total} = 5 mL, 80 °C, 2 h, ^a mono-télomères.

Afin de recycler le Pd (métal noble), ce qui n'est pas le cas avec les systèmes catalytiques classiques palladium/phosphines (Pd(OAc)₂, Pd₂(dba)₃, PPh₃, P(*p*-tolyl)₃, Et₂NPPH₂), des complexes tris(arènesulfonyl)-triazacyclopentadéca-triène de palladium (0) ont été utilisés par

Moreno-Manas *et al.* pour la télomérisation du butadiène avec le méthanol²⁸, comme télogène et solvant. Dans ce processus l'utilisation de macrocycles, permet l'incorporation de Pd. Le macrocycle (1b) (Figure 6) maintient la stabilité du métal en évitant son agglomération. L'ajout de phosphine permet la régénération de l'espèce catalytique. Un TOF de 1700 h⁻¹ après quatre recyclages a été obtenu en présence de Pd₂(dba)₃/PPh₃ et du macrocycle. Par contre en absence de macrocycle (1b) le TOF chute à 20 h⁻¹ après le troisième ajout de phosphine. La nature de la phosphine utilisée affecte les performances catalytiques, ainsi l'utilisation de Et₂NPPH₂ (TOF de 3000 h⁻¹) aboutit à des résultats meilleurs de ceux obtenus avec P(*p*-tolyl)₃ et PPh₃ (TOF de 2000 et 1120 h⁻¹, respectivement).

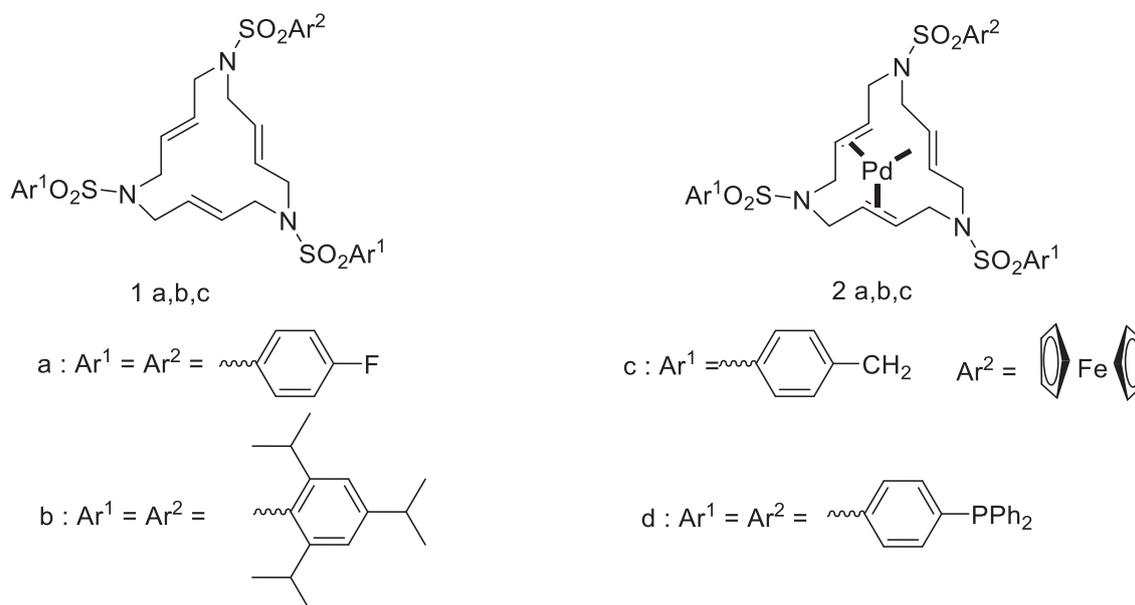


Figure 6 : Macrocycle (1) et complexe de palladium correspondant (2).

Deux catalyseurs hétérogènes «palladium-résine» sont utilisés par Beller and co.³³ pour la télomérisation du méthanol avec l'isoprène. Ces catalyseurs ont été préparés par immobilisation de Pd(dvds) (dvds = 1,1,3,3-tetraméthyl-1,3-divinyl-disiloxane) ou de Pd(acac)₂ sur un copolymère de triphénylphosphine-divinylbenzène (DVB-resin-PPh₃). Les deux catalyseurs forment sélectivement les télomères «queue-à-queue» avec plus de 60% mais ils diffèrent de par leur performance catalytique. Le catalyseur (DVB-résine-PPh₃-Pd-dvds) est le catalyseur hétérogène le plus actif pour la télomérisation des diènes (TOF de 129 h⁻¹), tandis qu'en absence de dvds le TOF diminue jusqu'à 29 h⁻¹ comparable à celui obtenu, dans les mêmes conditions expérimentales, avec le système catalytique Pd(acac)₂/3PPh₃. L'activité élevée de (DVB-résine-PPh₃-Pd-dvds) a permis sa réutilisation six fois mais l'activité catalytique diminue après chaque réutilisation pour atteindre un TOF de 5 h⁻¹ après la sixième réutilisation ce qui est dû à la désactivation.

La synthèse des nouveaux télomères bifonctionnalisés issus des nucléophiles multifonctionnels tel que les glycols (diol, triol³⁴...), a poussé les chimistes à travailler en milieu biphasique (eau-solvant organique) en utilisant des phosphines hydrosolubles comme la TPPTS et la TPPMS contenant des cycles aromatiques substitués par des groupements sulfonates afin de rendre le système catalytique soluble dans l'eau. L'application de ce système de solvant permet l'obtention majoritaire des monotélomères par la migration des télomères formés de la phase aqueuse vers la phase organique dès leur formation ce qui empêche des télomérisations successives donnant les di et tritélomères.

La télomérisation de différents polyols (1,3-propylèneglycol, 1,4-butylèneglycol, glycérol) a été rapportée par Behr *et al.*³⁵ en utilisant Pd(acac)₂/TPPTS à 80 °C. Prinz *et al.*^{5a,6} ont déjà réalisé la télomérisation de l'ammoniaque dans un système biphasique en utilisant la TPPTS comme ligand dans des mélanges eau/toluène, eau/pentane ou eau/acétate d'éthyle. Ensuite Prinz *et al.*^{5a} ont démontré que le recyclage du catalyseur est possible et efficace sans perte d'activité en présence de TPPTS. Ils ont alors étudié l'influence de différents ligands phosphines hydrosolubles sur l'avancement de la réaction (Figure 7).

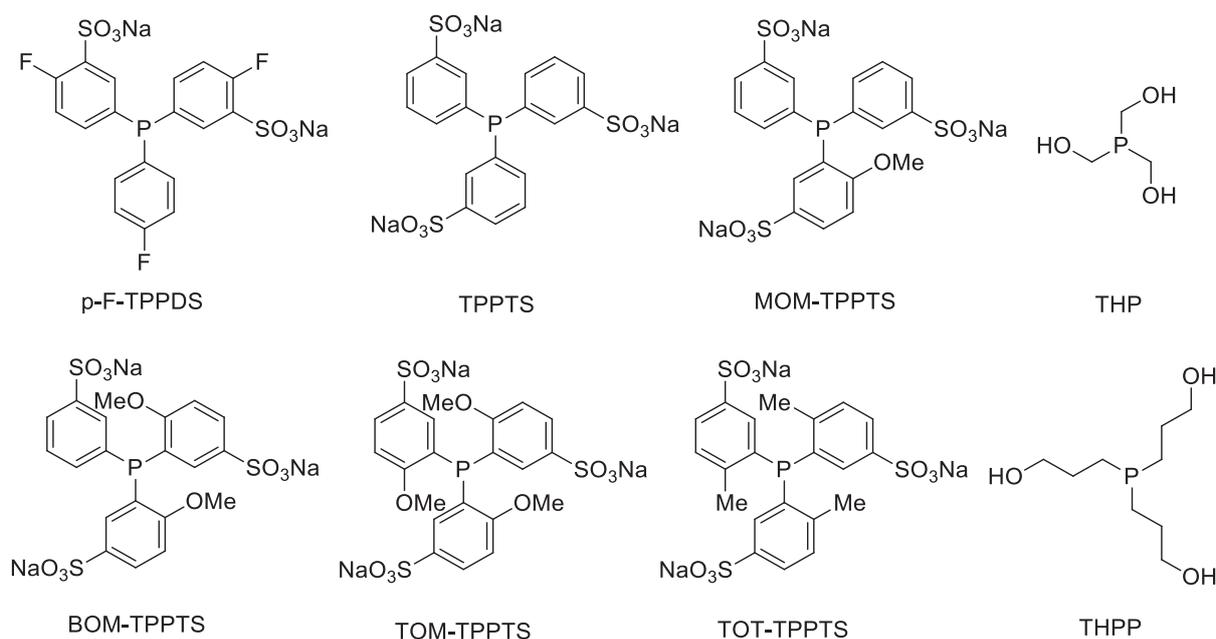


Figure 7 : Phosphines hydrosolubles.

b) Systèmes palladium-carbènes

Les ligands carbènes N-hétérocycliques (NHC) de type imidazol-2-ylidène ont émergé avec succès dans la télomérisation. Les propriétés électroniques et stériques de ces ligands offrent une stabilité accrue aux systèmes catalytiques et une activité plus importante que celle observée en présence des ligands phosphines en phase organique.

Les carbènes forment une liaison rigide avec le métal au sein de complexes, présentée comme simple en agissant comme un donneur d'un doublet d'électrons neutre (ligand L). Possédant aussi un caractère π -accepteur négligeable, leur caractère σ -donneur est beaucoup plus important que celui des phosphines, ce qui stabilise la liaison palladium-carbène NHC. Contrairement aux liaisons de coordination des ligands phosphines connues comme ligands labiles, la dissociation de la liaison Pd-C dans les complexes avec les carbènes est très difficile lors du cycle catalytique.

De plus, les deux types de ligands présentent une différence topologique. La substitution du ligand NHC par des aromatiques augmente l'encombrement stérique autour du palladium qui sera serré, dans une poche, entre les différents ligands du complexe métallique tandis qu'avec les phosphines l'encombrement est beaucoup moins important ce qui permet au centre métallique de se trouver au sommet d'un cône par la coordination d'une phosphine.

Ces propriétés assurées avec les carbènes ont permis d'obtenir les meilleures performances catalytiques et sélectivités à ce jour, en télomérisation de 1,3-diènes. Les systèmes catalytiques décrits, sont soit des complexes de palladium (0) ou (II) préparés *ex situ* (Figure 8), soit des systèmes formés *in situ* à partir de sels de palladium et de ligands carbènes obtenus par déprotonation des sels d'imidazolium correspondants, en présence ou non de base. Généralement, il était admis que l'espèce active est un complexe de palladium (0) monocarbène.

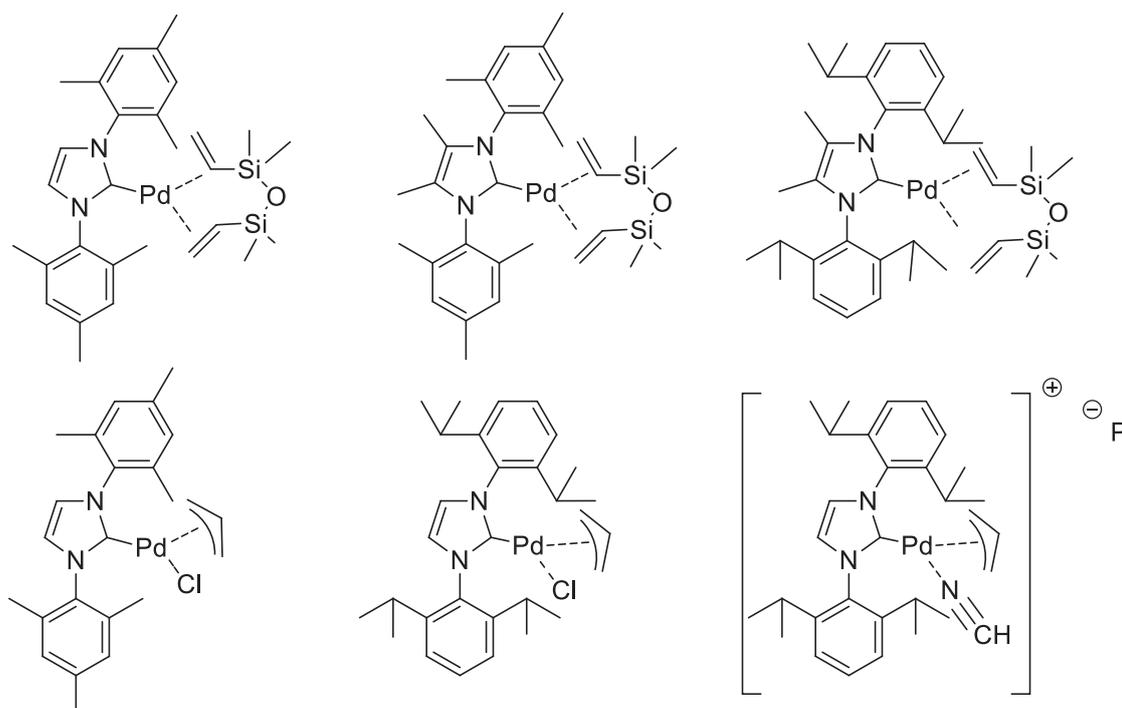


Figure 8 : Complexes Pd/carbènes NHC.

Les ligands carbènes sont essentiellement utilisés avec des précurseurs palladés tels que Pd(OAc)₂, Pd(acac)₂ dans la télomérisation du butadiène avec des alcools, des amines secondaires et primaires, des aminoalcools et avec des diols³⁶. L'utilisation des NHC dans la télomérisation du méthanol avec l'isoprène catalysée par des complexes générés *in situ*^{37,36} à partir de Pd(acac)₂ ou Pd(OAc)₂ et de chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium (IMes.Cl) ou de mésylate de 1,3-dimésitylimidazolium (IMes.MeSO₃) (Figure 9) conduisent à des efficacités remarquables à des températures de 40 °C à 90 °C mais moins bonnes qu'avec le butadiène (réaction plus lente). Cependant, il est important de noter que les carbènes permettent une régiosélectivité différente de celle obtenue avec les phosphines. Généralement la sélectivité observée est en faveur des isomères «tête-à-tête» plutôt que des isomères «queue-à-queue» ou «queue-à-tête» formés en présence des ligands phosphines.

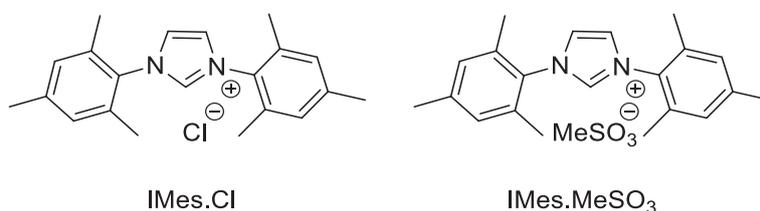


Figure 9 : Structure des sels d'imidazolium utilisés en télomérisation.

IV. Mécanisme réactionnel

La télomérisation des 1,3-diènes avec un nucléophile est bien connue, et les intermédiaires présents dans le cycle catalytique ont été bien identifiés. Les études de Benn *et al.*³⁸ et de Vollmüller *et al.*²⁷ ont particulièrement contribué à la compréhension du mécanisme de télomérisation du butadiène. Benn *et al.* ont caractérisé et isolé dans quelques cas les intermédiaires réactionnels³⁸ ce qui a permis de proposer le mécanisme de la réaction par formation du complexe monophosphine (C) et ensuite Vollmüller *et al.* ont envisagé ultérieurement la formation du complexe diphosphine (E) en se basant sur la régiosélectivité des produits formés (télomères linéaires et branchés). Le mécanisme général de télomérisation du butadiène présenté par le Schéma 4 est basé sur les systèmes catalytiques palladium/phosphines.

Le mécanisme monopalladium bis-allyl de la télomérisation du butadiène présenté par Vollmüller *et al.* apporte des éléments complémentaires aux études de Benn *et al.* La réaction est catalysée par des complexes actifs de palladium (0). Le pré-catalyseur peut être un complexe de Pd(0) ou du Pd(II) réduit *in situ*. Un couplage oxydant du butadiène donne des espèces (A) qui aboutissent à la formation de l'intermédiaire (B). Ce couplage oxydant est

facile et réversible, en fait l'intermédiaire (B) est stable seulement à des concentrations élevées du butadiène. En présence d'un nucléophile Nu, le fragment σ -allylique de l'espèce allylique (B) réagit comme une base et sera protoné sur la position 6 de la chaîne octadiényle pour former le complexe cationique (C). Ce complexe (C) est un point de départ pour plusieurs voies réactionnelles. Les positions 1 et 3 du fragment π -allylique de (C) seront accessibles à une attaque nucléophile directe, et selon l'addition du nucléophile sur la position 1 ou 3, deux complexes sont formés, le complexe (D_n) et le complexe (D_{iso}), respectivement, avec une formation dominante du télomère linéaire. Ensuite le télomère est libéré. Après la coordination des deux molécules de butadiène sur le centre métallique, l'espèce catalytique active (A) est régénérée et le cycle recommence.

Cette préférence pour une attaque dans la position 1 pour donner un rapport n/iso élevé peut être attribuée aux effets stériques et électroniques. L'attaque en position 1 est stériquement favorable et les effets électroniques dépendent des caractéristiques σ -donneur/ π -accepteur des ligands phosphines utilisés. Vollmüller *et al.* expliquent l'obtention d'un rapport n/iso élevé à la formation énergiquement favorable des produits linéaires à cause de la stabilité élevée du complexe (D_n) obtenu par l'attaque du nucléophile sur la position 1 par rapport au complexe (D_{iso}) obtenu par l'attaque du nucléophile sur la position 3. La réaction est sous contrôle cinétique et l'étape de l'attaque nucléophile constitue l'étape déterminant la vitesse. L'utilisation de bases fortes ou d'un excès d'ammine permet d'augmenter la nucléophilie.

L'utilisation d'un excès de phosphine favorise la formation du complexe bis-phosphine (E) qui modifie la régiosélectivité de la réaction en donnant des produits à faible rapport n/iso. La différence de réactivité entre les positions 1 et 3 du complexe bis-phosphine (E) est beaucoup plus faible que dans le cas du complexe (C). En notant que cette formation dépend largement des propriétés stériques et électroniques des ligands utilisés, la formation de (E) aura lieu en présence des ligands phosphines mais n'est pas possible en présence des ligands NHC ce qui explique la régiosélectivité élevée en produits linéaires obtenue dans ce cas-là. La présence de ces deux voies compétitives illustre l'importance du rapport P/Pd utilisé dans la réaction. Une quantité minimale de phosphine doit être ajoutée pour assurer la stabilisation du système catalytique et prévenir la désactivation du palladium, mais un excès de phosphine dirige l'équilibre vers la formation des complexes bis-phosphines (E) en diminuant la sélectivité de la réaction.

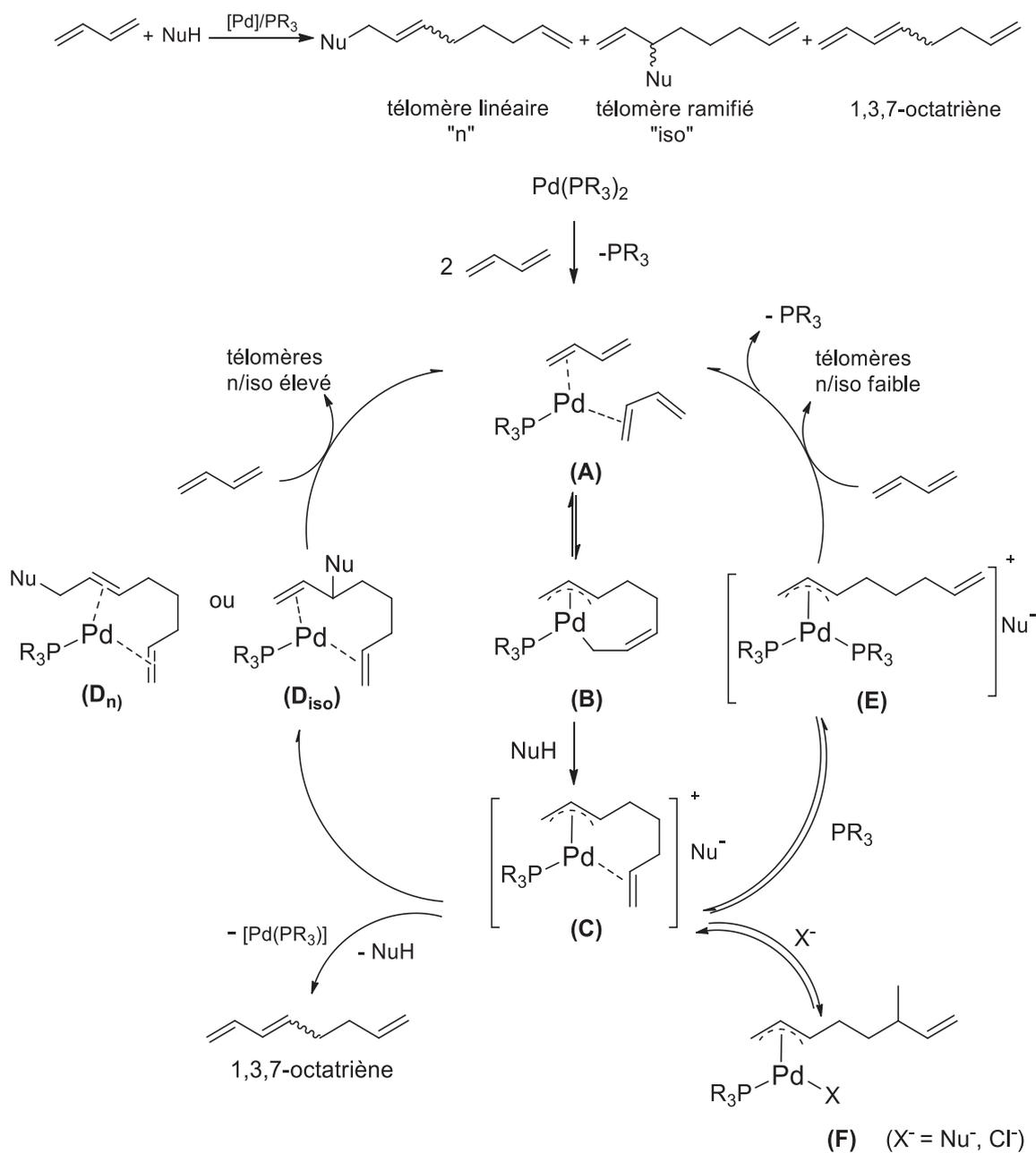


Schéma 4 : Mécanisme bis-allyle mono-palladium de la télomérisation du butadiène en présence de $[\text{Pd}]/\text{PR}_3$ ²⁷.

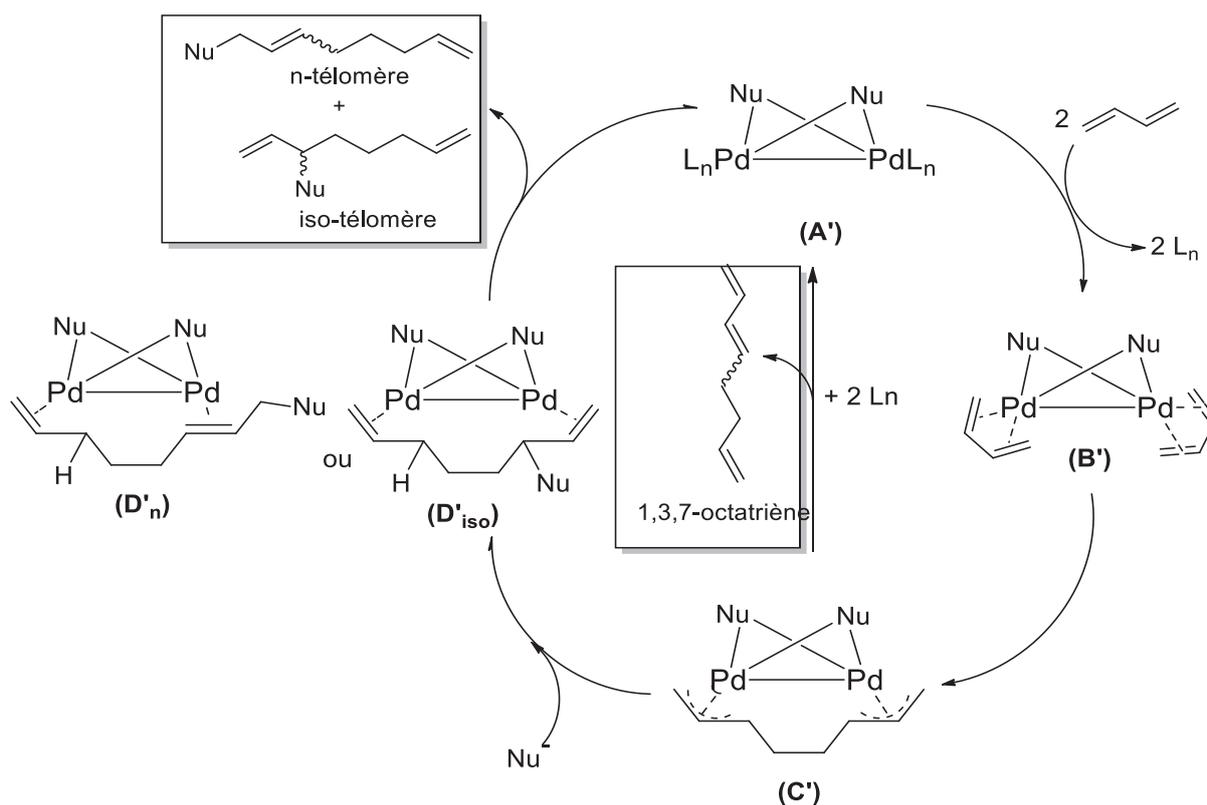


Schéma 5 : Mécanisme bis-allyle di-palladium de la télomérisation du butadiène³⁹.

Behr *et al.*³⁹ ont proposé un mécanisme dipalladium bis-allyle pour la télomérisation du phénol ou l'acide acétique avec le butadiène³⁹ (Schéma 5) en présence de ligands phosphines. Ce mécanisme est présenté dans le Schéma (6). Après dissociation des ligands, deux molécules de butadiène sont coordonnées chacune avec un centre métallique de palladium (étape A'). Ceci est suivi d'un couplage pour former la chaîne octadiényle (étape B') suivi d'une attaque nucléophile en position C-1 ou C-3 de la chaîne octadiényle (étape C') pour libérer ensuite les télomères linéaires et branchés (étape D'). En cas d'absence de l'attaque d'un nucléophile, les 1,3,7-octatriènes sont formés conduisant à la régénération de l'espèce A' après la recoordination de deux ligands.

Le mécanisme de la télomérisation de l'isoprène³⁷ est similaire à celui de la télomérisation du butadiène (mécanisme mono-palladium bis-allyle). Plusieurs possibilités de couplage des deux molécules de l'isoprène existent formant les complexes intermédiaires 2, 2' et 2'' (Schéma 6) pour donner plusieurs régioisomères (télomères). Des dimères d'isoprène peuvent être obtenus par une β -H élimination en C₄ de la chaîne carbonée. Ce mécanisme a été étudié en détail par Benn *et al.*^{38a} lors de la télomérisation du méthanol avec l'isoprène (Schéma 6).

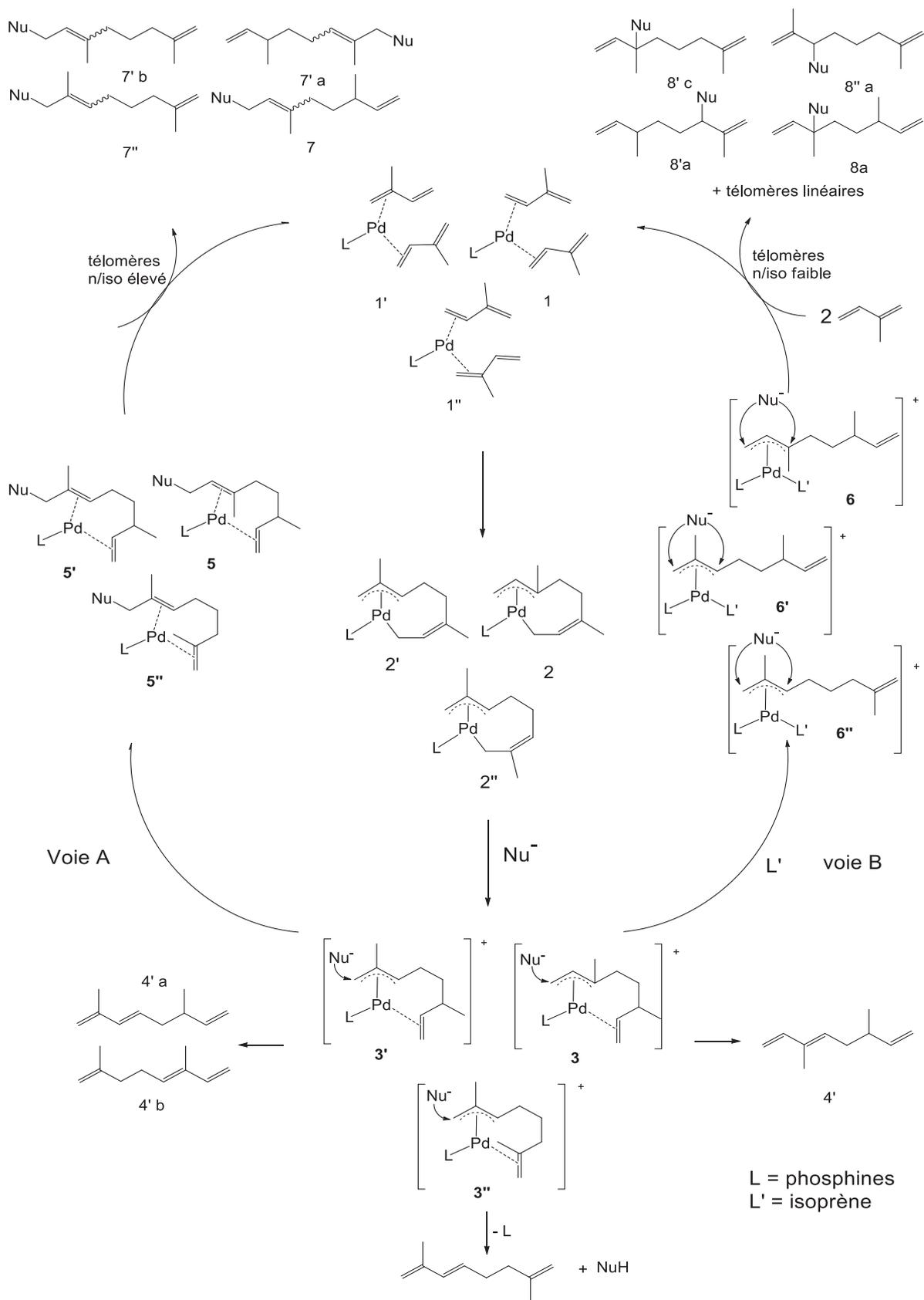


Schéma 6 : Mécanisme de la télomérisation du méthanol avec l'isoprène³⁷.

V. Télomérisation de substrats multifonctionnels

La télomérisation de polyols permet d'obtenir des nouveaux produits qui possèdent des propriétés amphiphiles en combinant le caractère hydrophobe de la chaîne alkyle greffée avec le caractère hydrophile des têtes polaires des groupements fonctionnels (hydroxyle), pour une utilisation comme émulsifiants ou tensioactifs. L'utilisation de molécules issues de la biomasse dans le cadre de la chimie verte, comme les polyols, les polysaccharides et le chitosane donne une valeur ajoutée de développement durable à cette réaction.

Les polyols déjà utilisés dans la télomérisation sont divisés en trois groupes (Figure 10) :

- les 1,n-diols contenant des groupements alcools primaires et secondaires
- le glycérol
- les saccharides (mono et polysaccharides)

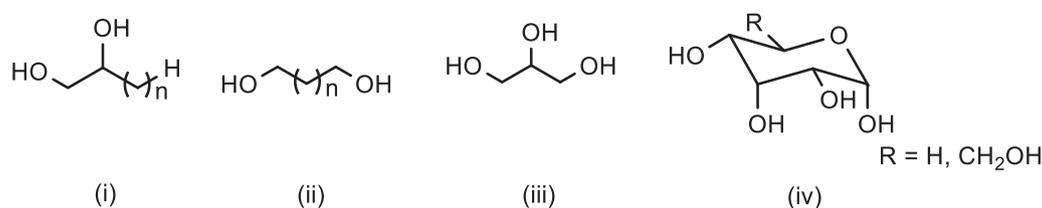


Figure 10 : Différents polyols télomérisés avec le butadiène (i) 1,2-diols, (ii) diols linéaires, (iii) glycérol, (iv) saccharides.

a) Télomérisation des diols

L'étude de la télomérisation des diols a débuté par la télomérisation de l'éthylène glycol avec le butadiène (Schéma 7) par Dzhemilev *et al.* en 1980 en utilisant un catalyseur de palladium activé par $AlEt_3$. Le monotélomère est le produit de télomérisation désiré afin de l'utiliser après son hydrogénation comme un alcool plastifiant dans la production du polychlorure de vinyle, dans des applications cosmétiques ou comme surfactants.

(Entrée 6, tableau 2), soit moitié moindre de celle obtenue avec PPh₃, TOF de 602 h⁻¹ (Entrée 1, tableau 2), la sélectivité envers les monotélomères rend prometteuse l'idée de travailler en système biphasique. Il est à noter que Prinz *et al.*⁶ ont utilisé le système biphasique pour la télomérisation de l'ammoniac.

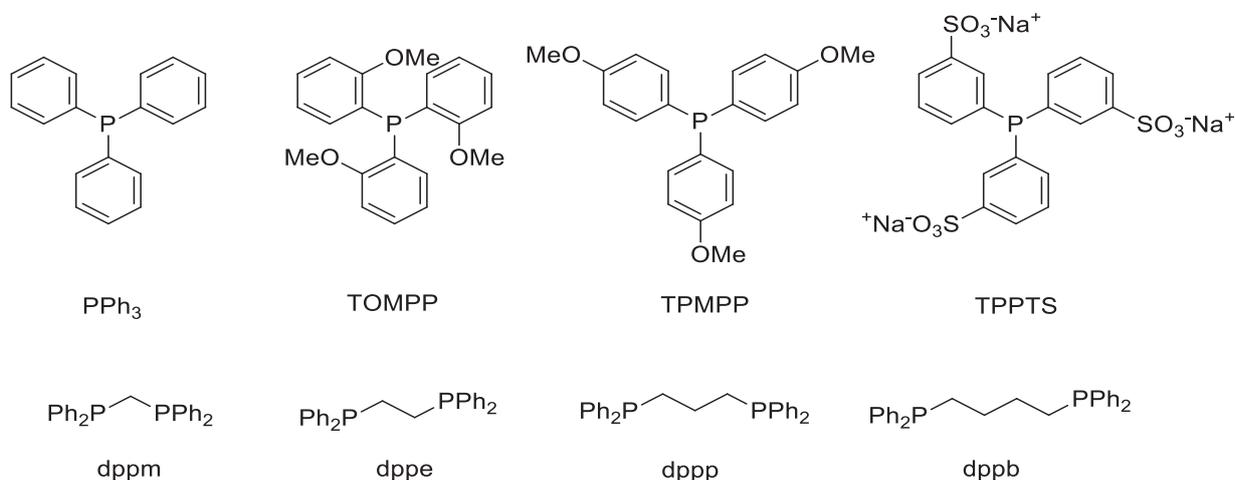


Figure 11 : Ligands phosphines utilisées dans la télomérisation avec le butadiène.

Tableau 2 : Influence de la nature du ligand dans la télomérisation de l'éthylène glycol avec le butadiène^{40, 41}.

Entrée	Ligand	Pd [mol%] ^a	THF [mL]	Rendement [%]			TON	TOF [h ⁻¹]	Réf.
				1	2	3			
1	PPh ₃	0.06	5	53	18	6	1204	602	40
2	dppm	0.06	5	57	25	7	1388	694	40
3	dppe	0.06	20	56	16	18	1223	611	40
4	dppp	0.06	15	44	5	4	820	410	40
5	dppb	0.06	15	22	1	2	389	195	40
6 ^b	TPPTS	0.06	0	>98	<0.5	<1	1356	339	40
7 ^c	TOMPP	0.001	15	58	21	2	78900	4931	41
8 ^c	TPMPP	0.001	15	50	13	23	62900	3931	41

Pd(acac)₂, ligand, L/Pd = 2, Bu/EG = 2.5, THF, 80 °C, 2 h, vitesse de rotation = 800 rpm, ^a Pd/EG. ^b H₂O 10 mL, 4 h, vitesse de rotation = 1200 rpm, ^c L/Pd = 10, Bu/EG = 2, 16 h.

La sélectivité élevée envers les monotélomères dans un système biphasique est expliquée par le transfert complet des monotélomères formés, qui possèdent une faible solubilité dans l'eau, vers la phase organique, alors que le catalyseur est dans la phase aqueuse. Ce processus évite la transformation des monotélomères en ditélomères. Par contre la diminution de l'activité s'explique par la faible solubilité du butadiène dans l'eau. Bien entendu, le transfert des produits réactionnels vers la phase organique et le maintien du catalyseur dans la phase aqueuse rend facile à la fois le recyclage du catalyseur et la récupération des produits de réaction.

Dans ce même travail, Behr *et al.*⁴⁰ ont réalisé six recyclages et ont obtenu un TTN (TON global ou total) de 8743. Ce processus s'effectuait en ajoutant deux équivalents de ligands TPPTS à chaque recyclage afin de maintenir la stabilité du palladium et par la suite son activité catalytique (Tableau 3).

Tableau 3: Influence du recyclage du catalyseur sur la télomérisation de l'éthylène glycol avec le butadiène en présence d'un système catalytique Pd(acac)₂/TPPTS en système biphasique⁴⁰.

Entrée	Recyclage	Rendement [%]			TON	TOF [h ⁻¹]	TTN ^b
		1	2	3			
1	-	74	<0.5	<1	1249	312	1249
2	1	84	<1	<1	1418	354	2667
3	2	83	<1	<1	1393	348	4060
4	3	79	<1	<1	1324	331	5384
5	4	76	<1	<1	1278	320	6662
6	5	68	<1	<1	1145	286	7807
7	6	56	<0.5	<1	936	234	8743

Bu/EG = 2.5, Pd(acac)₂ 0.06 mol%/EG, TPPTS, P/Pd = 5, addition de 2.5 équivalents de TPPTS par recyclage, H₂O/EG = 10/19.5, 80 °C, 4 h, vitesse de rotation = 1200 rpm,^b Turnover number total.

En outre, la télomérisation d'autres diols a été aussi rapportée. Behr *et al.*³⁵ ont effectué la télomérisation en système diphasique catalysée par Pd(acac)₂/TPPTS de diols linéaires (1,3-propanediol, 1,4-butanediol). Une diminution importante de l'activité catalytique est observée en passant de l'éthylène glycol au 1,4-butanediol avec des TOF de 312 et 132 h⁻¹, respectivement, ce qui reflète une diminution de réactivité du diol avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée. Par contre Parvulescu *et al.*^{42,34b} ont envisagé l'utilisation de TOMPP, sans solvant, dans la télomérisation des diols à 80 °C avec 0.01 mol% de Pd et un rapport butadiène/diol de 2. L'activité catalytique augmente avec la longueur de la chaîne carbonée (Tableau 4). En passant d'un TOF de 8937 h⁻¹ avec l'éthylène glycol (Entrée 1, tableau 4) jusqu'à un TOF de 310860 h⁻¹ avec le 1,5-pentanediol (Entrée 6, tableau 4) avec une formation majoritaire des monotélomères par rapport au ditélomères. Cette augmentation d'activité est due à la bonne solubilité de butadiène dans le diol hydrophobe. Cela est en contradiction avec les résultats obtenus par Behr *et al.* Les 1,2-diols qui contiennent des alcools secondaires ont été télomérisés en plus des diols primaires. Ils présentent une réactivité supérieure à celle des diols primaires avec des TOF de 12685 et 21215 h⁻¹ pour les 1,2-propanediol et 1,2-butanediol par rapport à 16853 et 25415 h⁻¹ pour les 1,3-propanediol et 1,4-butanediol respectivement. (Entrées 1-4, tableau 4).

Tableau 4: Télomérisation du butadiène avec différents diols en présence du système catalytique Pd(acac)₂/TOMPP⁴².

Entrée	Substrat	T [°C]	Conv. [%]	Rendement [%]		TON	TOF [h ⁻¹]
				1	2		
1	Ethylène glycol	66	81	42	38	9831	8937
2	1,2- Propanediol	34	82	73	7	7188	12685
3	1,3- Propanediol	27	77	61	15	7584	16853
4	1,2- Butanediol	22	83	70	11	7779	21215
5	1,4- Butanediol	19	80	64	16	8048	25415
6	1,5- pentanediol	1	52	40	11	5181	310860

Pd 0.01 mol%, TOMPP, P/Pd = 5, 80 °C, butadiène/substrat = 2.

La télomérisation de diols provenant des dérivés des sucres a été étudiée en utilisant des phosphines hydrosolubles comme ligand du palladium. L'isosorbide, un dérivé obtenu à partir du sorbitol, et ses deux stéréoisomères «l'isomannide et l'isoidide» (Figure 12) obtenus à partir du mannitol et de l'itudol respectivement sont étudiés en télomérisation avec le butadiène. Les deux groupements hydroxyles de différentes orientations (endo ou exo) des diastéréoisomères offrent une différence de réactivité permettant l'obtention de différents types de produits. Normalement les endo-hydroxyles (isosorbide et isomannide) sont plus réactifs que les exo-hydroxyles. Cette réactivité est due à l'augmentation de l'acidité du proton de l'hydroxyle en endo à cause des liaisons d'hydrogène établies entre cet hydroxyle et l'atome d'oxygène du cycle adjacent. Cela favorise la déprotonation de l'hydroxyle en augmentant la réactivité.

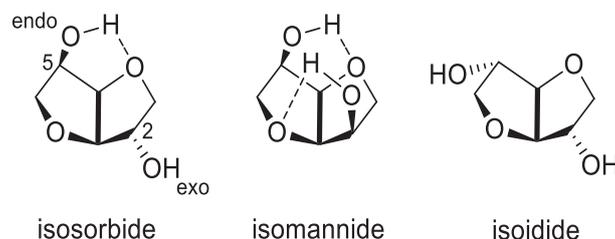


Figure 12 : Structure de l'isosorbide et ses diastéréoisomères.

Lai *et al.*⁴³ ont télomérisé l'isosorbide (Schéma 8) avec un système catalytique Pd(OAc)₂/TPPTS dans l'eau ou dans un solvant organique (EtOAc, DMSO). Cette réaction peut se réaliser sans solvant organique en utilisant seulement 0.5 mL d'eau. La réalisation de la réaction sans base ou avec une faible concentration en NaOH (0.025 et 0.05 mmol) forme majoritairement les monotélomères avec plus de 90% de sélectivité avec des TOF de 170, 180 et 220 h⁻¹, respectivement. Par contre avec 0.5 mmol de base (NaOH, LiOH, CsOH, KOH) une conversion totale de l'isosorbide envers les ditélomères (60 et 55% en présence de NaOH et de LiOH respectivement) est observée. L'augmentation du volume d'eau (4 mL) ou une solution EtAc/H₂O (20/0.5) permet une formation des monotélomères avec 94% de sélectivité. Cela est

télomérisation de l'éthylène glycol. Un TOF de 5994 h⁻¹ est obtenu avec (A) en utilisant 0.001 mol% de Pd(acac)₂ dans du THF. On remarque que la nature du contre ion du sel d'imidazolium influe à la fois sur l'activité du système catalytique et sur la sélectivité de la réaction. En présence de (A) le TOF de 5994 h⁻¹ (Entrée 1, tableau 5) est largement supérieur à celui atteint avec (B) (TOF de 1619 h⁻¹) (Entrée 2, tableau 5). Cela est dû à l'encombrement du contre-ion qui peut limiter la coordination du butadiène au centre métallique. Contrairement à l'activité catalytique, la sélectivité envers les monotélomères augmente en présence de (B) et (D) pour arriver à 92 et 94%, respectivement, tandis que la sélectivité était de 64% seulement en présence de (A) (Entrées 1, 2 et 4, tableau 5). L'activité catalytique en présence des carbènes (TOF de 5994 h⁻¹ avec (A)) est largement supérieure à celle obtenue avec PPh₃ (TOF de 2744 h⁻¹) ou la TOMPP (TOF de 4931 h⁻¹). En appliquant une faible charge catalytique (2 ppm), les carbènes montrent une activité élevée avec des TOF de 15938 h⁻¹ tandis qu'avec les phosphines les systèmes catalytiques sont inactifs. Beller and co. ont démontré que Pd(acac)₂ et Pd(OAc)₂ aboutissent à des résultats comparables en présence de (A) tandis que l'utilisation de Pd(TMEDA)Cl₂ n'est pas favorable à cause de sa faible solubilité dans le THF.

Tableau 5 : Influence des différents sels d'imidazolium sur la télomérisation de l'éthylène glycol avec le butadiène^{41, 44}.

Entrée	Ligand	Rendement [%]			Sélectivité [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
		1	2	3	1 ; 2 ; 3		
1	A	63	33	2	64 ; 34 ; 2	95900	5994
2	B	24	2	-	92 ; 8 ; 0	25900	1619
3	C	58	33	1	63 ; 36 ; 1	90900	5681
4	D	16	1	-	94 ; 6 ; 0	54900	3431
5	E	46	9	4	78 ; 15 ; 7	16900	1056

Pd(acac)₂, Bu/EG = 2, Pd 0.001 mol%/EG, ligand, L/Pd =10, 0.5 mol% NaOCH₂CH₂ONa/HOCH₂CH₂OH, THF 15 mL, 80 °C, 16 h.

De même, le catalyseur obtenu à partir de Pd(acac)₂ et le chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium (sel (A), Figure 13) a montré de bonnes activités avec les 1,2-diols et les diols linéaires⁴¹ (Tableau 6) avec des TOF de 5375 et 5813 h⁻¹ pour le 1,2-propanediol et 1,4-butanediol, respectivement, (Entrées 2 et 5, Tableau 6). Une sélectivité entre 75 et 94% envers les monotélomères est obtenue avec ces diols. De façon remarquable la formation des ditélomères diminue avec la longueur de la chaîne carbonée des 1,2-diols en passant de l'éthylène glycol au 1,3-butanediol (Entrées 1, 2, et 4, tableau 6). Cela est dû à la différence de la réactivité des groupements hydroxyles, les alcools secondaires étant moins réactifs que les alcools primaires dans la télomérisation.

Tableau 6 : Télomérisation de différents diols avec le butadiène en présence du système catalytique Pd(acac)₂/IMesCl⁴¹.

Entrée	Substrat	Conv. [%]	Rendement [%]		Sél. [%] ^a	TON	TOF [h ⁻¹]
			1	2			
1	Ethylène glycol	98	63	33	64	96000	6000
2	1,2-Propanediol	90	67	19	75	86000	5375
3	1,3-Propanediol	58	46	10	82	56000	3500
4	1,3-Butanediol	67	61	4	94	65000	4063
5	1,4-Butanediol	98	73	20	75	93000	5813

Pd(acac)₂, [Pd] = 0.001 mol%, IMesCl (A), L/Pd = 10, Bu/Substrat = 2, Substrat 15 mL contenant 1 mol% en Na, 80 °C, 16 h, ^a monotéromères.

b) Télomérisation du glycérol

i. Réaction avec le butadiène catalysée par des systèmes Pd-phosphines

Le glycérol constitue le produit secondaire lors de la production du bio-diesel. Ainsi la télomérisation du glycérol est très intéressante dans le cadre de sa valorisation, par exemple en produisant des éthers de glycérol qui peuvent être utilisés comme tensioactifs ou émulsifiants après hydrogénation.

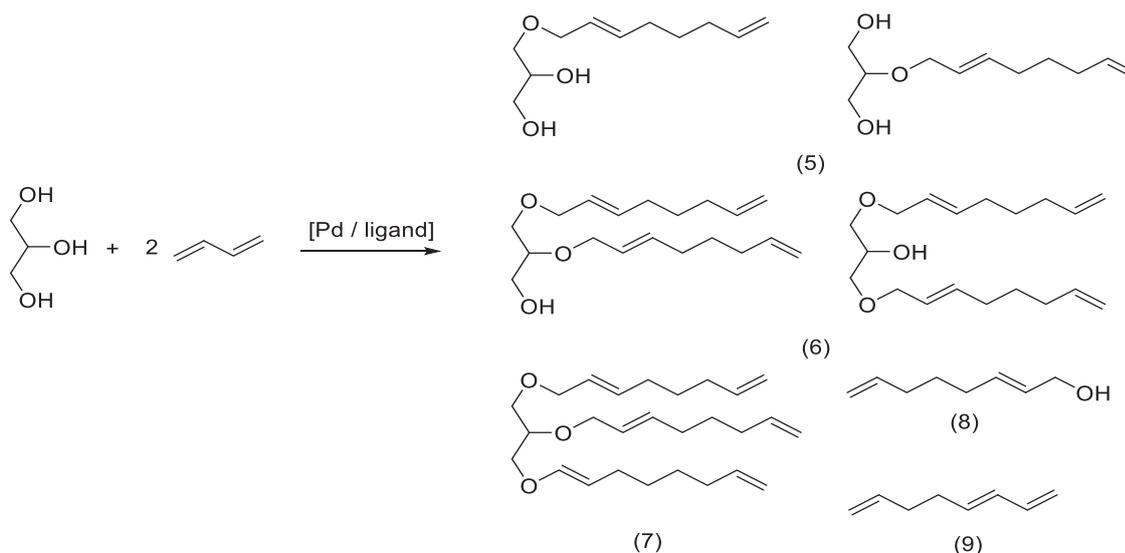


Schéma 9 : Télomérisation du glycérol avec le butadiène.

La télomérisation du glycérol catalysée par un système Pd/TPPTS dans un système biphasique (eau, butadiène liquide) a été étudiée par Behr *et al.*³⁵ (Schéma 9). Ce système permet une formation sélective des monotéromères et un recyclage adéquat du catalyseur. Behr *et al.* ont réussi à atteindre un TON total de 3293 après 4 recyclages par addition de 2.5 équivalents de TPPTS pour chaque cycle en présence de 0.06 mol% de Pd(acac)₂ par rapport au glycérol avec un rapport TPPTS/Pd de 5 et un rapport butadiène/glycérol de 2.5. La réactivité du système diminue après plusieurs recyclages en passant d'un TOF de 248 à 97 h⁻¹ entre le premier et le

quatrième cycle. Cela est dû à la désactivation du catalyseur causée par l'oxydation de la TPPTS.

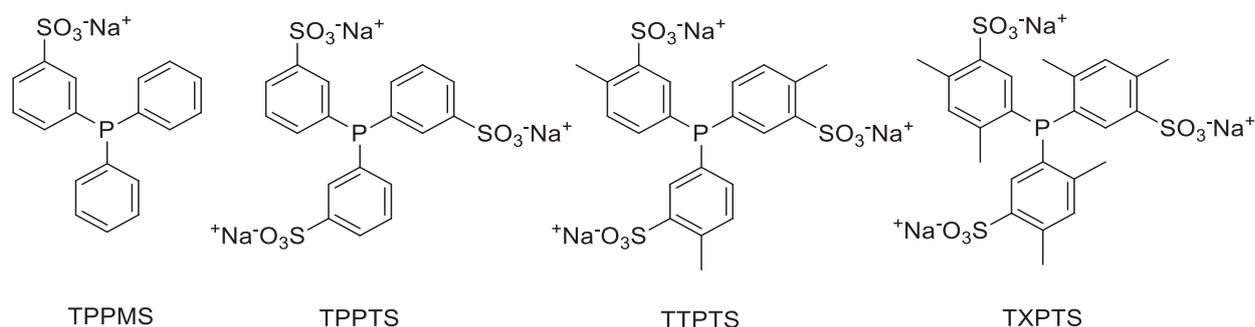


Figure 14 : Ligands phosphines hydrosolubles.

Bigot *et al.*⁴⁵ ont travaillé sur l'optimisation des paramètres réactionnels dans l'eau, dans le but d'augmenter la production à la fois des di et tritélomères et non seulement celle des monotélomères. Ils ont remarqué que l'ajout de base (NaOH, Cs₂CO₃, KOH, LiOH, CsOH) se reflète positivement sur la conversion. La présence de KOH aboutit à un TOF de 647 h⁻¹ au lieu de 500 h⁻¹ sans base. Ensuite ils ont démontré que la nature (degré et type) du ligand hydrosoluble (Figure 14) influe sur l'activité et la sélectivité. L'activité catalytique en présence de TPPMS est inférieure à celle atteinte avec la TPPTS (TOF de 567 et 620 h⁻¹ respectivement) tandis que la sélectivité envers les di et tritélomères augmente avec la TPPMS (64% de ditélomères, 13% de tritélomères) par rapport à la TPPTS (45% de ditélomères, 2% de tritélomères). L'utilisation de TXPTS et de TTPTS (Figure 14) permet l'obtention d'une activité catalytique élevée (TOF de 633 et 564 h⁻¹, respectivement) avec une sélectivité envers les ditélomères de 64% et des tritélomères de 4 et 6%, respectivement, supérieures à celles obtenues avec la TPPTS. Ces résultats avec TPPMS, TXPTS et TTPTS sont dus à la solubilité élevée de ces ligands dans la phase organique ce qui permet des réactions de télomérisation successives.

Palkovits *et al.*⁴⁶ ont réalisé la télomérisation de glycérol pur, sans solvant, en présence d'un système Pd(acac)₂/TOMPP. Ils ont démontré que l'utilisation d'un rapport minimal P/Pd de 2 est indispensable pour éviter la désactivation du catalyseur, et que l'utilisation d'un excès de phosphines n'améliore pas l'activité catalytique. L'utilisation d'une base comme Et₃N augmente la vitesse de réaction en favorisant la réduction de Pd(II) en Pd(0) qui est l'espèce active. L'augmentation du rapport butadiène/glycérol de 1 à 4 conduit à une augmentation d'activité catalytique, le TOF passe de 1474 à 5182 h⁻¹, mais une diminution de sélectivité envers les monotélomères de 70 à 39% a été observée, accompagnée par une augmentation de formation des ditélomères (de 22 à 44%) et des tritélomères (de 8 à 16%). La solubilité

importante du catalyseur dans la phase organique des produits permet la réaction des monotélomères formés pour donner les di et tritélomères. Au-delà d'un rapport butadiène/glycérol de 4, une diminution remarquable de l'activité catalytique est observée.

La meilleure activité catalytique pour le système Pd/TOMPP est obtenue avec Pd(dba)₂ (TOF de 2933 h⁻¹), alors qu'elle moins bonne avec Pd(acac)₂ (TOF de 2266 h⁻¹) et Pd(OAc)₂ (TOF de 2200 h⁻¹). Palkovits *et al.*^{34a} ont aussi décrit la télomérisation du glycérol brut en présence d'un système Pd(acac)₂/TOMPP et un rapport butadiène/glycérol brut de 4. Le TOF de 2335 h⁻¹ obtenu est aussi bon que celui obtenu avec le glycérol pur, mais la sélectivité envers les monotélomères est moins bonne, seulement 20% (contre 70% avec le glycérol pur) accompagnés de 56% de tritélomères.

Ultérieurement, plusieurs ligands phosphines (Figure 15) ont été utilisés par Palkovits *et al.*^{34a} afin d'étudier leurs effets dans la réaction de télomérisation du glycérol pur (Tableau 8). Parmi elles, la TOMPP (C) semble le ligand le plus efficace (TOF de 3418 h⁻¹) (Entrée 4, tableau 7). Il semble que la présence d'un groupe donneur comme MeO- en position ortho sur chaque phényle a un effet positif sur l'activité catalytique. Cet effet augmente avec le degré de mono-substitution des phényles de la phosphine utilisée : TOF(A) < TOF(B) < TOF(C) (Entrées 1-3, tableau 7). Les phosphines possédant des phényles bi ou tri substitués (D) et (E) avec le groupe donneur MeO-, étaient moins efficaces (Entrées 5 et 6, tableau 7). Par contre la réaction n'a pas lieu en utilisant la phosphine P(*p*-MeOPh)₃ (H). Cette observation nous permet de conclure que l'effet du groupement méthoxy est à la fois effet électronique, donneur positif, et aussi stérique. L'encombrement stérique peut devenir négatif s'il est élevé, empêchant l'accès au centre métallique. Pour le ligand (G) P(*o*-tolyl)₃ qui possède des groupes donneurs (méthyle) (Entrée 8, tableau 7), la réaction était limitée, la faible polarité des substituants méthyle empêche la solubilité du ligand (système catalytique) dans le glycérol.

La présence de phosphine possédant un groupement électroattracteur comme le fluor en position para des phényles (F) (Entrée 7, tableau 7) n'a pas permis à la réaction de se produire. Cela s'explique par le fait que la basicité de Lewis des phosphines est perdue, et la phosphine ne peut pas être un bon ligand du palladium.

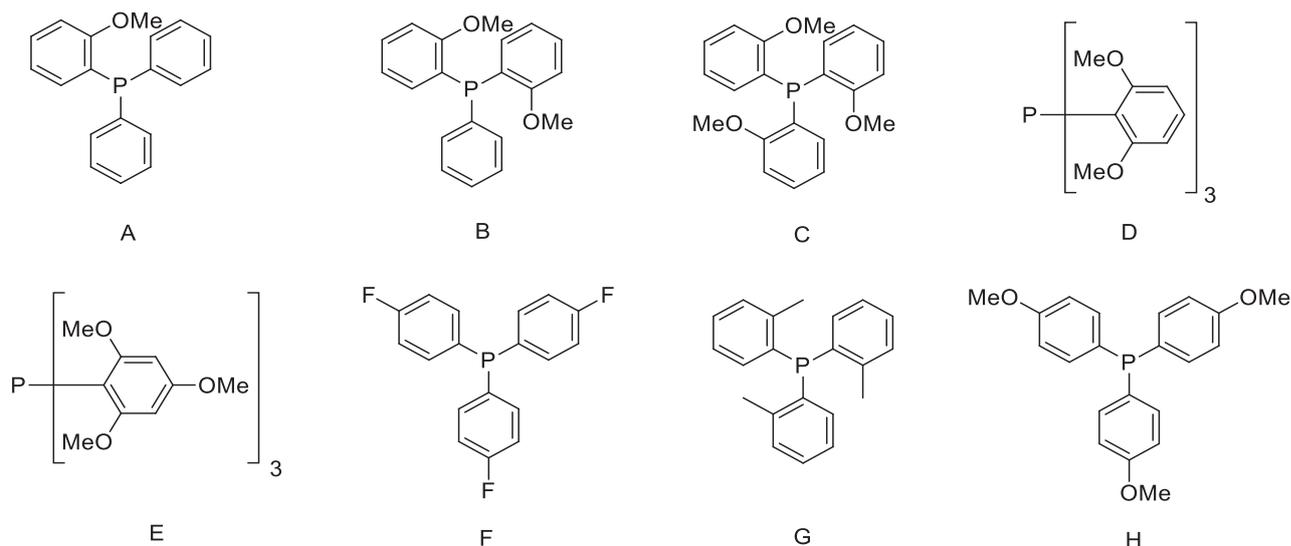


Figure 15 : Ligands monophosphines.

Tableau 7 : Influence des différents ligands phosphines sur la télomérisation du glycérol pur et du glycérol brut^{34a}.

Entrée	Ligand	Temps [h]	$\rho^{[a]}$ [%]	Sél. [%] ^a			TON	TOF [h ⁻¹]
				5	6	7		
1	A	5	33.3	42	30	28	1001	200
2	B	1	67.5	46	31	23	1802	1802
3	C	0.5	67.1	58	29	14	1520	3040
4	C ^b	2.5	66.3	43	38	19	8545	3418
5	D	5	72.8	36	35	28	2245	449
6	E	5	11.7	69	28	2	252	50
7	F	5	0.5	-	-	-	14	3
8	G	5	2.1	-	-	-	51	10
9	H	5	0.8	-	-	-	18	4

Pd(acac)₂ 0.06 mol%, ligand, P/Pd = 5, butadiène/glycérol = 2.5, glycérol 15 g, 80 °C, ^a basée sur la conversion du glycérol, ^b quantité catalytique diminuée jusqu'à 20%.

Un ligand TOM-TPPTS (Figure 16) analogue à la TOMPP possédant des sulfonates (en position méta) a été préparé par Palkovits *et al.*⁴⁶ afin de combiner les propriétés hautement sélectives de Pd/TPPTS (96% de mono, TOF de 259 h⁻¹) et du système hautement actif du Pd/TOMPP (TOF de 3040 h⁻¹) par l'augmentation de la solubilité du complexe du palladium formé dans la phase polaire glycérol. La distribution des produits, en effectuant la réaction sans solvant, a été comparable à celle obtenue avec la TPPTS avec une sélectivité envers les monotélomères de 93%, mais malheureusement l'activité catalytique a été significativement inférieure (TOF de 137 h⁻¹) à celle obtenue avec TOMPP (TOF de 3040 h⁻¹).

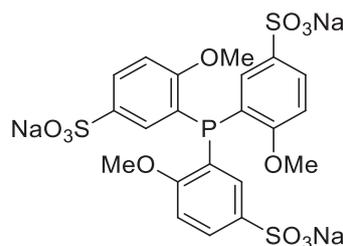


Figure 16 : Ligand TOM-TPPTS.

ii. Réaction avec l'isoprène catalysée par des systèmes Pd-carbènes

Gordillo *et al.*⁴⁷ ont étudié la télomérisation du glycérol avec l'isoprène dans un mélange de solvants, dioxane/polyéthylène glycol, en utilisant un catalyseur formé *in situ* à partir de Pd(acac)₂ et du chlorure de dimésitylimidazolium (sel A, Figure 13) en présence d'une base (*t*-BuONa). La réaction a été réalisée en utilisant un rapport isoprène/glycérol de 5 pendant 24 h. Deux réactions ont eu lieu en parallèle, la télomérisation du glycérol et la télomérisation du polyéthylène glycol, produisant des dérivés terpéniques qui peuvent être utilisés dans les cosmétiques et les détergents. Le polyéthylène glycol utilisé comme solvant réagit aussi, par contre la réaction ne peut pas se réaliser en absence de celui-ci ni en absence de base. Un TOF de 241 h⁻¹ avec une sélectivité de 84% en monotélomères dérivés de glycérol sont obtenus en présence de 0.05 mol% de Pd (par rapport au glycérol) à 90 °C. Une augmentation de l'activité catalytique est obtenue jusqu'à un TOF de 558 h⁻¹ en travaillant avec un faible pourcentage catalytique (0.0005 mol% de Pd), mais à 120 °C. Les monotélomères obtenus sont linéaires «queue-à-tête» (isomère majoritaire) et «tête-à-tête». On note qu'avec les phosphines l'activité était inférieure (TOF de 214 h⁻¹), malgré l'utilisation d'un excès de ligand (L/Pd de 10).

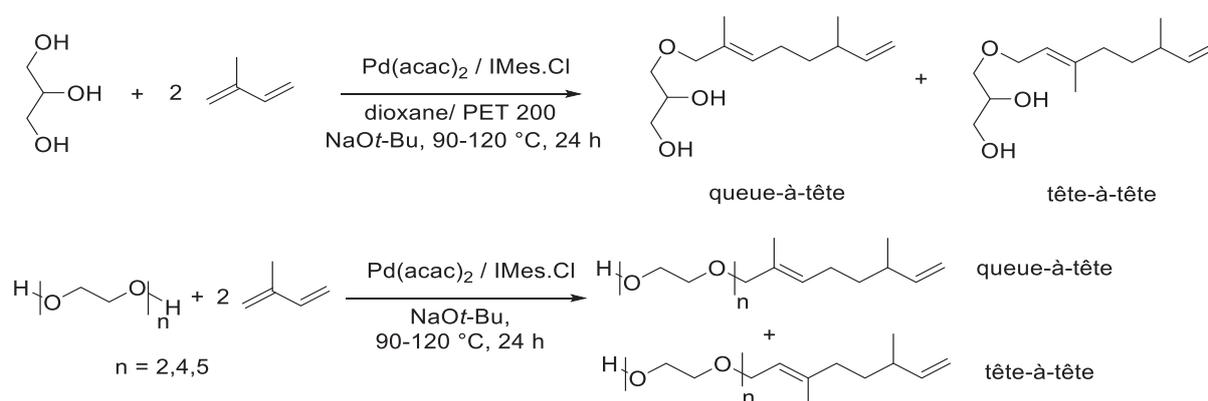


Schéma 10 : Télomérisation du glycérol et du PET avec l'isoprène en présence du système Pd/carbènes.

c) Télomérisation des mono et polysaccharides

Les polysaccharides constituent un réservoir naturel de carbohydrates issus de bio-raffineries, et peuvent être utilisés pour produire de nouveaux composés de valeur. Ces polysaccharides

sont bio-renouvelables, bio-compatibles, bio-dégradables et surtout non toxiques. Autour de 60% de la composition lignocellulosique du bois est formée par la cellulose et les hémicelluloses (par répétition des unités hexoses pour la cellulose et pentoses et hexoses pour les hémicelluloses).

La nature variée des carbohydrates tels que l'amidon, la chitine, le chitosane, l'inuline, le sucrose et différentes familles d'hémicelluloses, la diversité des groupements fonctionnels, hydroxyles (primaires et secondaires) voire, amines dans les chitines et chitosane, et la spécificité de la stéréochimie au sein du polymère engendre une différence de réactivité qui permet d'obtenir des produits avec différents degrés de substitution (DS) et donc différentes propriétés physico-chimiques. Au contraire du cas simple des diols et du glycérol qui possèdent deux et trois hydroxyles respectivement, les polysaccharides contiennent des milliers des groupements nucléophiles (hydroxyle et/ou amine) distribués tout au long du polymère. Ainsi le greffage des chaînes carbonées ne peut pas s'effectuer d'une façon régulière sur les groupements fonctionnels tout au long du polymère. Ainsi l'efficacité de la réaction est évaluée par un DS qui détermine le nombre moyen des fonctions hydroxyles et/ou amine substituées par unité monomère du polysaccharide.

La modification des polysaccharides présente plusieurs défis à cause de leur sensibilité plus importante au milieu réactionnel (acide, basique) et leur plus faible stabilité thermique comparée aux alcools.⁴⁸

La télomérisation de plusieurs mono et polysaccharides a été étudiée pour former des alkyl éthers, augmentant l'hydrophobicité des produits qui varie selon le degré de substitution obtenu. Les produits possèdent aussi un caractère amphiphile qui peut être utilisé dans les applications émulsifiantes, tensioactives, détergentes, et dans les formulations pharmaceutiques.⁴⁹ Ces polysaccharides modifiés sont considérés comme des surfactants éco-compatible grâce à leurs propriétés interfaciales (tension de surface, constante micellaire critique CMC, adsorption), leurs propriétés de comportement de phases, leur évaluation écologique, toxicologie, et leur propriétés dermatologiques.

La télomérisation semble une des solutions pour produire des alkyl éthers de saccharides par des procédés catalytiques dans le cadre de la chimie verte avec 100% d'économie d'atomes en utilisant des faibles quantités du catalyseur, des réactifs bio-sourcées et des solvants verts comme l'eau. Ceci contraste avec les autres méthodes de modifications chimiques utilisées comme les réactions d'éthérisation, d'estérification, d'acétylation et de succinylation qui sont nuisibles pour l'environnement en raison de la toxicité des réactifs et solvants utilisés, et les déchets produits.

i. Télomérisation des monosaccharides protégés

La protection des groupements fonctionnels est une des méthodes appliquées afin d'augmenter la sélectivité envers un produit désiré à partir de substrats multifonctionnels. Dans ce but, une télomérisation de sucres protégés a été réalisée pour diriger la réaction vers la production de monotélomères. L'alcool monomérique des pentoses protégés a été télomérisé initialement dans différents solvants organiques par Henin *et al.*⁵⁰ à partir des saccharides acétylés D-xylopyranose et L-arabinose (Schéma 11) en présence de différents ligands phosphines (Tableau 8) et en présence de IMes.Cl. La formation majoritaire du télomère linéaire a été obtenue, dans toutes les conditions expérimentales.

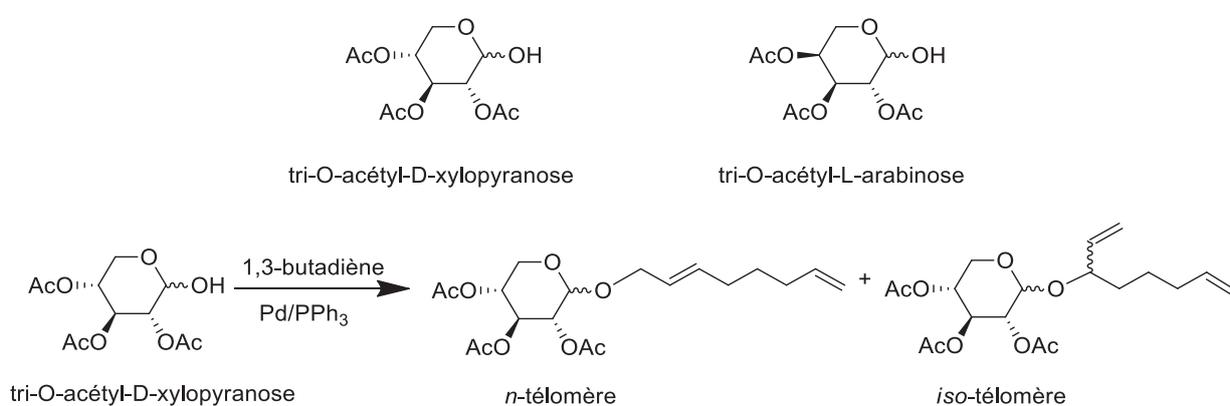


Schéma 11 : Télomérisation de monosaccharides acétylés avec le butadiène.

La télomérisation du D-xylopyranose^{50a} dans le DMF a été effectuée avec des systèmes catalytiques Pd/phosphines. PCy₃, P(*n*-Bu)₃ et TOMPP donnent une réactivité presque négligeable (TOF de 1.25 h⁻¹) tandis que P(*p*-tolyl)₃ et PPh₃ sont les plus réactives avec des TOF de 18 et 19 h⁻¹, respectivement. La meilleure sélectivité envers le télomère linéaire est obtenue en utilisant P(*o*-tolyl)₃ avec un rapport n/iso de 91/9 et un TOF de 6.5 h⁻¹ (Entrée 3, tableau 8).

La réaction avec PPh₃ n'a pas lieu dans le benzène ni le toluène à cause de la faible solubilité du xylopyranose dans ces solvants. L'utilisation de CH₂Cl₂, THF, CH₃CN a abouti à des activités catalytiques similaires à celles obtenues dans le DMF avec des TOF autour de 12 h⁻¹ et des rendements élevés au-delà de 88% (Entrées 5-8, tableau 8). Par contre, la sélectivité envers les produits linéaires varie sensiblement avec le solvant utilisé, la sélectivité obtenue dans le THF (88%) est supérieure à celle obtenue dans le DMF (76%) et l'acétonitrile (Entrées 6- 8, tableau 8).

Tableau 8 : Influence des ligands et du solvant sur la télomérisation du xylopyranose avec le butadiène^{50a}.

Entrée	Ligand	Solvant	Rendement [%]	TON	TOF [h ⁻¹]	Sél. n/iso [%]
1	PPh ₃	DMF	77	38.5	19	76/24
2	P(<i>p</i> -tolyl) ₃	DMF	72	36	18	74/26
3	P(<i>o</i> -tolyl) ₃	DMF	26	13	6.5	91/9
4 ^a	P(<i>o</i> -tolyl) ₃	DMF	84	42	1.75	93/7
5 ^b	PPh ₃	CH ₂ Cl ₂	98	49	12.3	74/26
6 ^b	PPh ₃	CH ₃ CN	90	45	11.2	80/20
7 ^b	PPh ₃	THF	97	48.5	12.1	88/12
8 ^b	PPh ₃	DMF	87	43.5	11	76/24

Pd(acac)₂ 2 mol%/xylopyranose, ligand, L/Pd = 2, xylopyranose 3,5 mmol, butadiène/xylopyranose = 15, solvant 4 mL, 70 °C, 2 h, ^a substrat 1.75 mmol, butadiène/xylopyranose = 60, Pd(acac)₂ 4 mol%, solvant 2 mL, 24 h, ^b 4 h.

De même, des D-arabinofuranose et des D-glycopyranose benzylés (Schéma 12) ont été télomérisés^{50b} avec un système Pd(acac)₂/PPh₃ dans le THF. Des lactones ont été formées par oxydation du saccharide, en plus des produits télomères, lors de la réaction avec le D-arabinofuranose. L'effet du solvant est remarquable sur la réaction et l'utilisation de CH₃CN favorise la formation des télomères tandis que l'utilisation de toluène aboutit à une formation majoritaire de lactone (rendement de 75%). De même, une faible concentration en sucre favorise la formation de lactone (rendement de 50%). Il faut signaler que les dérivés des sucres O-benzylés sont moins réactifs en télomérisation que les O-acétylés avec des TOF maximaux respectivement de 1.86 et 11 h⁻¹.

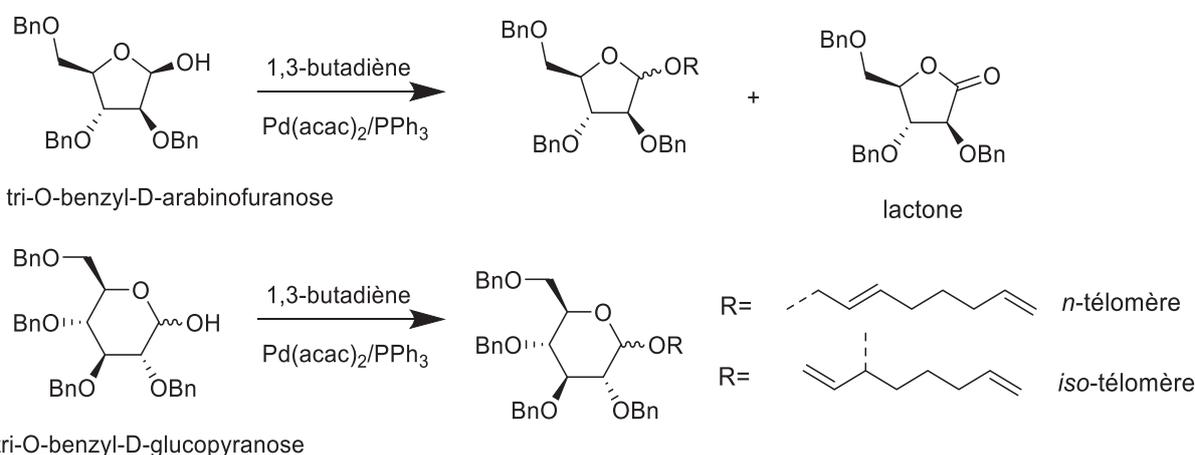


Schéma 12 : Télomérisation des monosaccharides protégés : O-benzyl-D-glycopyranose et O-benzyl-D-arabinofuranose.

Une hydrogénolyse catalytique des télomères formés a été effectuée en utilisant Pd/C (10 wt% en Pd) à une charge de 0.05 équiv.Pd/ télomères dans le méthanol à température ambiante sous 1 atm d'hydrogène. Cela aboutit à la fois à la dé-protection des groupements hydroxyles et à la saturation de la chaîne octadiényle avec un rendement de 90%.

ii. Télomérisation des monosaccharides non protégés

En absence de protection, la formation de plusieurs polytélomères (mono, ditélomères, ...) et isomères de substitution des différents hydroxyles de la chaîne du polysaccharide est attendue. Ce qui est important est de déterminer le DS du saccharide qui représente la quantité de groupe hydroxyles qui ont été substitués par des chaînes octadiényles. Ceci peut donner une idée sur la conversion de la réaction et sur l'efficacité du système catalytique appliqué.

La télomérisation des sucres non protégés a été réalisée soit dans un solvant organique (DMF, CH₃CN) avec des ligands phosphines comme PPh₃ soit en milieu aqueux (eau, eau/isopropanol) en utilisant des phosphines hydrosolubles (TPPTS, TPPMS). Des aldopentoses (L-arabinose et D-xylose) en plus des aldohexoses (D-glucose) ont été télomérisés suivant une étude décrite par Estrine *et al.*⁵¹ qui ont utilisé le système catalytique Pd(acac)₂/phosphines dans le DMF (Schéma 13). On note que le groupement hydroxyle anomérique est le plus réactif en raison du caractère plus acide de son proton.

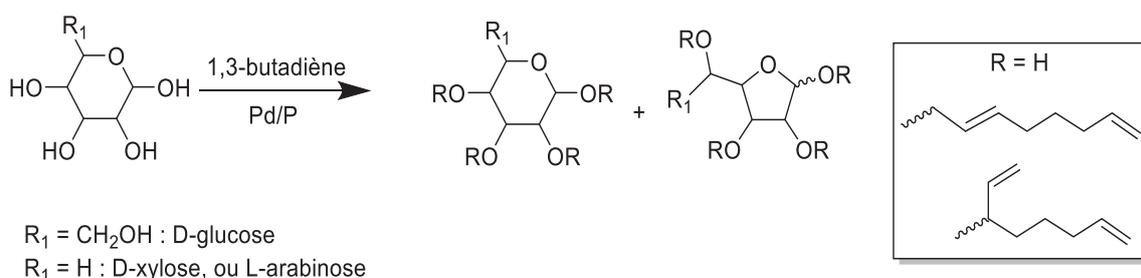


Schéma 13 : Télomérisation de sucres non-protégés avec le butadiène.

L'influence des différents paramètres a été étudié tels que la nature et la stœchiométrie de la base et des ligands phosphines, la nature du solvant et du précurseur métallique utilisé. L'utilisation d'une base améliore la conversion par l'activation des groupements hydroxyles du saccharide en passant d'un TOF de 35 h⁻¹ en absence de base (amine tertiaire) jusqu'à 107 et 111 h⁻¹ en présence de N(*i*-Pr)₂Et et NEt₃ respectivement, dans le DMF. Le choix du ligand modifie fortement la performance catalytique. L'activité catalytique varie largement d'un TOF de 4 à 200 h⁻¹ selon le ligand appliqué. Des faibles activités catalytiques sont obtenues avec les alkylphosphines P(*n*-Bu)₃, P(*t*-Bu)₃ (Entrée 9, tableau 9) et les phosphines encombrantes (Entrée 6, tableau 9) tandis que les meilleurs rendements sont obtenus avec les arylphosphines PPh₃, P(*o*-tolyl)₃, P(*p*-tolyl)₃, P(*p*-MeOC₆H₄)₃ (Entrées 1-6, tableau 9). Seule la dppp a présenté une bonne activité par rapport aux autres diphosphines (Entrées 10-12, tableau 9).

Tableau 9 : Télomérisation du D-xylose, L-arabinose et D-glucose avec le butadiène en présence des ligands phosphines⁵¹.

Entrée	Sucre	Ligand	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]	Sél. [%] mono ; di ; tri
1 ^a	D-xylose	PPh ₃	97	147	294	69 ; 28 ; 3
2	D-xylose	P(<i>p</i> -tolyl) ₃	97	147	196	54 ; 39 ; 7
3	D-xylose	P(<i>o</i> -tolyl) ₃	86	130	173	69 ; 25 ; 6
4	D-xylose	P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃	98	148	198	56 ; 36 ; 8
5	D-xylose	P(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₃	69	105	139	82 ; 13 ; 5
6	D-xylose	P(2,4,6-(MeO) ₃ C ₆ H ₄) ₃	6	9	12	84 ; 12 ; 4
7	L-arabinose	P(<i>p</i> -tolyl) ₃	99	150	200	54 ; 41 ; 5
8	L-arabinose	P(<i>n</i> -Bu) ₃ ou P(<i>t</i> -Bu) ₃	<2	3	4	100 ; 0 ; 0
9	L-arabinose	PPh ₂ Me	93	141	188	78 ; 22 ; 0
10	L-arabinose	dppe	8	12	16	10 ; 0 ; 0
11	L-arabinose	dppp	71	108	143	97 ; 13 ; 0
12	L-arabinose	dppb	8	12	16	100 ; 0 ; 0
13 ^b	D-Glucose	PPh ₃	97	139	556	62 ; 35 ; 3

Pd(acac)₂ 4.4 × 10⁻² mmol (0.66 mol%/sucre), ligand, P/Pd = 2, butadiène/sucre = 6, EtN₃/sucre = 1, sucre/DMF = 6.67 mmol/5 mL, 75 °C, 45 min, ^a 30 min, ^b Pd(acac)₂ 0.7 mol%, PPh₃, P/Pd = 2, sucre/DMF = 20 mmol/15 mL, 15 min.

Plusieurs précurseurs métalliques avec PPh₃ comme ligand, ont été utilisés pour la télomérisation du L-arabinose dans le DMF en présence de NEt₃, Pd(acac)₂, Pd(OAc)₂ ou Pd₂(dba)₃.CHCl₃. Ils ont donné de bons TOF (163, 189 et 160 h⁻¹ respectivement), tandis que d'autres précurseurs chlorés comme PdCl₂, PdCl₂(PhCN)₂ ou PdCl₂(MeCN)₂ conduisent à des TOF inférieurs à 20 h⁻¹. Dans cette étude il apparaît que le solvant influe à la fois sur la réactivité et sur la sélectivité de la réaction. La meilleure activité catalytique (TOF de 172 h⁻¹) est obtenue dans le DMSO alors que dans le *t*-BuOH ou CH₃CN des activités largement inférieures sont obtenues (TOF respectifs de 75 et 32 h⁻¹). De même la sélectivité la plus élevée envers les monotélomères est obtenue dans le DMSO (79%) tandis que le produit réactionnel est distribué entre 48 et 49% des mono et ditélomères dans CH₃CN. Une formation importante de tritélomères (22%) avec 57% de ditélomères a été obtenue dans *t*-BuOH. L'augmentation de la charge en sucre, en présence ou non d'une base (NEt₃), favorise l'avancement de la réaction et aboutit à une augmentation de la formation des di et tritélomères accompagnée d'une diminution de la dimérisation du butadiène⁵². Par contre en présence d'une faible concentration en sucre, l'augmentation de la quantité de butadiène soluble dans le DMF favorise la formation des dimères du butadiène tandis que l'augmentation de la quantité de la base favorise l'activité catalytique. Par ailleurs Damez *et al.*⁵² ont isolé les monotélomères de xylose obtenus par télomérisation avec le butadiène puis ils ont effectué la télomérisation des produits avec un TOF de 20 h⁻¹.

Bessmertnykh *et al.*⁵³ ont démontré que l'activité catalytique et le degré de substitution sont identiques pour le L-arabinose, le D-glucose et le D-xylose, par contre le type de produits

obtenus est différent. Les produits de télomérisation avec le L-arabinose et le D-glucose sont des télomères pyranosides et furanosides tandis que la télomérisation du D-xylose aboutit à des produits pyranosides seulement (Schéma 13).

Après la télomérisation, une réaction d'hydrogénation des télomères a été effectuée afin de produire leurs dérivés saturés soit directement à partir du mélange réactionnel en utilisant le catalyseur du palladium présent dans le milieu, soit après séparation et acétylation des télomères en utilisant des catalyseurs hétérogènes commerciaux à base de palladium, Pd/Al₂O₃ (5%) (0.4 équiv. en masse par rapport au sucre) et Pd/C (10%) (0.1 équiv. en masse par rapport au sucre). Les rendements isolés en monotélomères saturés sont respectivement de 55% (palladium résiduel) et 97% (palladium supporté).

Tableau 10 : Influence de différentes bases sur la télomérisation du L-arabinose avec le butadiène⁵⁴.

Entrée	Base (équiv./sucre)	Conversion [%]	TON	TOF [h ⁻¹]	Sélectivité [%] mono ; di ; tri ; tétra
1	NaOH (0.75×10 ⁻¹)	28	42	57	50 ; 50 ; 0 ; 0
2	NEt ₃ (1)	96	145	194	35 ; 53 ; 12 ; 0
3	EtN(iPr) ₂ (1)	63	95	127	79 ; 21 ; 0 ; 0
4	N-Me-pyrrolidine (1)	63	95	127	79 ; 21 ; 0 ; 0
5	Me ₂ NC ₁₂ H ₂₅ (1)	99	150	200	4 ; 57 ; 37 ; 2

Pd(acac)₂ 4.4× 10⁻² mmol (0.66 mol%/sucre), TPPTS, TPPTS/Pd = 3, L-arabinose, butadiène/L-arabinose = 15, base, sucre/H₂O = 6.66 mmol/0.5 mL, 80 °C, 45 min.

La télomérisation de ces substrats a été aussi réalisée dans l'eau avec le système catalytique Pd/TPPTS en présence d'une amine comme base⁵⁴ (Tableau 10). La réaction ne s'effectue pas en absence de base ou avec une faible quantité de soude (0.75 × 10⁻² équiv. par sucre) tandis qu'elle s'effectue avec un TOF de 57 h⁻¹ en utilisant 0.75 × 10⁻¹ équiv. de soude par sucre (Entrée 1, tableau 10). Le choix de l'amine, comme base, influe sur l'activité, NEt₃ et Me₂NC₁₂H₂₅ sont les plus efficaces (Entrées 2 et 5, tableau 10) avec des TOF de 194 et 200 h⁻¹, respectivement, tandis que NaOH est la moins efficace (TOF de 57 h⁻¹, Entrée 1, tableau 9). Pour la sélectivité des produits, l'utilisation de NaOH et de NEt₃ dirige la réaction vers une formation des mono et ditélomères (Entrées 1 et 2, tableau 10) tandis qu'en présence de N-Me-pyrrolidine et de Et(i-Pr)₂N l'effet stérique induit une formation sélective des mono-octadiénylpentaoside de 79% (Entrées 3 et 4, tableau 10). L'application d'amines amphiphiles comme la diméthylododécylamine (Me₂NC₁₂H₂₅) donne un mélange des di et tritélomères avec 57 et 37% de sélectivité, respectivement (Entrée 5, tableau 10). Cela est dû à l'augmentation de la solubilité du butadiène dans l'eau sous l'effet de la propriété amphiphile du sel d'ammonium issu de Me₂NC₁₂H₂₅.

Dans le but d'améliorer la sélectivité des produits formés Estrine *et al.*⁵⁴ ont envisagé l'ajout d'un co-solvant afin de travailler dans un milieu biphasique en présence de TPPTS après avoir observé que la solubilité des monotélomères formés est faible dans l'eau après greffage de la chaîne carbonée, tandis que les ditélomères sont quasiment insolubles. La méthylisobutylcétone et le 2-méthoxyéthanol sont utilisés comme co-solvants en présence de Et(*i*-Pr)₂N ou de diméthyl dodécylamine. Seule la sélectivité des monotélomères en présence de Et(*i*-Pr)₂N, en utilisant ces deux co-solvants, peut être améliorée avec une sélectivité de 97 et 92% en présence de 2-méthoxyéthanol et méthylisobutylcétone, respectivement. En présence de diméthyl dodécylamine l'utilisation du co-solvant n'apporte aucun avantage envers la sélectivité. Néanmoins le caractère amphiphile de l'amine favorise le transfert entre les phases aqueuse et organique, et l'activité catalytique en présence de diméthyl dodécylamine est largement supérieure à celle en présence de Et(*i*-Pr)₂N.

Un catalyseur Pd(TPPTS)₂ (préparé à partir de Pd(acac)₂/TPPTS) immobilisé sur KF/Al₂O₃ a permis d'obtenir un TON global égal à 500 après quatre recyclages⁵⁵. Une faible perte de l'activité catalytique et de la sélectivité est observée entre le premier et le dernier cycle en passant d'un TOF de 12 h⁻¹ avec 77% de monotélomères jusqu'à un TOF de 10 h⁻¹ et 67% de monotélomères, respectivement.

La télomérisation est appliquée avec succès directement sur un mélange de plusieurs monosaccharides présents dans le sirop de son de blé avec le butadiène⁵⁶. Le sirop de son de blé est composé de 72% de matière sèche qui contient différents monosaccharides tels que L-arabinose (33.5%), D-xylose (54.2%), D-glucose (8.9%), D-galactose, D-mannose et des polysaccharides (1.2%). Le produit réactionnel brut obtenu après réaction est formé d'un mélange de 67% de mono-octadiényl-glucosides, 31% de di-octadiényl-glucosides, 1% de tri-octadiényl-glucosides et de 1% du sirop de son de blé non réagi. La séparation des télomères du produit brut permet l'obtention des mono-octadiényl-xylosides et des mono-octadiényl-arabinosides. Le mélange brut des télomères présente les mêmes activités de surface que celle observées avec les télomères obtenus avec des monosaccharides purs.

iii. Télomérisation du saccharose

Le saccharose, un disaccharide formé par l'association de D-glucose et D-fructose, est le sucre alimentaire (Figure 17). Il a été télomérisé par Hill *et al.*⁵⁷, en utilisant un système catalytique Pd(acac)₂/PPh₃ dans un mélange isopropanol/eau. Une conversion supérieure à 98% (TON >3333 h⁻¹) est obtenue après 12 h à 68 °C, tout en additionnant successivement plus de 13

équivalents de butadiène et en maintenant la pression à 2.5 atm. Le DS du produit formé est entre 4.7 et 5.3. Des mono, di et tritélomères sont obtenus avec une formation majoritaire des monotélomères linéaires de 90%.

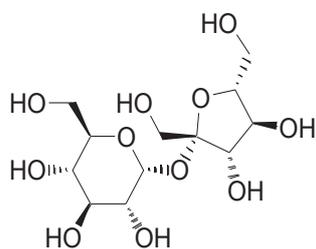


Figure 17 : Le saccharose.

Pennequin *et al.*^{15c, 58} ont réussi à améliorer la sélectivité envers les mono et les ditélomères (Tableau 11) en effectuant la réaction avec Pd(OAc)₂/TPPTS dans une solution aqueuse de soude mélangée avec un co-solvant organique. L'ajout d'une base est indispensable pour l'avancement de la réaction. Ainsi, le TOF augmente de 34 à 464 h⁻¹, et le DS varie de 1.8 à 2.7 (Entrées 1 et 2, tableau 11). L'augmentation de la réactivité par utilisation de la soude dans l'eau a été traduite par l'obtention de 86% de di, tri et tétratélomères avec 27% de sélectivité envers les tétratélomères qui ne se forment plus dans l'eau en absence de base.

L'ajout d'un co-solvant organique comme la méthyléthylcétone (MEK) et la méthylisobutylcétone (MIBK), non miscible avec l'eau, en présence d'une solution aqueuse de soude (co-solvant/NaOH_{aq} de 2.5), favorise la réaction et conduit à une conversion totale de sucrose avec un TOF de 526 h⁻¹ et un DS respectivement de 2.8 et de 3 (Entrées 3 et 4, tableau 11). Une formation importante des tritélomères est observée (autour de 60%) avec une faible sélectivité envers les monotélomères (<10%) due à l'augmentation de la solubilisation du butadiène dans le milieu réactionnel. Par contre l'utilisation d'isopropanol, avec un rapport *i*-PrOH/NaOH_{aq} de 2.5, dirige la réaction vers une formation majoritaire des monotélomères (66%) et des ditélomères (32%) avec un TOF de 384 h⁻¹ (Entrée 5, tableau 11). Par contre, avec un rapport *i*-PrOH/NaOH_{aq} de 5, une diminution de l'activité catalytique (TOF de 226 h⁻¹) est observée, tandis que cette dernière augmente (TOF jusqu'à 474 h⁻¹) avec un rapport *i*-PrOH/NaOH_{aq} de 1.

Tableau 11 : Influence de la présence d'additifs sur la télomérisation du saccharose avec le butadiène^{15c, 58}.

Entrée	Solvant	Co-solvant	Conv. [%]	DS	TON	TOF [h ⁻¹]	Sélectivité [%] mono ; di ; tri ; tétra
1	H ₂ O	-	65	1.8	171	34	36 ; 48 ; 16 ; 0
2	NaOH _{aq}	-	88	2.7	232	464	14 ; 32 ; 27 ; 27
3	NaOH _{aq}	MEK	100	3	263	526	5 ; 15 ; 58 ; 23
4	NaOH _{aq}	MIBK	100	2.8	263	526	9 ; 14 ; 62 ; 1
5	NaOH _{aq}	<i>i</i> -PrOH	73	1.4	192	384	66 ; 32 ; 2 ; 0

Pd(OAc)₂ 0.09 mmol (0.38 mol% Pd/saccharose), TPPTS 0.27 mmol, TPPTS/Pd = 3, saccharose 23.4 mmol, butadiène/saccharose = 12, solution de (NaOH)_{aq} (2 mL), co-solvant 5 mL, 80 °C, 30 min.

d) Télomérisation du saccharose et de l'amidon à IRCELYON

i. Télomérisation du saccharose à IRCELYON

Dès 2001, notre groupe à IRCELYON, (Desvergnès-Breuil *et al.*)⁵⁹ a étudié la télomérisation du saccharose avec le butadiène dans un mélange eau/*i*-PrOH en utilisant le même système catalytique (Pd(OAc)₂/TPPTS), mais avec différents rapports butadiène/saccharose. Différents télomères avec des degrés de substitution différents ont été obtenus. Avec un rapport inférieur à 16, les DS obtenus sont inférieurs à 1. Le DS augmente avec la quantité du butadiène utilisée, de 1.8 en présence de 16 équivalents de butadiène, à 3 avec 38 équivalents de butadiène. Il a aussi été étudié l'effet du rapport TPPTS/Pd, un rapport de 3 aboutit au DS le plus élevé (3.1), au-delà le DS diminue jusqu'à 1.4 avec un rapport de 5, probablement dû à une limitation du transfert de masse dans le milieu. Par la suite, l'étude de différents précurseurs métalliques associés à la TPPTS a montré que les précurseurs de palladium sont efficaces, Pd(OAc)₂, PdCl₂, Pd(NO₃)₂ contrairement à ceux à base de nickel et de cobalt.

ii. Télomérisation de l'amidon à IRCELYON

L'amidon est un polysaccharide de grande valeur alimentaire. Il est aussi utilisé industriellement dans la fabrication du papier. Pour cette application papetière, l'amidon doit être modifié par greffage de chaînes hydrophiles, mais aussi il peut être intéressant de greffer des chaînes hydrophobes pour d'autres applications potentielles.

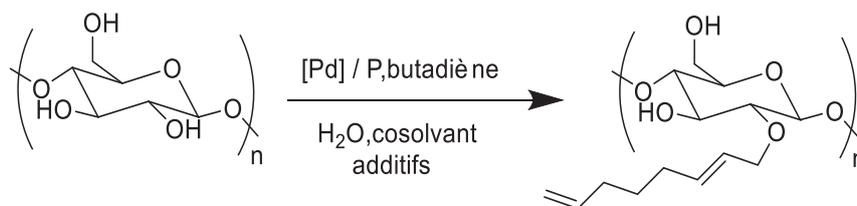


Schéma 14 : Télomérisation de l'amidon avec le butadiène.

Notre groupe à IRCELYON (Donzé *et al.*)⁶⁰ a réalisé la télomérisation de l'amidon en présence du système catalytique Pd(OAc)₂/TPPTS dans un mélange NaOH_{aq}/isopropanol (NaOH_{aq}/*i*-PrOH de 5) (Schéma 14). Une étude sur l'influence des différents paramètres réactionnels (temps, température, charge catalytique, solvant...) a été effectuée. Le DS et la gélification du produit augmente avec la température en passant d'un produit solide à 40 °C ayant un DS de 0.08 à un gel ayant un DS de 0.43 à 90 °C. La quantité de butadiène ajoutée dans le milieu n'a pas d'influence significative sur le DS au contraire de la quantité d'amidon pour laquelle une augmentation de la quantité entraîne une diminution du DS. La variation de la concentration catalytique influe peu sur le DS à 50 °C (DS de 0.08 avec 1.2 %Pd et de 0.15 avec 4 %Pd), tandis qu'il est largement affecté à 90 °C et diminue de 0.6 jusqu'à moins de 0.3 entre 4 et 1.2 %Pd. Ceci est dû à l'instabilité thermique du catalyseur, le complexe Pd(TPPTS)_n se décompose progressivement et du palladium métallique (noir) est formé. De faibles DS de 0.12 sont atteints en absence de base dans le milieu. La présence de NaOH, et sa concentration, influe fortement sur le DS, et l'augmentation de sa concentration entre 0.01N et 0.1N entraîne une hausse importante du DS de 0.07 à 0.43. Tous les précurseurs de palladium testés sont efficaces. Le meilleur DS est obtenu avec Pd(dba)₂ (0.22) tandis que les précurseurs comme PdCl₂ et Pd(NO₃)₂ présentent une plus faible activité avec des DS de 0.09 et 0.11, respectivement.

Une modification des propriétés du polymère peut être obtenue même à très faible degré de substitution (DS <0.1). Ainsi une faible quantité de butadiène peut être suffisante pour l'obtention des nouveaux matériaux. Cependant, un problème de manipulation de l'amidon est rencontré en raison de sa solubilité : il est insoluble dans l'eau à température ambiante. D'autre part, une destruction de l'aspect granulaire de l'amidon, avec formation d'un gel, a lieu à une température élevée, ce qui peut conduire à une perte des propriétés désirées⁶¹.

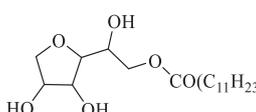
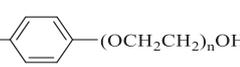
Tableau 12 : Influence du cosolvant sur la télomérisation de l'amidon avec le butadiène ^{15b, 62}.

Entrée	Co-solvant	Surfactant	t [h]	V [mL]	Conv. ^a [%]	DS	TON	TOF [h ⁻¹]
1	<i>i</i> -PrOH	-	4	20	80	0.06	200	50
2	<i>i</i> -PrOH	-	4	5	40	0.03	100	25
3	<i>i</i> -PrOH	-	24	5	67	0.05	168	7
4	DMI	-	24	5	61	0.05	153	6
5	-	-	24	0	30	0.02	75	3
6 ^b	-	DPEG	24	0	87	0.065	218	9

[(π -allyl)PdCl]₂, Pd = 0.4 mol%/ butadiène, TPPTS, TPPTS/Pd = 2, amidon sec 3.2 g, butadiène/AGU = 0.15, Na₂SO₄ 2g, NaOH = 12,5 wt%/amidon, H₂O 100 mL, 50 °C, ^a butadiène, ^b DPEG = 5 × 10⁻³ mol.L⁻¹ {DPEG = CH₃CH₂(CH₂CH₂)_x-(OCH₂CH₂)_yOH }.

La présence de sulfate de sodium dans la réaction a permis de préserver l'aspect granulaire de l'amidon à 50 °C en présence d'un co-solvant (*i*-PrOH, diméthylisorbide DMI) et avec un système catalytique $[(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}]_2/\text{TPPTS}^{15b}$. L'utilisation d'*i*-PrOH, dans la télomérisation du butadiène est essentielle pour la solubilisation du butadiène. Mais son utilisation présente deux désavantages : la toxicité et la possibilité de réagir avec le butadiène pour former les octadiényléthers. Le DMI est utilisé afin de remplacer l'isopropanol. C'est un solvant non protique bio-sourcé, ayant une faible pression de vapeur, soluble dans l'eau, écologique, non toxique. La diminution du volume d'*i*-PrOH de 20 à 5 mL aboutit à une diminution de l'activité catalytique d'un TOF de 50 à 25 h⁻¹ avec une diminution du DS du 0.06 à 0.03 respectivement (Entrées 1 et 2, tableau 12). Une augmentation du temps de la réaction de 4 h à 24 h en présence de 5 mL d'*i*-PrOH augmente le DS jusqu'à 0.05 avec un TOF de 7 h⁻¹ (Entrée 3, tableau 12). Le changement de solvant par le DMI n'entraîne pas de modifications importantes du DS ou de l'activité catalytique (Entrée 4, tableau 12). La réaction sans co-solvant est moins efficace (Entrée 5, tableau 12). L'ajout d'un surfactant DPEG en absence de co-solvant (Entrée 6, tableau 12) a induit une augmentation importante de la réactivité avec un DS de 0.065 et un TOF de 9 h⁻¹.

Tableau 13: Influence des surfactants sur la télomérisation de l'amidon avec le butadiène^{15a, 62}.

Entrée	Surfactant	Nature	HLB	Conv. ^a [%]	DS	TON	TOF [h ⁻¹]	
1	-	-	-	30	0.02	75	13	
2	DPEG (23/16)	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}$		10	60	0.05	150	25
3	BRIJ 98	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (n ≈ 20)		15	100	0.075	250	42
4	SPAN 20		Neutre	8	13	0.01	33	5
5	IGEPAL CO-890	C_9H_{19} -  - $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$		16	100	0.075	250	42
6	Pluronic P-123	$\text{H-(OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{-(OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{))}_{70}\text{(OCH}_2\text{CH}_2)_{70}\text{-OH}$		7-9	47	0.04	118	20
7	CTAB	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3\text{Br}$	Cationique	21.64	93	0.07	233	39

Pd ($\pi\text{-allyl}$) (TPPTS)₂, Pd 0.4 mol%/butadiène, TPPTS/Pd = 2, amidon sec 64 g, butadiène 3.2 g, butadiène/AGU = 0.15, Na₂SO₄ 8 g, NaOH 1.38 wt%/amidon, H₂O 100 mL, 50 °C, 6 h, surfactant 5×10^{-3} mol.L⁻¹, ^a butadiène.

L'utilisation de surfactants neutres (DPEG, BRIJ 98, IGEPAL CO-890) ou cationiques (CTAB), permet de s'affranchir du co-solvant et d'améliorer la sélectivité des produits formés

en présence de faibles quantités de butadiène^{15a, 62} (Tableau 13). Une conversion totale a été obtenue en présence de surfactants neutres IGEPAL CO-890 et BRIJ 98 avec un DS de 0.075 et un TOF de 42 h⁻¹ (Entrées 3 et 5, tableau 13). En présence de CTAB, un DS de 0.07 avec un TOF de 39 h⁻¹ (Entrée 7, tableau 13) été observé tandis qu'en absence de surfactant un TOF de 13 h⁻¹ avec un DS de 0.02 sont atteints (Entrée 1, tableau 13). Un surfactant ayant un HLB supérieur à 8 (balance hydrophilique lipophile) est soluble dans l'eau et est capable de solubiliser un composé hydrophobe dans l'eau à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique. Ici on observe une corrélation entre l'augmentation de la conversion du butadiène et l'augmentation du HLB du surfactant (BRIJ 98, IGEPAL CO-890 et CTAB) résultant d'une amélioration de la solubilité du butadiène dans l'eau.

Plusieurs systèmes catalytiques à bases de différents ligands (phosphines et carbènes NHC, Figure 18) ont été testés en présence d'un surfactant neutre (IGEPAL CO-890) et d'un surfactant cationique (CTAB). Il est montré que la nature du tensioactif apporte peu de différence sur l'activité du complexe étant donné que les activités catalytiques obtenues sont similaires en présence d'IGEPAL, CO-890 ou de CTAB (Entrées 1 et 5, tableau 14). Les meilleurs résultats sont atteints avec $[(\pi\text{-allyl})\text{Pd}(\text{TPPTS})_2]\text{Cl}$ devant TXTPS et TPPMS (Entrées 1-3, tableau 14) avec le tensioactif neutre. Par contre en présence de CTAB, la conversion est plus importante (59%) avec $[(\pi\text{-allyl})\text{Pd}(\text{TPPMS})_2]\text{Cl}$ (Entrée 6, tableau 14) qu'avec les catalyseurs à base de TPPTS et TXTPS (Entrées 5 et 7, tableau 14). Une faible activité en présence de PPh₃, avec 18% de conversion, (Entrée 8, tableau 14) est obtenue. Les carbènes hydrosolubles (WS-NHC) sont inactifs (Entrée 9, tableau 14) à cause de leur faible stabilité dans l'eau.

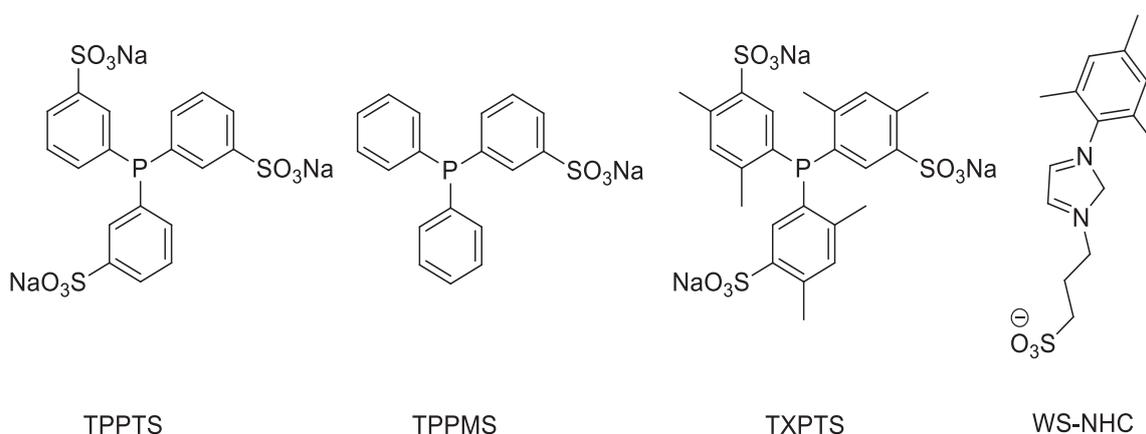


Figure 18 : Ligands hydrosolubles.

Tableau 14 : Influence des systèmes catalytiques en présence des différents surfactants sur la télomérisation de l'amidon avec le butadiène^{13a}.

Entrée	Système catalytique	Surfactant	Conv. ^a [%]	DS	TON	TOF [h ⁻¹]
1	[Pd(π -allyl)(TPPMS) ₂]Cl	IGEPAL-CO 890	38	0.03	380	63
2	[Pd(π -allyl)(TPPMS) ₂]Cl	IGEPAL-CO 890	20	0.015	200	33
3	0.5 [Pd(π -allyl) Cl] ₂ /TXTPS	IGEPAL-CO 890	27	0.02	270	45
4 ^b	Pd(OAc) ₂ /3 TPPTS	CTAB	42	0.055	420	53
5 ^b	[Pd(π -allyl)(TPPTS) ₂]Cl	CTAB	38	0.05	370	62
6 ^b	[Pd(π -allyl)(TPPMS) ₂]Cl	CTAB	59	0.08	590	74
7 ^b	0.5 [Pd(π -allyl) Cl] ₂ /TXTPS	CTAB	38	0.05	380	63
8 ^b	Pd(OAc) ₂ /3 PPh ₃	CTAB	18	0.02	180	7
9 ^b	Pd(OAc) ₂ /WS-NHC	CTAB	-	-	-	-

[Pd] = 0.1 mol%, ligand, amidon sec 64 g, butadiène 3.2 g, butadiène/AGU = 0.15 (DS_{max} de 0.075), Na₂SO₄ = 8 g, NaOH 1.38 wt%, H₂O 100 mL, 50 °C, 6 h, surfactant 5 10⁻² mol.L⁻¹, ^a butadiène, ^b butadiène/AGU = 0.27 (DS_{max} de 0.13).

Les interactions entre le tensioactif et le ligand influent sur la réaction comme déjà montré par Monflier *et al.*⁶³. Pour les tensioactifs non ioniques, la partie hydrophile du tensioactif modifie la géométrie et la taille de la couche intermédiaire de la micelle ce qui influe sur la réaction, tandis que pour les tensioactifs cationiques les performances sont influencées par les interactions électrostatiques entre le système catalytique chargé et la surface des micelles.

Pour IGEPAL CO-890 non ionique (micelle neutre, Figure 19), le ligand le plus hydrophile (TPPTS) est le plus réactif. Les ligands hydrophobes pénètrent plus profondément dans la micelle (micelle non ionique, Figure 19) en traversant la couche intermédiaire de la micelle située entre le cœur hydrophobe et l'interface micelle-eau (zone large qui devient de plus en plus hydrophobe en se rapprochant du cœur de la micelle). Ainsi, la TPPMS et TXTPS forment des complexes hydrophobes qui seront plus facilement en contact avec le butadiène à la différence du complexe formé avec la TPPTS. Comme la réaction est plus efficace avec la TPPTS (Entrée 1, tableau 14), on peut déduire que la réaction se produit à l'extérieur de la micelle par diffusion du butadiène du cœur de la micelle en solution pour réagir avec le substrat (amidon) en présence du système catalytique en solution. La réaction peut être alors limitée par ce transport.

En présence du tensioactif cationique CTAB (micelle cationique, Figure 19), la surface de la micelle chargée positivement attire le substrat (amidon) chargé négativement. Un rapprochement plus important peut se produire par des échanges cationiques entre le contre-ion Na⁺ des fonctions hydroxyles du substrat et l'ion ammonium C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃ des micelles. En plus le CTAB peut aussi interagir avec les ligands phosphines par un échange Na⁺/C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃ ce qui améliore la pénétration dans les micelles des complexes formés en solution à partir de sels d'ammonium et des ligands TPPTS, TXTPS ou TPPMS. Ainsi de bons

rendements sont obtenus avec l'augmentation de l'hydrophobicité du ligand (TPPMS >TXTPS >TPPTS). Le complexe formé à partir de TPPMS pénètre plus profondément dans la micelle par rapport aux ligands TPPTS et TXTPS situés plutôt à l'interface micelle-eau. Le système catalytique, par sa position favorable, situé entre le cœur de la micelle et l'interface micelle-eau interagit à la fois avec le butadiène (à proximité du cœur de la micelle) et l'amidon (à proximité de l'interface micelle-eau). Dans ce cas, la diffusion du butadiène ne limite pas la réaction et la réactivité augmente.

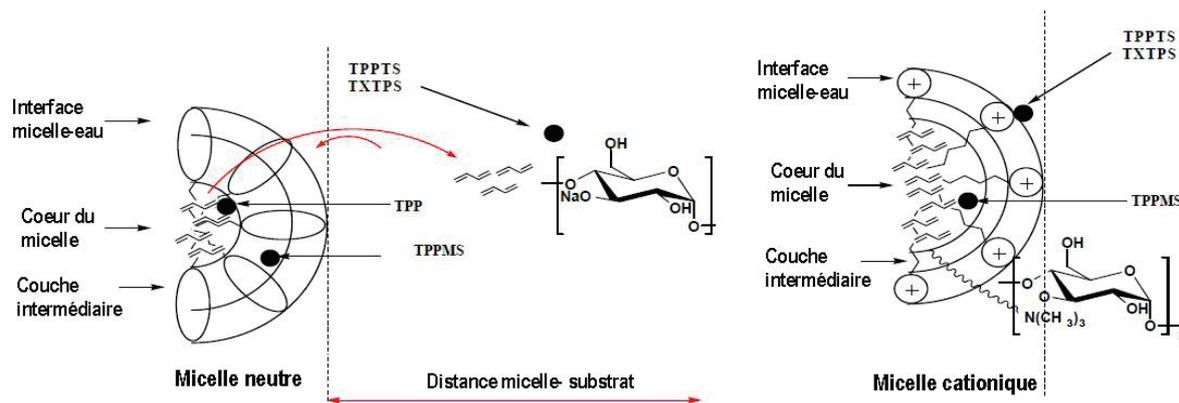


Figure 19: Interactions électrostatiques en fonction de la nature des micelles (neutres ou cationiques) et des phosphines utilisées pour la télomérisation de l'amidon avec le butadiène en présence d'un tensioactif^{5a, 64}.

La présence des tensioactifs (non ioniques et cationiques) dans un système catalytique Pd(OAc)₂/PPh₃ formé *in situ* donne des résultats similaires à ceux obtenus en présence de ligands hydrosolubles en terme de DS (0.02) tandis que leur activité catalytique est très faible (TOF de 7, Entrée 8, tableau 14) à cause de l'isolation du système catalytique localisé au cœur de la micelle alors que le substrat se trouve en solution. L'utilisation de carbènes hydrosolubles (WS-NHC, Figure 18) ne permet pas la réaction.

Des essais de recyclage du catalyseur basé sur le complexe $[(\pi\text{-allyl})\text{Pd}(\text{TPPMS})_2]\text{Cl}$ en milieu basique ont eu lieu après filtration de la suspension d'amidon obtenue. Le filtrat collecté a été réutilisé pour un nouveau cycle catalytique mais celui-ci est avéré infructueux à cause de la perte de palladium adsorbé sur l'amidon. Seuls les recyclages efficaces du tensioactif et de Na₂SO₄ ont pu être réalisés.

VI. Conclusion

A ce jour, les optimisations effectuées pour la télomérisation avec des 1,3-diènes (butadiène et isoprène) ont permis de dépasser la seule utilisation de nucléophiles simples comme les alcools, les amines, etc... vers des substrats multifonctionnels bio-sourcés tels les polyols ou les

(poly)saccharides. Une large gamme de systèmes catalytiques à base de palladium a été utilisée sous différentes conditions expérimentales (solvants, base, température...).

La télomérisation des produits multifonctionnels issus de la biomasse, comme les monosaccharides, les polysaccharides ou les polyols, est réalisée dans le cadre d'une stratégie de développement durable. Par exemple substituer les solvants organiques purs (THF, DMF, MeOH) par des solvants aqueux en utilisant des catalyseurs hydrosolubles permet de minimiser la quantité de solvants organiques toxiques d'une part et d'autre part permet de régénérer le catalyseur, tout en assurant une meilleure solubilisation des réactifs.

La télomérisation en milieux aqueux est catalysée par des catalyseurs à base de palladium préparés *in situ* à partir des précurseurs Pd(OAc)₂, Pd(acac)₂ et des ligands hydrosolubles (TPPTS, TPPMS). Ces systèmes ont permis d'améliorer la réactivité de la télomérisation des substrats encombrés (amidon). L'utilisation des carbènes N-hétérocycliques hautement actifs dans la télomérisation avec les nucléophiles simples (alcool, amine) n'a pas été effective avec des polysaccharides, même avec des carbènes WS-NHC.

A notre connaissance, parmi les polysaccharides, seul l'amidon a été utilisé pour la réaction de télomérisation. Le greffage de chaînes octadiényles sur les saccharides offre un caractère hydrophobe aux polymères ce qui permet la formation de microémulsions. Les propriétés physicochimiques de ces bio-polymères sont modifiées même à de faibles degrés de substitution. Ces propriétés, en plus de l'éco-compatibilité, la bio-dégradabilité, la non toxicité, la compatibilité dermatologique, l'effet antibactérien et les propriétés chélatantes, permet leur utilisation dans différents domaines comme la pharmacie, l'industrie cosmétique, les détergents et produits de nettoyage, l'agriculture, le traitement des eaux, et extraction des métaux⁴⁹.

Cependant il serait plus judicieux d'utiliser des ressources non alimentaires, telles qu'issues de la biomasse lignocellulosique, ou des déchets non-consommés de l'industrie agroalimentaire. C'est dans ce cadre que se situe le travail réalisé dans cette thèse. Nous avons étudié pour la première fois la télomérisation d'une hémicellulose (gomme de guar), et du chitosane, deux matériaux bio-sourcés fortement disponibles. A travers cette première étude, nous nous sommes particulièrement attachés à la caractérisation chimique des produits obtenus, et à l'influence des différents paramètres de réaction sur l'avancement de ces transformations.

VII. Références

1. Smutny, E. J., Oligomerization and dimerization of butadiene under homogeneous catalysis. Reaction with nucleophiles and the synthesis of 1,3,7-octatriene. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (25), 6793-6794.
2. Takahashi, S.; Shibano, T.; Hagihara, N., The dimerization of butadiene by palladium complex catalysts. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8* (26), 2451-2453.
3. (a) Weigert, F. J.; Drinkard, W. C., Nickel(O)-catalyzed addition to phenol to butadiene. *J. Org. Chem.* **1973**, *38* (2), 335-337; (b) Estrine, B.; Soler, R.; Damez, C.; Bouquillon, S.; Henin, F.; Muzart, J., Recycling in telomerization of butadiene with methanol and phenol: Pd-KF/Al₂O₃ as an active heterogeneous catalyst system. *Green Chem.* **2003**, *5* (6), 686-689; (c) Kaneda, K.; Kurosaki, H.; Terasawa, M.; Imanaka, T.; Teranishi, S., Selective telomerization of butadiene with various nucleophiles catalyzed by polymer-bound palladium(0) complexes. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (11), 2356-2362.
4. Krotz, A.; Vollmuller, F.; Stark, G.; Beller, M., Salt-free C-C coupling reactions of arenes: palladium-catalyzed telomerization of phenols. *Chem. Commun.* **2001**, (2), 195-196.
5. (a) Prinz, T.; Driessen-Hölscher, B., Biphasic catalyzed telomerization of butadiene and ammonia: Kinetics and new ligands for regioselective reactions. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5* (7), 2069-2076; (b) Tsuji, J.; Takahashi, M., Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with ammonia. *J. Mol. Catal.* **1980**, *10* (1), 107-114.
6. Prinz, T.; Keim, W.; Driessen-Hölscher, B., Two-phase catalysis: A strategy for avoiding consecutive reactions as exemplified in the telomerization of butadiene and ammonia. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35* (15), 1708-1710.
7. (a) Moberg, C., Reaction of tertiary allylic amines with butadiene catalyzed by palladium. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22* (48), 4827-4830; (b) Antonsson, T.; Langlét, A.; Moberg, C., Stereochemistry of palladium-catalyzed telomerization of butadiene with diethylamine. *J. Organometallic. Chem.* **1989**, *363* (1-2), 237-241; (c) Santos Fonseca, G.; de Souza, R. F.; Dupont, J., Biphasic telomerization of 1,3-butadiene with HNEt₂ catalyzed by palladium/sulphonated-phosphine complexes. *Catal. Commun.* **2002**, *3* (8), 377-380.
8. Groult, A.; Guy, A., Reaction of aminoalcohols with butadiene catalysed by palladium complexes. *Tetrahedron* **1983**, *39* (9), 1543-1550.
9. Walker, W. E.; Manyik, R. M.; Atkins, K. E.; Farmer, M. L., Palladium complex catalyzed reactions of conjugated dienes. II solvent and ligand effects on the reaction of butadiene with acetic acid. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11* (43), 3817-3820.

10. (a) Keim, W.; Koehnes, A.; Roethel, T.; Enders, D., Enantioselective telomerization: I. Telomerization of butadiene with formaldehyde, β -dicarbonyl compounds, nitroalkanes, and enamines. *J. Organometallic Chem.* **1990**, 382 (1–2), 295-301; (b) Keim, W.; Meltzow, W.; Koehnes, A.; Roethel, T., Enantioselective telomerization of butadiene with formaldehyde yielding divinyltetrahydropyrans. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, (16), 1151-1152.
11. (a) Ohno, K.; Mitsuyasu, T.; Tsuji, J., Organic syntheses by means of noble metal compounds—XLVII: Reaction of butadiene with aldehydes and ketones catalyzed by palladium-phosphine complexes. *Tetrahedron* **1972**, 28 (14), 3705-3720; (b) Haynes, P., Divinyltetrahydropyrans from a novel reaction of butadiene with formaldehyde. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11 (42), 3687-3690.
12. Bortolin, R.; Gatti, G.; Musco, A., Telomerization reactions of butadiene and acetone catalyzed by tertiary phosphine-palladium complexes. *J. Mol. Catal.* **1982**, 14 (1), 95-103.
13. (a) Mitsuyasu, T.; Hara, M.; Tsuji, J., Syntheses of long-chain amines by palladium-catalysed telomerisation of butadiene. *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1971**, (7), 345-345; (b) Mitsuyasu, T.; Tsuji, J., Organic synthesis by means of noble metal compound—LI. *Tetrahedron* **1974**, 30 (7), 831-834.
14. Hata, G.; Takahashi, K.; Miyake, A., Palladium-catalyzed reactions of 1,3-dienes with active methylene compounds. II. *J. Org. Chem.* **1971**, 36 (15), 2116-2123.
15. (a) Mesnager, J.; Quettier, C.; Lambin, A.; Rataboul, F.; Perrard, A.; Pinel, C., Telomerization of butadiene with starch in water: role of the surfactants. *Green Chem.* **2010**, 12 (3), 475-482; (b) Mesnager, J.; Quettier, C.; Lambin, A.; Rataboul, F.; Pinel, C., Telomerization of butadiene with starch under mild conditions. *ChemSusChem* **2009**, 2 (12), 1125-1129; (c) Pennequin, I.; Mortreux, A.; Petit, F.; Mentech, J.; Thiriet, B. Telomerisation of conjugated diene with sugar (derivs.) - By a reaction in aq. soln. and in the presence of a palladium catalyst and a ligand. FR2693188 A1 **1994**.
16. Behr, A.; Johnen, L.; Vorholt, A. J., Telomerization of myrcene and catalyst separation by thermomorphic solvent systems. *ChemCatChem* **2010**, 2 (10), 1271-1277.
17. Lopes, J. M.; Petrovski, Z.; Bogel-Lukasik, R.; Bogel-Lukasik, E., Heterogeneous palladium-catalyzed telomerization of myrcene with glycerol derivatives in supercritical carbon dioxide: a facile route to new building blocks. *Green Chem.* **2011**, 13 (8), 2013-2016.
18. Council, A. C., Butadiene product summary. www.americanchemistry.com/Butadiene/
19. IARC *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*; World Health Organization International Agency on Research for Cancer: **2008**; p 161.
20. Lewandowski, M.; Ochendusko, A.; Jones, M. US20160082417, **2016**.

21. Burk, M. J. US 9,321,701, **2016**.
22. Plotkin, J. S. The continuing quest for butadiene; *American Chemical Society*, 20 June 2016.
23. Isoprene feedstock, in product stewardship summary, Chevron Phillips Chemical Company LP, August 23, **2012**.
24. Guenther, A. T. Karl; P. Harley; C. Wiedinmyer; P. I. Palmer; C. Geron, Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6* (11), 3181-3210.
25. Green, M.; Scholes, G.; Stone, F. G. A., Oligomerisation and telomerisation of buta-1,3-diene catalysed by bis-([small eta]-cyclo-octa-1,5-diene)-palladium and -platinum. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, (4), 309-314.
26. Yong, L.; Tao, X.; Qian, F.; Qian, Y., Organotitanium chemistry: substituent effects on the dimerization of isoprene catalyzed by alkenyl-substituted cyclopentadienyl titanium complexes. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *184* (1–2), 147-150.
27. Vollmüller, F.; Krause, J.; Klein, S.; Mägerlein, W.; Beller, M., Control of chemo- and regioselectivity in the palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol – catalysis and mechanism. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000* (8), 1825-1832.
28. Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Spengler, J.; Chevrin, C.; Estrine, B.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A., 15-Membered Triolefinic Macrocycles – Catalytic role of (E,E,E)-1,6,11-tris(arenesulfonyl)-1,6,11-triazacyclopentadeca-3,8,13-triene complexes of palladium(0) in the presence of phosphanes. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003* (2), 274-283.
29. Vollmüller, F.; Mägerlein, W.; Klein, S.; Krause, J.; Beller, M., Palladium-catalyzed reactions for the synthesis of fine chemicals, 16 – highly efficient palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343* (1), 29-33.
30. Tolman, C. A., Phosphorus ligand exchange equilibriums on zerovalent nickel. Dominant role for steric effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (10), 2956-2965.
31. Tolman, C. A., Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (10), 2953-2956.
32. Briggs, J. R.; Hagen, H.; Julka, S.; Patton, J. T., Palladium-catalyzed 1,3-butadiene telomerization with methanol. Improved catalyst performance using bis-o-methoxy substituted triarylphosphines. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696* (8), 1677-1686.

33. Torrente-Murciano, L.; Nielsen, D.; Jackstell, R.; Beller, M.; Cavell, K.; Lapkin, A. A., Selective telomerisation of isoprene with methanol by a heterogeneous palladium resin catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (2), 1206-1212.
34. (a) Palkovits, R.; Nieddu, I.; Klein Gebbink, R. J. M.; Weckhuysen, B. M., Highly active catalysts for the telomerization of crude glycerol with 1,3-butadiene. *ChemSusChem* **2008**, *1* (3), 193-196; (b) Palkovits, R.; Parvulescu, A. N.; Hausoul, P. J. C.; Kruithof, C. A.; Klein Gebbink, R. J. M.; Weckhuysen, B. M., Telomerization of 1,3-butadiene with various alcohols by Pd/TOMPP catalysts: new opportunities for catalytic biomass valorization. *Green Chem.* **2009**, *11* (8), 1155-1160.
35. Behr, A.; Urschey, M., Highly Selective Biphasic Telomerization of butadiene with glycols: scope and limitations. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345* (11), 1242-1246.
36. Clement, N. D.; Routaboul, L.; Grotevendt, A.; Jackstell, R.; Beller, M., Development of palladium-carbene catalysts for telomerization and dimerization of 1,3-dienes: From basic research to industrial applications. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (25), 7408-7420.
37. Jackstell, R.; Grotevendt, A.; Michalik, D.; El Firdoussi, L.; Beller, M., Telomerization and dimerization of isoprene by in situ generated palladium-carbene catalysts. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (21), 4737-4744.
38. (a) Benn, R.; Jolly, P. W.; Mynott, R.; Rasper, B.; Schenker, G.; Schick, K. P.; Schroth, G., Intermediates in the palladium-catalyzed reactions of 1,3-dienes. 2. Preparation and structure of (η^1, η^3 -octadienediyl)palladium complexes. *Organometallics* **1985**, *4* (11), 1945-1953; (b) Jolly, P. W.; Mynott, R.; Rasper, B.; Schick, K. P., Intermediates in the palladium-catalyzed reactions of 1,3-dienes. The reaction of (η^1, η^3 -octadienediyl)palladium complexes with acidic substrates. *Organometallics* **1986**, *5* (3), 473-481.
39. Behr, A.; Ilsemann, G. V.; Keim, W.; Krueger, C.; Tsay, Y. H., Octadienyl-bridged bimetallic complexes of palladium as intermediates in telomerization reactions of butadiene. *Organometallics* **1986**, *5* (3), 514-518.
40. Behr, A.; Urschey, M., Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with ethylene glycol in liquid single phase and biphasic systems: control of selectivity and catalyst recycling. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *197* (1-2), 101-113.
41. Grotevendt, A.; Jackstell, R.; Michalik, D.; Gomez, M.; Beller, M., Efficient and selective telomerization of 1,3-butadiene with diols catalyzed by palladium-carbene complexes. *ChemSusChem* **2009**, *2* (1), 63-70.
42. Parvulescu, A. N.; Hausoul, P. J. C.; Bruijninx, P. C. A.; Klein Gebbink, R. J. M.; Weckhuysen, B. M., Synthesis of octyl-ethers of biomass-based glycols through two

competitive catalytic routes: Telomerization and etherification. *Catal. Today* **2010**, *158* (1–2), 130-138.

43. Lai, J.; Bigot, S.; Sauthier, M.; Molinier, V.; Suisse, I.; Castanet, Y.; Aubry, J.-M.; Mortreux, A., Telomerisation of 1,3-butadiene with 1,4:3,6-dianhydrohexitols: An atom-economic and selective synthesis of amphiphilic monoethers from agro-based diols. *ChemSusChem* **2011**, *4* (8), 1104-1111.

44. Jackstell, R.; Grotevendt, A.; Andreu, M. G.; Beller, M., A Practical palladium-catalyzed telomerization for the synthesis of functionalized alcohols. *Org. Proc. Res. Dev.* **2009**, *13* (2), 349-353.

45. Bigot, S.; Lai, J.; Suisse, I.; Sauthier, M.; Mortreux, A.; Castanet, Y., Telomerisation of 1,3-butadiene with glycerol under aqueous biphasic conditions: Influence of the reaction conditions on the products distribution. *Appl. Catal. A* **2010**, *382* (2), 181-189.

46. Palkovits, R.; Nieddu, I.; Kruithof, C. A.; Klein Gebbink, R. J. M.; Weckhuysen, B. M., Palladium-based telomerization of 1,3-butadiene with glycerol using methoxy-functionalized triphenylphosphine ligands. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (29), 8995-9005.

47. Gordillo, A.; Pachón, L. D.; de Jesus, E.; Rothenberg, G., Palladium-catalysed telomerisation of isoprene with glycerol and polyethylene glycol: A facile route to new terpene derivatives. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351* (3), 325-330.

48. Queneau, Y.; Fitremann, J.; Trombotto, S., The chemistry of unprotected sucrose: the selectivity issue. *Comptes Rendus Chimie* **2004**, *7* (2), 177-188.

49. Wolfgang von Rybinski, K. H., Alkyl polyglycosides properties and applications of a new class of surfactants. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1328 - 1345.

50. (a) Hénin, F.; Bessmertnykh, A.; Serra-Muns, A.; Muzart, J.; Baillia, H., Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with tri-O-acetylated pentoses as a convenient route to 2,7-octadienyl glycosides. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004* (3), 511-520; (b) Bessmertnykh, A.; Hénin, F.; Serra-Muns, A.; Muzart, J.; Baillia, H., Synthesis of C8 alkyl glycosides via palladium-catalyzed telomerization of butadiene with O-benzylated aldoses. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341* (1), 153-159.

51. Estrine, B.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J., Telomerization of butadiene with L-arabinose and D-xylose in DMF: Selective formation of their mono-octadienyl glycosides. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004* (13), 2914-2922.

52. Damez, C.; Estrine, B.; Bessmertnykh, A.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J., Effects of the reactants concentration in the butadiene telomerization with d-xylose and parallel influence of triethylamine as additive. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *244* (1–2), 93-98.

53. Bessmertnykh, A.; Hénin, F.; Muzart, J., Palladium-catalysed telomerization of butadiene with aldoses: A convenient route to non-ionic surfactants based on controlled reactions. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *238* (1–2), 199-206.
54. Estrine, B.; Bouquillon, S.; Henin, F.; Muzart, J., Telomerization of butadiene with pentoses in water: selective etherifications. *Green Chem.* **2005**, *7* (4), 219-223.
55. Estrine, B.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J., Recycling in telomerization of butadiene with D-xylose: Pd(TPPTS)_n-KF/Al₂O₃ as an active catalyst. *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21* (11), 945-946.
56. Hadad, C.; Damez, C.; Bouquillon, S.; Estrine, B.; Hénin, F.; Muzart, J.; Pezron, I.; Komunjer, L., Neutral pentosides surfactants issued from the butadiene telomerization with pentoses: preparation and amphiphilic properties. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341* (11), 1938-1944.
57. (a) Hill, K.; Gruber, B.; Weese, K. J., Palladium catalyzed telomerization of butadiene with sucrose: A highly efficient approach to novel sucrose ethers. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35* (26), 4541-4542; (b) Hill, K.; Weese, K. J., Telomerization of conjugated alkadiene with sugar in aq. sec. or tert. alkanol - with palladium catalyst, with initial addn. of part of alkadiene, heating and continuous addn. of remaining alkadiene. DE4242467A1; **2003**.
58. Pennequin, I.; Meyer, J.; Suisse, I.; Mortreux, A., A further application of TPPTS in catalysis: Efficient sucrose-butadiene telomerization using palladium catalysts in water. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *120* (1), 139-142.
59. Desvergnés-Breuil, V.; Pinel, C.; Gallezot, P., Green approach to substituted carbohydrates: telomerisation of butadiene with sucrose. *Green Chem.* **2001**, *3* (4), 175-177.
60. Donzé, C.; Pinel, C.; Gallezot, P.; Taylor, P. L., Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with starch. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344* (8), 906-910.
61. Bouquillon, S.; Muzart, J.; Pinel, C.; Rataboul, F., Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with polyols: From mono to polysaccharides. In *Carbohydrates in Sustainable Development II*, Rauter, P. A.; Vogel, P.; Queneau, Y., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 93-119.
62. Mesnager, J.; Lambin, A.; Quettier, C.; Rataboul, F.; Pinel, C., Efficient Telomerization of Butadiene with Starch in Water: The Role of the Surfactant. *Top. Catal.* **2010**, *53* (15), 1282-1284.
63. Monflier, E.; Bourdauducq, P.; Couturier, J.-L.; Kervennal, J.; Mortreux, A., Highly efficient telomerization of butadiene into octadienol in a micellar system: a judicious choice of the phosphine/surfactant combination. *Appl. Catal. A* **1995**, *131* (1), 167-178.

64. Mesnager, J., Développement d'amidon hydrophobe par télomérisation de butadiène en milieu aqueux - Etudes et applications catalytiques des complexes de palladium. *Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon1*, **2008**.

Chapitre 2

Télomérisation de l'éthanolamine avec
l'isoprène en présence d'un système
catalytique palladium-phosphine

I. Introduction

La télomérisation des amines est bien décrite dans la littérature. On observe la télomérisation des amines primaires et secondaires, aliphatiques et cycliques avec le butadiène¹ ou avec l'isoprène telle que la télomérisation des diméthyl et diéthylamine décrite par Takabe *et al.*². La télomérisation de l'ammoniaque³ et des amines secondaires en présence de ligands monophosphines ou phosphites a été décrite par Keim *et al.*⁴

Malgré le développement de la télomérisation des amines avec l'isoprène, seulement quelques études ont déjà été décrites pour la télomérisation des amines fonctionnalisées comme le sont les aminoalcools. La plupart de ces études concernent la télomérisation avec le butadiène. Généralement, des aminoalcools secondaires du type RNH-(CH₂)₂-OH sont utilisés à cause de la faible réactivité des fonctions amines primaires dans cette réaction.

En 1977, Watts *et al.*⁵ ont décrit que la télomérisation de l'aminoalcool avec le butadiène s'effectue sur la fonction amine en utilisant le système catalytique Pd(acac)₂/PPh₃. Cette régiosélectivité a été validée plus tard par les travaux de Groult *et al.*⁶ qui ont utilisé le même système catalytique (0.1 mol% de Pd), sans solvant à 80 °C, avec différentes N-alkyl-éthanolamine et un rapport butadiène/ N-alkyl-éthanolamine supérieur ou égal à 2, en produisant sélectivement les N-télomères linéaires (sélectivité ≥93%). Ensuite Keim *et al.*^{4b} ont développé la télomérisation de la diéthanolamine et des différents amines secondaires telles que la morpholine, la pipéridine, HNMe₂, HNEt₂, HNPr₂, HN-*i*-Pr₂, HNBu₂ et HN-*i*-Bu₂ avec l'isoprène catalysée par Pd(acac)₂/P(OBu)₃ dans l'acétonitrile à 100 °C avec 0.5 mol% de Pd et 2 équivalents d'isoprène par amine, une sélectivité entre 85 et 95% envers les monotélomères N-substitués est aussi observée avec une formation majoritaire des isomères «queue-à-queue». Les faibles pourcentages catalytiques utilisés pour la télomérisation du butadiène par rapport à l'isoprène avec les systèmes Pd/phosphine reflètent la faible réactivité de l'isoprène par rapport au butadiène. Mais quelle que soit la nature du diène utilisé, les contraintes stériques permettent une formation majoritaire des N-télomères linéaires.

Récemment en 2009, Jackstell *et al.*⁷ ont décrit, dans un travail innovant, l'utilisation des systèmes catalytiques Pd(acac)₂/carbènes NHC pour la télomérisation de la N-méthyléthanolamine avec le butadiène. Des N-télomères ont aussi été obtenus avec une sélectivité au-delà de 95% à des températures supérieures ou égales à 80 °C avec des faibles concentrations catalytiques en palladium de 0.005 mol% seulement.

Par contre la télomérisation entre l'isoprène et un aminoalcool primaire, n'a jamais été décrite. Nous présentons dans ce chapitre la réaction de télomérisation entre l'isoprène et l'éthanolamine (Schéma 15), où nous avons utilisé des catalyseurs à base de palladium, formés *in situ*, dérivés de Pd(acac)₂ et de ligands phosphines (mono et diphosphines). A notre connaissance, il semblerait que la télomérisation de ce nucléophile n'a été jamais effectuée avec l'isoprène, car des réactions parallèles ou successives sur la fonction amine peuvent nuire à la sélectivité.

Néanmoins l'étude de cette réaction rend notre travail original et correspond à un préambule à l'étude de la télomérisation du chitosane (les deux groupes fonctionnels du chitosane étant positionnés semblablement à ceux de l'éthanolamine). De plus, elle permet la production d'une nouvelle famille de terpènes fonctionnalisés.

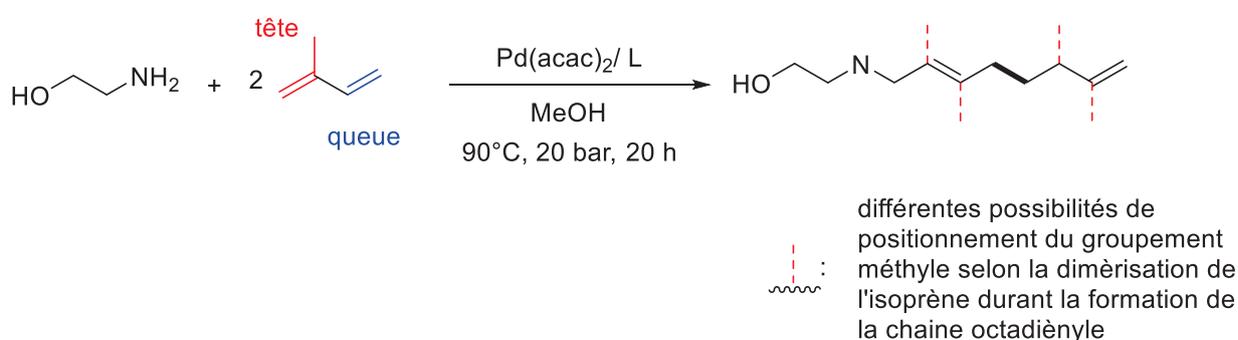


Schéma 15 : Télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène.

La télomérisation de l'isoprène avec l'éthanolamine a été effectuée dans un réacteur fermé, en reprenant des conditions expérimentales inspirées de la littérature pour la télomérisation d'amines⁸ et du méthanol⁹, ou de la télomérisation d'aminoalcools avec le butadiène⁶⁻⁷. Le précurseur Pd(acac)₂ (18 mg, 0.066 mol% de Pd par rapport à l'éthanolamine et 0.033 mol% par rapport à l'isoprène) et un ligand phosphine (ligand/palladium de 2) ont été utilisés comme précurseurs de l'espèce catalytique active.

La procédure expérimentale typique est décrite en partie expérimentale (chapitre 5).

Compte tenu de la difficulté particulière de caractériser les produits formés lors de cette transformation, nous présentons tout d'abord les différents produits réactionnels obtenus lors de cette réaction avant d'étudier la variation du rendement total de la réaction et de la sélectivité envers les différents produits formés en fonction des paramètres expérimentaux appliqués.

II. Identification et caractérisation des produits

Le mélange réactionnel ne conduit pas à la formation d'un seul produit mais à un mélange complexe qui contient quatre grandes familles de produits, chaque famille étant formée de plusieurs isomères. Nous avons analysé les mélanges réactionnels par GC et RMN.

a) Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La complexité de la réaction est révélée par analyse GC (Figure 20). Le mélange réactionnel contient, en dehors des trois sous-familles des produits de la télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène, l'éthanolamine résiduelle, des traces des produits de la télomérisation de l'isoprène avec le méthanol qui est le solvant utilisé, des dimères d'isoprène et le produit issu de l'hydroamination de l'isoprène.

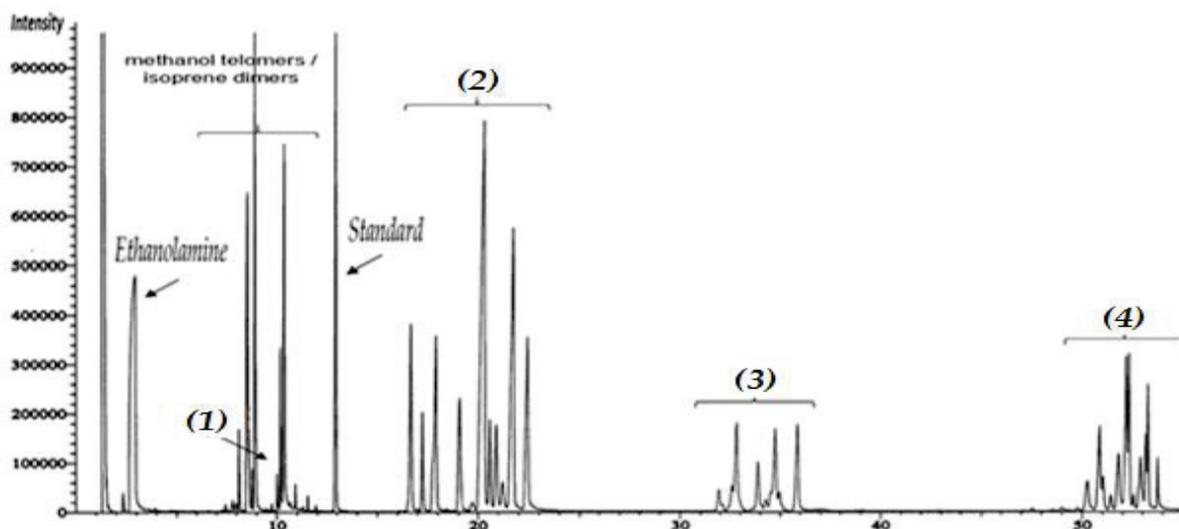


Figure 20 : Chromatogramme typique d'un mélange réactionnel obtenu.

Les différents pics de chaque famille correspondent aux différents isomères qui peuvent être formés (Figure 20). L'addition de l'éthanolamine via la fonction amine sur la «tête» ou sur la «queue» de l'isoprène durant la réaction d'hydroamination conduit aux isomères de la famille (1). La dimérisation de l'isoprène pour former la chaîne octadiényle est l'étape clé de la formation de plusieurs isomères de télomères des familles (2), (3) et (4). L'enchaînement des molécules d'isoprène durant la dimérisation peut s'effectuer selon quatre possibilités (Figure 21) : «tête-à-tête», «tête-à-queue», «queue-à-tête» ou «queue-à-queue». Dans tous les cas il n'y a pas formation de télomères branchés à cause de la présence du groupement méthyl qui gêne l'addition de l'amine à l'intérieur de la chaîne. La substitution nucléophile de l'amine sur une double liaison C=C, se fait d'une façon anti-Markovnikov sur le carbone le moins substitué.

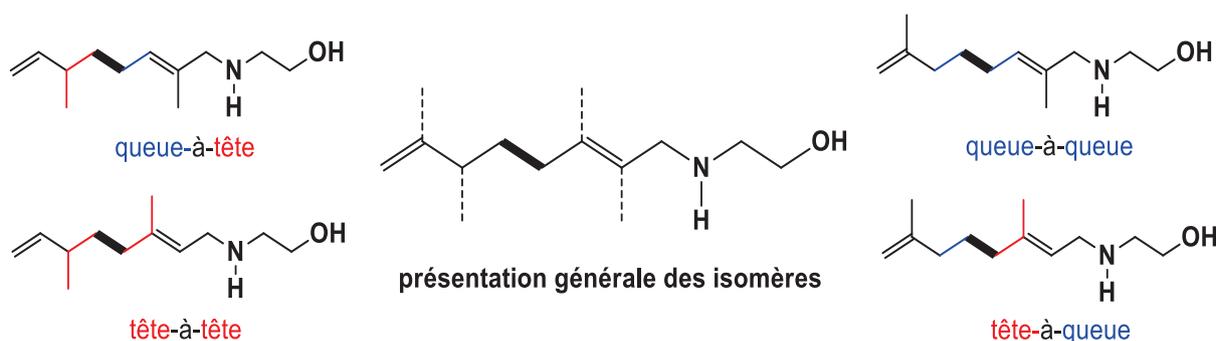


Figure 21 : Présentation générale des isomères de structure du monotélomère.

En réalisant l'analyse GC-MS, résumée et interprétée dans la Figure 22, on a pu déterminer la nature de chaque famille d'isomères. La famille (1) ne correspond pas à des produits de télomérisation mais des produits issus d'une simple réaction d'hydroamination entre l'isoprène et l'éthanolamine. La famille (2) représente les monotélomères attendus de la télomérisation directe de l'isoprène avec l'éthanolamine. La famille (3) correspond aux sesquiterpènes et la famille (4) correspond aux ditélomères.

L'étude des spectres de masse a confirmé que seule la fonction amine réagit comme nucléophile avec l'isoprène, le groupement hydroxyle reste intact (beaucoup moins réactif). Une perte d'un fragment (CH_2OH) de masse 31 est observée dans tous les spectres de masse confirmant cette interprétation. Cette formation des N-télomères était attendue, en absence de base dans le milieu la fonction hydroxyle de l'éthanolamine n'est pas activée et ne réagit pas.

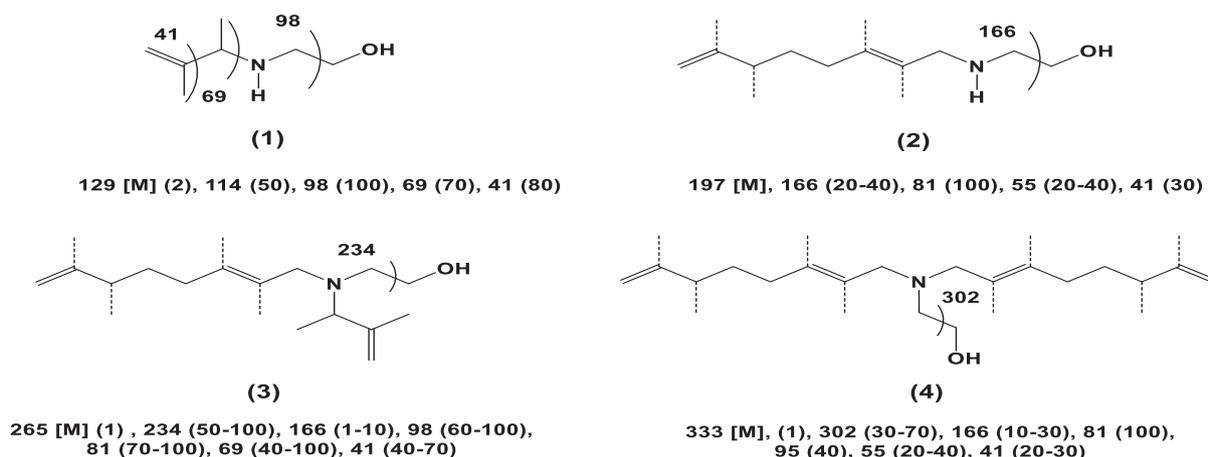


Figure 22 : Fragmentation principale obtenue en spectrométrie de masse (GC-MS).

L'étude de la fragmentation en spectrométrie de masse des produits réactionnels (Figure 22) a permis d'identifier le schéma de leur formation. L'observation clé sur laquelle nous sommes basés pour identifier les différentes familles était la perte d'un fragment radical

[CH₂OH⁺] de masse 31. Pour les produits (1) formés par une réaction d'hydroamination entre l'éthanolamine et une molécule d'isoprène, m/z de 98 correspond à la masse d'ion-fragment (M-31 = 129-31). Ces produits peuvent ensuite être sujets à une réaction de télomérisation avec deux molécules d'isoprène pour former les produits sesquiterpène (3), le fragment typique est de masse m/z de 234 qui correspond au fragment-ion de masse M-31.

Pour les monotélomères (2) la masse 166 correspond au fragment-ion de masse M-31. Ces monotélomères peuvent entrer dans une deuxième réaction de télomérisation avec deux molécules d'isoprène pour former les produits (4) dont la présence a été avérée grâce à l'observation de masse m/z de 302 correspondant au fragment de masse M-31.

b) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Une distillation fractionnée sous vide primaire du mélange réactionnel a permis la séparation des produits (2) et (4) des autres produits réactionnels : le produit (2) est récupéré à 155 °C sous 1.5 mbar tandis que le produit (4), plus lourd, n'est pas distillé et collecté comme résidu après distillation des produits plus légers ((1), (2), (3) et l'éthanolamine résiduelle). Les deux produits (1) et (2) présentent l'aspect d'un liquide visqueux. La couleur du produit (2) est jaune clair tandis que celle du produit (4) est jaune foncé (presque brune). Des analyses par RMN ¹H, ¹³C et HSQC ont été effectuées pour caractériser chaque famille de produits.

i. Les produits monotélomériques

Pour les produits de la famille (2), nous avons pu distinguer six isomères différents : quatre isomères de structure d'isoprènes et deux isomères géométriques *cis* – *trans* (Figure 23).

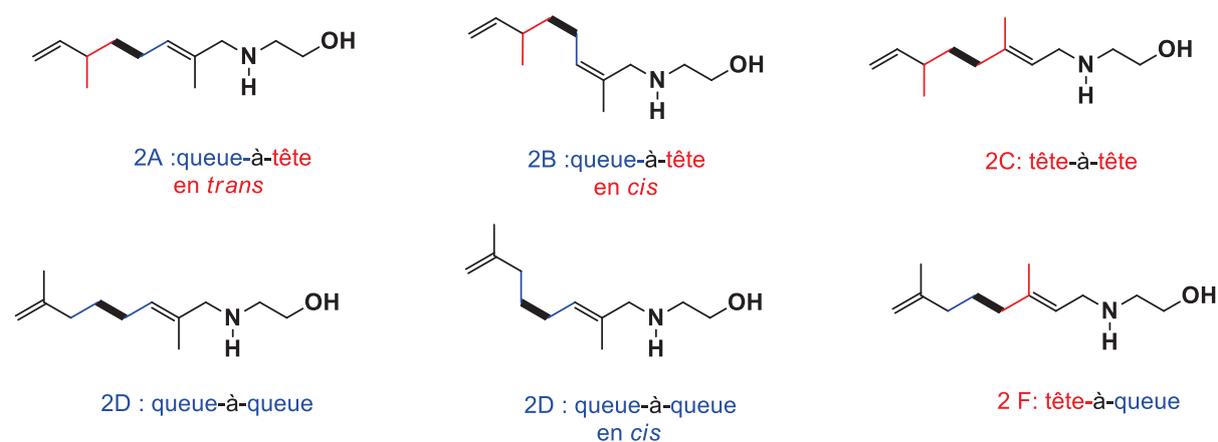


Figure 23 : Structures proposées des six isomères.

L'isomère majoritaire dans le mélange est l'isomère 2A «queue-à-tête» en configuration *trans*. Dans le spectre RMN ^1H (Figure 24), le pic de référence d'intégrale choisie arbitrairement d'une valeur égale à 1 est le pic du proton à 5.47 ppm qui correspond au proton $\text{CH}_2=\text{CH}$ de la terminaison de la chaîne octadiényle greffée. Ce signal est commun pour trois des six isomères identifiés (2A, 2B et 2C) mais il sert à identifier clairement les autres structures des isomères en comparant cette intensité avec celle des autres signaux. L'isomère principal 2A est caractérisé à partir des signaux centrés à 5.47 ppm pour $\text{CH}=\text{CH}$, 4.74 ppm pour le CH_2 terminal $\text{CH}_2=\text{CH}$, 2.95 ppm pour les CCH_2N , et 0.81 ppm pour le méthyle $\text{CH}_3\text{-CH}$.

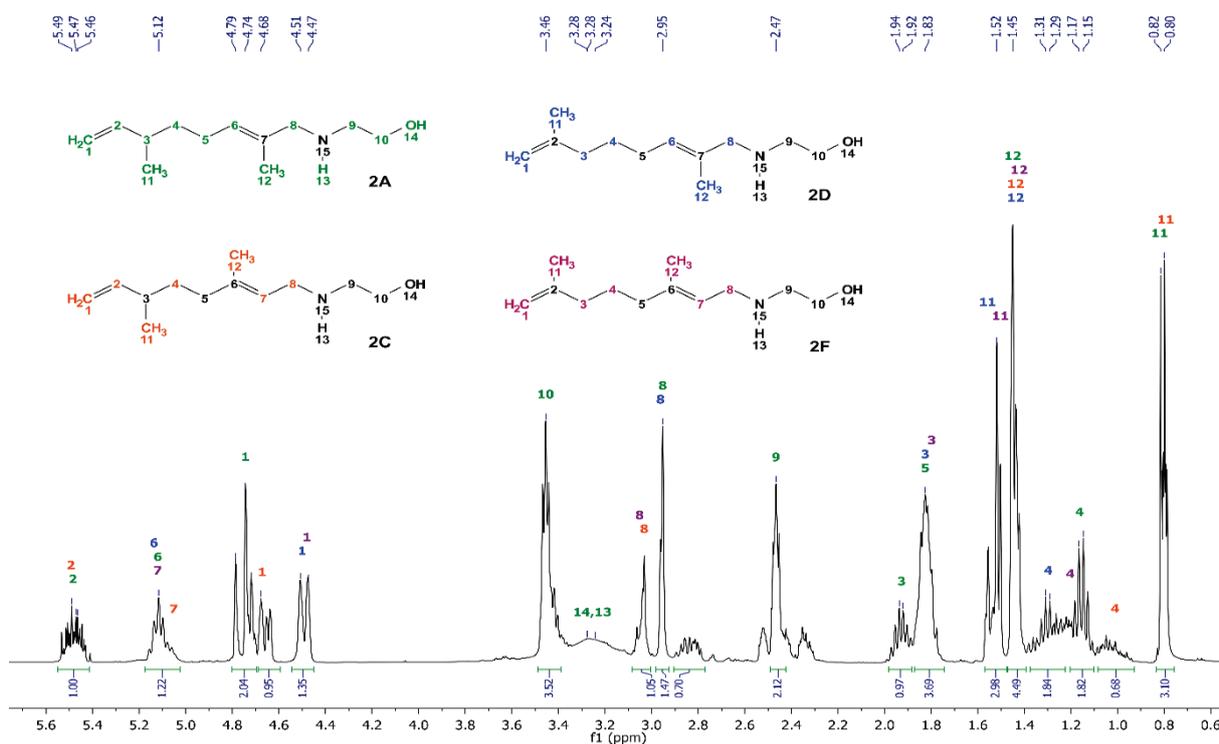


Figure 24 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) des isomères (2).

La corrélation effectuée par l'analyse HSQC (Figure 25) a permis d'attribuer chaque proton au carbone auquel il correspond pour l'ensemble des isomères identifiés. Les tâches de corrélation en rouge correspondent à des CH ou CH_3 tandis que les tâches en bleu correspondent à des CH_2 (confirmation par analyse DEPT). Les différents déplacements chimiques observés, en RMN ^{13}C , à 14.3, 15.9, 16, 17.5, et 17.6 ppm correspondent aux méthyles des six isomères qui sont initialement issus de la dimérisation des molécules d'isoprène pour former la chaîne octadiényle.

Tableau 15: Déplacement chimique en RMN ^1H et ^{13}C des isomères du produit (2).

Isom. [%]		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11/11'	12/12'	13/14
2A 32.5	^1H	4.7	5.4	1.9	1.1	1.7- 1.8	5.1	-	2.9	2.4	3.4	0.8	1.4	3.2
	^{13}C	112	144	37.0	36.2	25.2	126	132	57.0	50.2	60.1	19.8	14.3	-
2B 10	^1H	4.6	5.4	1.8	1.2	1.7- 1.8	5.0	-	3.0	2.5	3.4	0.7	1.4	3.2
	^{13}C	113	143	37.5	32.9	25.4	122	132	46.5	50.6	60.5	19.8	17.5	-
2C 15	^1H	4.7	5.4	1.9	1.0/ 1.2	1.7- 1.8	-	5.1	3.0	2.4	3.4	0.8	1.4	3.2
	^{13}C	112	144	37.3	32.9	27.6	137	128	46.5	50.3	60.1	20.0	16.0	-
2D 20	^1H	4.5	-	1.8	1.3	1.7- 1.8	5.1	-	2.9	2.4	3.4	1.5	1.4	3.2
	^{13}C	109	145	37.0	27.2	27.0	126	132	57.0	50.2	60.1	21.7	16.0	-
2E 7	^1H	4.4	-	1.8	1.3	1.7- 1.8	5.0	-	3.0	2.5	3.4	1.5	1.4	3.2
	^{13}C	109	145	37.4	30.9	26.9	121	-	48.0	50.6	60.4	22.0	17.6	-
2F 15.5	^1H	4.4	-	1.8	1.1	1.7- 1.8	-	5.1	3.0	2.4	3.4	1.5	1.4	3.2
	^{13}C	109	145	37.0	36.6	25.1	137	126	48.9	50.3	60.1	21.7	15.9	-

Par RMN, la distribution est déterminée par le rapport des intégrales des signaux des protons des groupements méthyles. Par GC, elle est déterminée par le rapport des aires des signaux (après normalisation) des isomères (Figure 27). Les pourcentages obtenus par ces deux méthodes sont très similaires pour tous les isomères (Tableau 16).

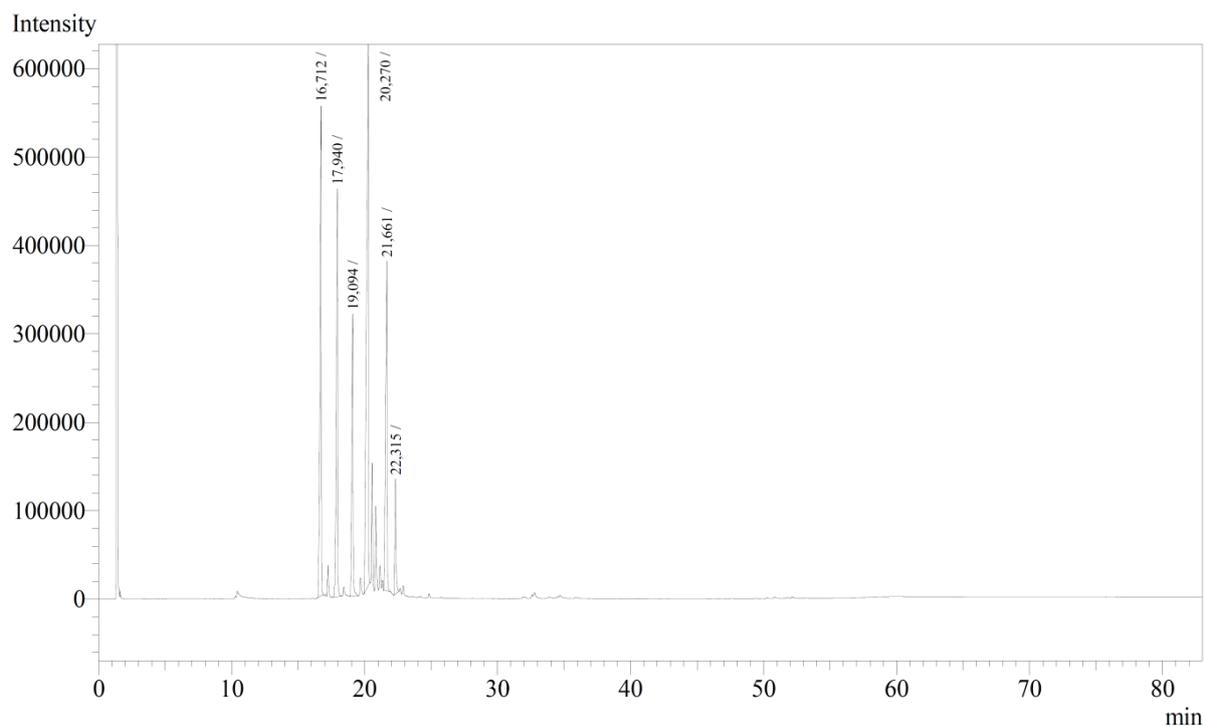


Figure 27 : Chromatogramme du produit (2).

Tableau 16: Composition du produit (2) calculée par RMN et GC.

Isomères	2A	2B	2C	2D	2E	2F
% par RMN	33	11	15	20	4	16
% par GC	33	10	15	20	7	16

Donc, il est clair que la réaction de formation des monotélomères de la famille des produits (2) n'est pas sélective. Les divers types d'isomères linéaires d'isoprène existent dans le mélange réactionnel, avec différentes quantités, tels que les isomères : 2A «queue-à-tête», 2D «queue-à-queue», 2F «tête-à-queue», et 2C «tête-à-tête». Cela est en accord avec ce qui est décrit dans la littérature pour la synthèse des terpènes par télomérisation de la diéthylamine avec l'isoprène catalysée par des systèmes Pd/phosphines, où les isomères «queue-à-tête» et «queue-à-queue»⁹⁻¹⁰ sont majoritaires. En notant que la sélectivité des isomères «tête-à-queue» est de 16%, cette structure correspond à celle des terpènes naturelles ce qui peut être important pour la synthèse de molécules similaires à des produits naturels.

L'analyse élémentaire du mélange des produits de la famille (2) de formule moléculaire $C_{12}H_{23}N$ montre que ce mélange est constitué de : C à 66% ; H à 10.7% et N à 6.3%. L'analyse théorique donne : 73% de C, 11.7% de H et 7% de N. Cela montre que le mélange des produits (2) contient des impuretés (eau et solvant résiduels) et des traces des produits (1) et (3) (voir Figure 27, traces à 10 min et entre 32 et 36 min).

ii. Les produits ditélomériques

L'analyse par RMN ^1H du produit (4) montre que celui-ci est formé essentiellement d'un seul isomère (Figure 28), alors qu'en GC, nous observons plusieurs pics : 2 grands pics chevauchés et d'autres mineurs (Figure 20), on pourra conclure que probablement, il y a un seul isomère majoritaire qui sous effet de la température élevée en GC s'isomérisé, ou bien il y a deux isomères très semblables et d'autres très minoritaires. On peut imaginer que l'isomère majoritaire est issu de la télomérisation des isomères majoritaires principaux des monotélomères (2) : 2A et 2D. La nouvelle chaîne carbonée possède la configuration «tête-à-queue» comme dans le cas des terpènes naturels, et serait thermodynamiquement favorisée. Bien que le spectre soit bien résolu (son motif représente quasiment un spectre d'un seul composé) la présence d'autres isomères structuraux dans le mélange n'est pas exclue. Les autres produits formés à partir des isomères minoritaires du produit (2), peuvent être distingués à partir des signaux des spectres ^1H ou ^{13}C , mais nous n'avons pas pu attribuer des signaux à d'autres structures.

Comme précédemment, pour le produit (4) la référence d'intégrale choisie arbitrairement d'une valeur égale à 1 est celle du pic à 5.62 ppm du ($\text{CH}_2=\text{CH}$) terminal de la chaîne. Ce composé est caractérisé par les signaux autour de 5.62 ppm pour le $\text{CH}_2=\text{CH}$, et autour de 4.63 ppm et 4.86 ppm, respectivement pour les $\text{CH}_2=\text{C}$ et $\text{CH}_2=\text{CH}$, les protons $\text{C}-\text{CH}_2\text{-N}$ sont à 2.47-3.11 ppm et 2.1-3.05 ppm ; les protons des méthyles sont à 1.55 (s), 1.57 (s) et 1.6-1.67 (s) ppm pour les méthyles proches des doubles liaisons $=\text{C}-\text{CH}_3$ alors qu'ils résonnent à 0.92 (d) ppm pour le $\text{CH}-\text{CH}_3$.

L'intégration des signaux attribués au produit (4) à 5.62 ppm, 4.86 ppm et 2.41 ppm par rapport à l'intégrale de tout le spectre donne une pureté relative de 90%. On note que ce degré de pureté est cohérent avec l'analyse élémentaire du produit.

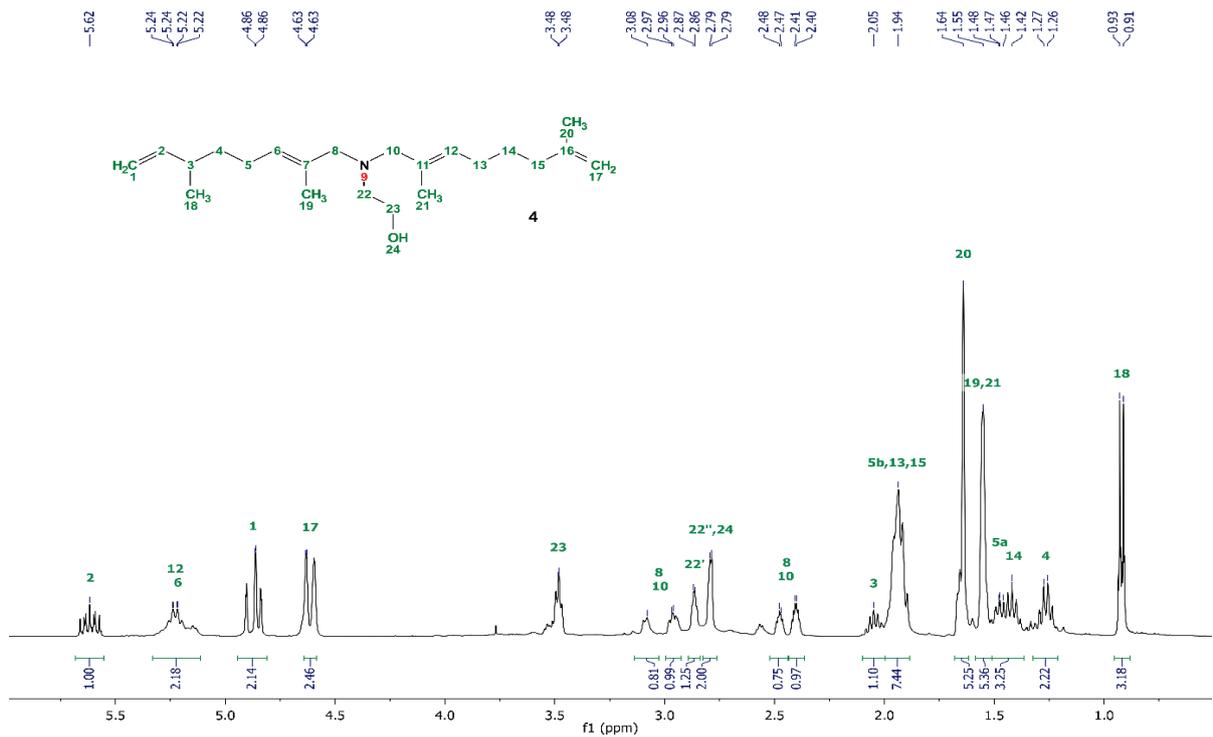


Figure 28 : Spectre RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) du produit (4).

Les Figures 29 et 30 montrent les spectres ¹H, ¹³C et de HSQC couplé aux DEPT 90 et 135 des ditélomères (4).

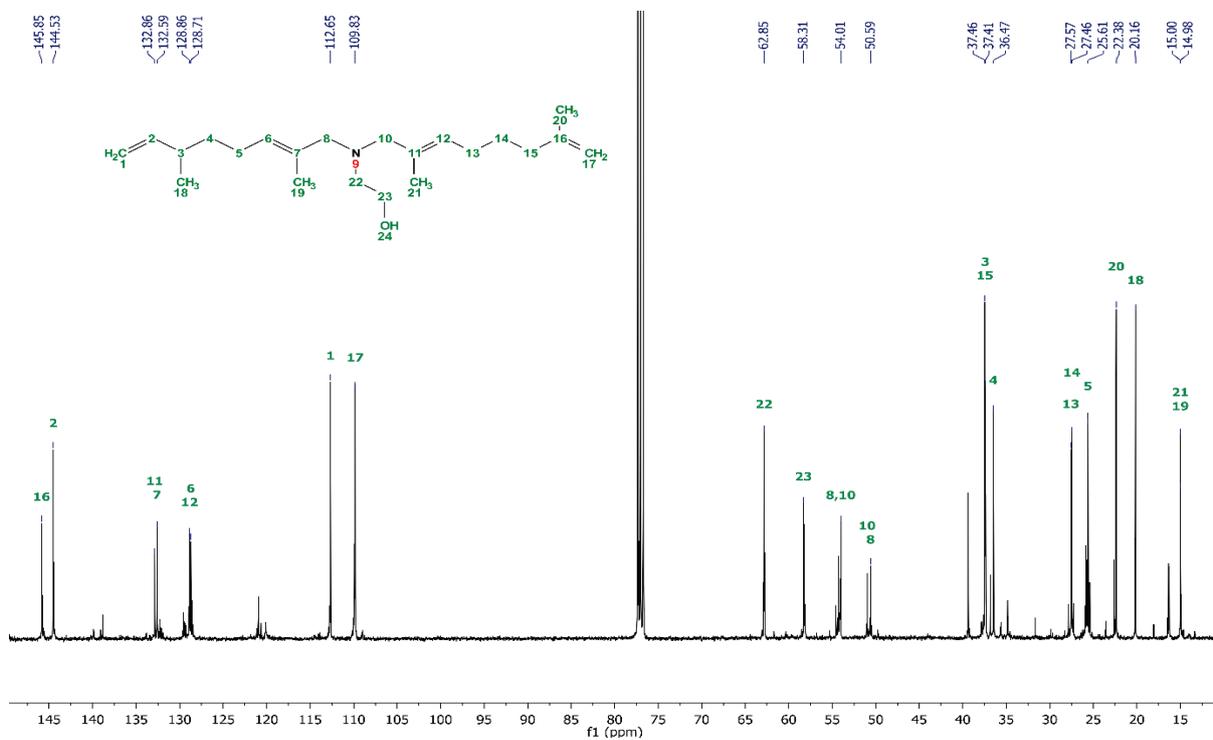


Figure 29 : Spectre RMN ¹³C découplé (CDCl₃, 400 MHz) du produit (4).

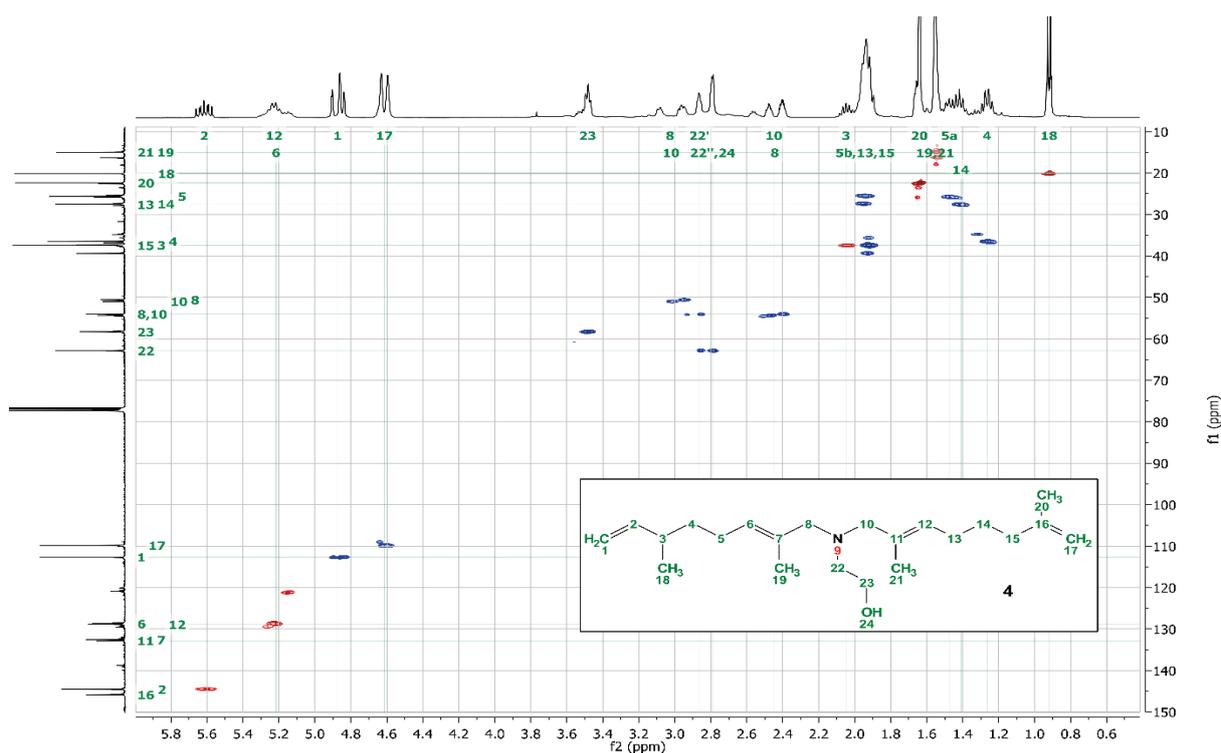


Figure 30 : Spectre RMN HSQC ^1H - ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) du produit (4).

Tableau 17: Corrélation RMN ^1H - ^{13}C du produit (4).

Noyau	1	2	3	4	5a/5b	6	7	8/8'	9	10/10'	11	12
^1H	4.8/4.9	5.6	2.0	1.2	1.4/ 1.8-1.9	5.1/5.3	-	2.4/ 3.1	-	2.4/ 3.0	-	5.1/ 5.3
^{13}C	112	144	37.4	36.5	25.6	128	132	50.6/ 54	-	50.6/ 54	132	128
Noyau	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22/22'	23	24
^1H	1.8/1.9	1.3/ 1.4	1.8/ 1.9	-	4.6	0.9	1.5	1.6/ 1.6	1.5	2.7/ 2.8	3.4	2.7
^{13}C	27.6	27.5	37.5	145	109	22.4	15	20.2	14.9	62.8	58.3	-

L'analyse élémentaire du produit (4) de formule moléculaire $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{N}$ montre que l'échantillon contient : 77.5% de C, 11.4% de H et 4.8% de N. Ce résultat est relativement compatible avec l'analyse théorique : C 79.2 %; H 11.8% ; N 4.2%). Cela indique que les produits (4) isolés sont quasiment purs. Ce résultat est en accord avec les résultats de l'analyse RMN.

III. Rendements, sélectivités, TON et TOF

Le rendement total de la réaction et les sélectivités des produits formés ont été obtenus par GC, en se référant à un étalon interne, le 1-décanol. Le rendement total de la réaction correspond à la somme des rendements de chaque famille de produits. Les rendements sont des rendements molaires relatifs à l'éthanolamine. La sélectivité de chaque produit est égale au rapport du rendement de chaque produit sur le rendement total. Le TON est égal au rapport de la somme des quantités molaires des produits sur la quantité molaire de palladium. Le TOF est le TON par unité du temps (heure).

IV. Influence des paramètres de réaction

Les effets des différents paramètres sur l'activité et la sélectivité de la réaction, tels que le temps de la réaction, le solvant, la nature des ligands, le rapport Pd/ligand, le rapport isoprène/éthanolamine, ont été étudiés.

a) Effet du rapport ligand/palladium

Tableau 18: Effet du rapport PPh₃/Pd sur la variation du rendement total, sélectivité, TON et TOF.

Entrée	PPh ₃ /Pd	Rdt ^a [%]	Sélectivité				TON	TOF [h ⁻¹]
			1	2 [%]	3	4		
1	0	-	-	-	-	-	-	-
2	1	57.5	4.8	68	7.2	20	871	44
3	2	72	6.8	62.3	9.2	21.9	1091	55
4	4	68	20.5	52.4	15.3	11.8	1030	52

Pd(acac)₂ 18 mg, 0.06 mmol (0.066 mol% /éthanolamine, 0.033 mol%/isoprène), PPh₃, éthanolamine 90 mmol, isoprène 180 mmol, isoprène/éthanolamine = 2, méthanol 40 mL, argon 20 bars, 90 °C, 20 h, ^a rendement total.

Pour un rapport PPh₃/Pd de 1 un rendement total de 57.5% est obtenu (TOF de 44 h⁻¹, TON de 871), les produits (2) se forment majoritairement avec 68% de sélectivité, alors que les produits (4), (3) et (1) sont obtenus, respectivement, avec des sélectivités de 20%, 7.2% et 4.8% (Entrée 2, tableau 18). En doublant la quantité de phosphine à 2 équivalents par palladium, l'activité catalytique augmente, un TOF de 55 h⁻¹ (TON de 1091) est obtenu, le rendement total étant de 72% (Entrée 3, tableau 18) et la distribution des produits presque inchangée. Ce rapport L/Pd de 2 permet l'augmentation de la stabilité et la formation de Pd(PPh)₂, l'espèce supposée active dans le milieu réactionnel, ce qui est moins probable avec un rapport inférieur à 2.

Avec un excès de phosphine (rapport PPh₃/Pd de 4), on a observé une légère diminution de rendement total (68%), accompagnée d'un large changement de sélectivités envers tous les produits (Entrée 4, tableau 18). Une augmentation de la formation des produits (1) (20.5%) et

(3) (15.3%) est observée, accompagnée d'une diminution de sélectivités envers les produits (2) et (4) (52.4 et 11.8% respectivement). Dans ce cas d'autres complexes de palladium sont probablement présents comme Pd(PPh)₃ et Pd(PPh)₄ qui génèrent sans doute des activités et sélectivités différentes. Pd(PPh)₃ (16 électrons) a un seul site de coordination accessible pour une seule double liaison d'une molécule d'isoprène, ce qui favorise l'hydroamination. Par contre Pd(PPh)₄ est inactif en absence d'élimination d'une ou de deux phosphines (Figure 31). On note aussi que cet effet limite la dimérisation de l'isoprène et favorise la réaction d'hydroamination par rapport à la réaction de télomérisation en augmentant la formation des produits (1) dans le mélange final.

Par contre Pd(PPh)₃ possède deux sites vacants, ce qui permet la coordination au centre métallique de deux doubles liaisons d'une seule molécule d'isoprène ou de deux molécules d'isoprènes distinctes, cela permet la réaction d'hydroamination, pour former les produits (1), mais favorise plus la réaction de télomérisation pour former les produits (2), (3) et (4).

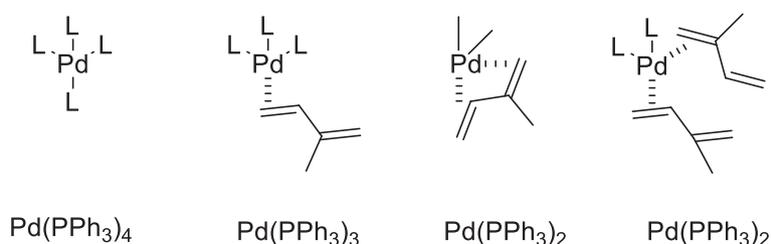


Figure 31 : Possibles complexes de palladium présents dans le milieu.

On peut conclure qu'effectivement, l'excès de ligand par rapport au métal conduit à une augmentation de la stabilité de l'espèce catalytique et induit une durée de vie supérieure au catalyseur, et cela engendre une augmentation de réactivité, ce qui va permettre aux produits (1) et (2) d'entrer dans une réaction ultérieure de télomérisation pour donner les produits (3) et (4). Mais un excès de ligand au-delà d'un rapport L/Pd de 2 devient inutile, voire non souhaité, pour des raisons d'efficacité de système et aussi d'économie de phosphines.

b) Effet du rapport isoprène/éthanolamine

La quantité d'isoprène employée affecte largement l'activité catalytique, le rendement total et la sélectivité des produits formés. L'activité catalytique de la réaction augmente avec la quantité d'isoprène introduit dans le milieu en passant d'un TOF de 33 (TON de 664) à 62 h⁻¹ (TON de 1231) (une augmentation de rendement total de 44 à 84%) en passant de 1 à 5 équivalents d'isoprène par éthanolamine (Entrées 1-3, tableau 19).

Avec un rapport isoprène/éthanolamine de 1 (Entrée 1, tableau 19), le rendement total obtenu est de 44%. Les produits obtenus sont 78% de (2), 13% des ditélomères (4) alors que la proportion des produits d'hydroamination (1) et leurs télomères (3) ne dépasse pas 9%. Avec ce rapport la quantité d'isoprène dissoute dans le milieu réactionnel, en particulier à 90 °C, est sous-stœchiométrique par rapport à l'éthanolamine. Ainsi un déficit en isoprène dans le milieu réactionnel limite la dimérisation et favorise l'hydroamination.

Tableau 19 : Effet du rapport isoprène/éthanolamine sur le rendement total, la sélectivité, les TON et TOF.

Entrée	Isop/Etha ^a	Pd [mol%/isoprène]	Rdt ^b [%]	Sélectivité [%]				TON	TOF [h ⁻¹]
				1	2	3	4		
1	1	0.066	44	3.6	77.7	5.6	13.0	664	33
2 ^c	2	0.033	72	6.8	62.3	9.2	21.9	1091	55
3 ^d	5	0.013	84	0.4	47.3	1.5	50.9	1231	62

Pd(acac)₂ 18 mg, 0.06 mmol (0.066 mol%/éthanolamine), PPh₃ 31.5 mg (0.12 mmol), PPh₃/Pd = 2, éthanolamine 90 mmol, isoprène 180 mmol, méthanol 40 mL, argon 20 bars, 90 °C, 20 h, ^a rapport isoprène/éthanolamine, ^b rendement total des produits, ^c isoprène 90 mmol, ^d isoprène 450 mmol.

Un rapport isoprène/éthanolamine égal à 2 (Entrée 2, tableau 19) permet l'augmentation du rendement total jusqu'à 72% avec un TOF de 55 h⁻¹ (TON de 1091). La sélectivité envers les produits (2) diminue jusqu'à 62.3% tandis que celle des produits (3) et (4) a augmentée à 9.2 et 21.9%, respectivement. La sélectivité envers les produits (1) a augmenté de 3.6 à 6.8%.

Un excès d'isoprène est indispensable pour atteindre des rendements et des activités catalytiques élevés (Entrée 3, tableau 19). L'augmentation dans la quantité d'isoprène de 2 à 5 équivalents par éthanolamine entraîne d'une part une augmentation du rendement total de 72% à 84% (TOF de 62 h⁻¹, TON de 1231) d'autre part une augmentation de sélectivités envers des produits ditélomères (4) accompagnée par une diminution de celle des monotélomères (2). Ainsi, le mélange réactionnel est essentiellement constitué des monotélomères (2) et des ditélomères (4) avec des sélectivités respectivement de 47% et 51%, et d'une proportion négligeable des produits (1) et de 1.4% de produits (3).

En fait, une augmentation du rapport isoprène/éthanolamine dans le milieu réactionnel favorise la coordination de deux molécules d'isoprène au centre métallique et donc la télomérisation par rapport à l'hydroamination.

c) Effet du type de phosphine

Pour étudier les effets électroniques et stériques des différents ligands phosphines sur l'activité et la sélectivité de la réaction, des monophosphines telles que P(2-MeOPh)₃, P(4-MeOPh)₃,

TPPMS, TPPTS, P(*o*-tolyl)₃ ainsi que des diphosphines telles que dppm, dppe, dppp, dppb ont été utilisées.

L'activité ainsi que la sélectivité de l'espèce catalytique sont affectées par les propriétés électroniques et stériques des ligands phosphines (Figure 32). En plus de ces paramètres, l'effet de chélation s'ajoute dans le cas des ligands diphosphines (Figure 33). La phosphine de référence utilisée dans notre travail est la triphénylphosphine PPh₃, avec un rapport ligand/Pd égal à 2.

On rappelle qu'avec un rapport isoprène/éthanolamine égal à 2, un TOF de 55 h⁻¹ (TON de 1091) et un rendement total de 72% sont atteints avec une formation majoritaire des produits (2) de 62.3% suivie de 21.9% des produits (4), 9.2% des produits (3) et 6.8% des produits (1).

i) Les monophosphines

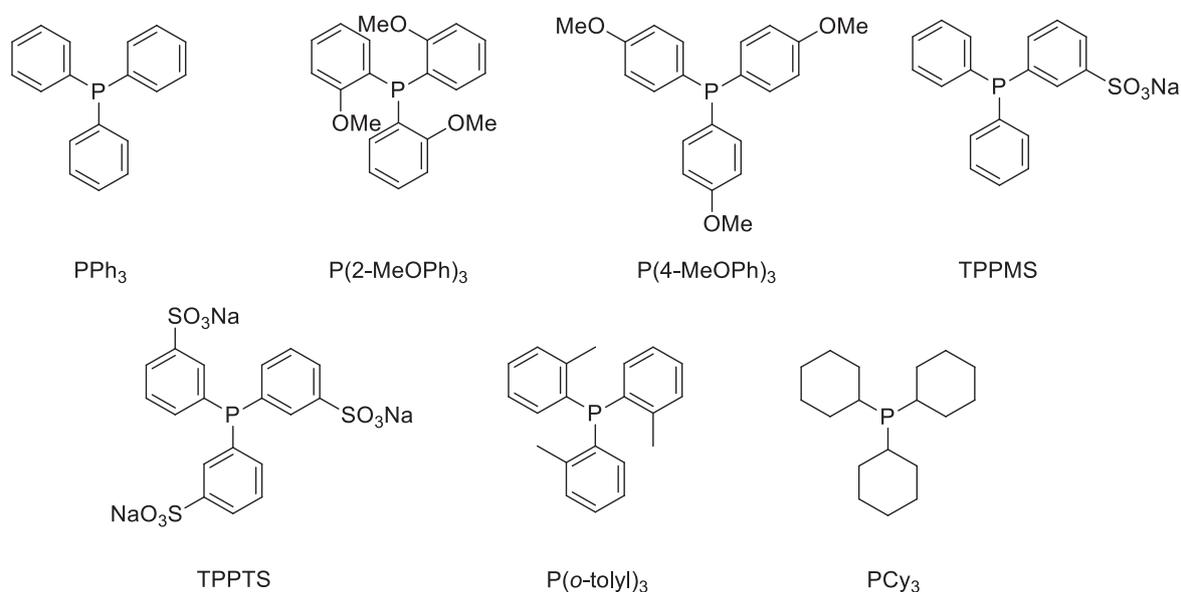


Figure 32 : Ligands monophosphines utilisés dans cette étude.

L'utilisation des ligands phosphines monodentés électrodonneurs comme P(2-MeOPh)₃, P(4-MeOPh)₃, montre une influence positive importante sur la réaction de télomérisation. L'utilisation des deux ligands P(2-MeOPh)₃ et P(4-MeOPh)₃ qui possèdent des phényles substitués par un groupement méthoxy en ortho et para, respectivement, améliore l'activité catalytique de la réaction avec 76% de rendement et un TOF de 58 h⁻¹ (TON de 1160) pour P(2-MeOPh)₃ (Entrée 2, tableau 20) et un rendement de 73% et un TOF de 53 h⁻¹ (TON de 1049) pour P(4-MeOPh) (Entrée 3, tableau 20). Cette augmentation d'activité par comparaison à celle obtenue avec PPh₃ est due à l'effet électronique donneur des groupements méthoxy qui enrichissent électroniquement le centre métallique ce qui augmente l'activité catalytique par

effet donneur mésomère. Cet effet donneur mésomère est plus important dans le cas des ligands ortho-substitués que dans le cas des ligands para-substitués.

Tableau 20 : Effet de la nature des monophosphines sur le rendement total, la sélectivité, les TON et TOF.

Entrée	Ligand	Rdt ^a [%]	Sélectivité [%]				TON	TOF [h ⁻¹]
			1	2	3	4		
1	PPh ₃	66	5.2	71	6.9	16.9	1018	51
2	P(2-MeOPh) ₃	76	2.7	66.5	8.0	22.8	1160	58
3	P(4-MeOPh) ₃	73	2.1	71.7	5.8	20.4	1049	53
4	TPPMS	69.5	2.9	61.7	15.7	19.7	1036	52
5	TPPTS	81	2.3	67.6	10.5	19.6	1159	58
6	P(<i>o</i> -tolyl) ₃	-	-	-	-	-	-	-
7	PCy ₃	-	-	-	-	-	-	-

Pd(acac)₂ 18 mg, 0.06 mmol (0.066 mol%/éthanolamine, 0.033 mol%/isoprène), ligand, L/Pd = 2, éthanolamine 90 mmol, isoprène 180 mmol, isoprène/éthanolamine = 2, méthanol 40 mL, argon 20 bars, 90 °C, 20 h, ^a rendement total.

Avec la TPPMS qui possède un seul phényle méta-substitué par un groupement sulfonate de sodium (Entrée 4, tableau 20), le rendement total obtenu, de 69.5% (TOF de 52 h⁻¹, TON de 1036), est comparable que celui observé avec PPh₃. Une augmentation de l'activité est observée (TOF de 58 h⁻¹, TON de 1159) avec la TPPTS (Entrée 5, tableau 20). Bien que le groupe sulfonate soit électroattracteur, la substitution des groupes phényles par ce groupement en position méta, n'affecte pas, ou très peu, la richesse électronique de la phosphine, et l'activité catalytique est augmentée. Cela peut être dû à un autre effet, l'effet stérique, ou autrement dit, l'augmentation de l'angle cône de Tolman, responsable de stabilisation de l'espèce catalytique.

En termes de sélectivité, la proportion des produits (1) diminue de 5.2% avec PPh₃, à 2% accompagnée avec une augmentation de la quantité des produits de télomérisation (2), (3) et (4). Cela est sûrement dû à un effet stérique, car on observe des sélectivités voisines avec P(2-MeOPh)₃ et TPPMS d'une part et avec P(4-MeOPh)₃ et TPPTS d'autre part.

Par contre avec P(*o*-tolyl)₃ nous n'avons pas observé de réaction, malgré la richesse électronique semblable à celle de PPh₃, l'effet stérique stabilise le complexe et prohibe son activité. De même, la réaction n'a pas lieu avec PCy₃, malgré sa richesse électronique supérieure aux autres phosphines testées dans cette étude. Cela peut être lié aussi au paramètre stérique (Entrées 6-7, tableau 20). L'angle de cône, pour le ligand P(*o*-tolyl)₃ est de 194°, pour PCy₃ de 170° alors que celui de PPh₃ est de 145°.

Un compromis entre les propriétés stériques et électroniques des ligands doit toujours être trouvé afin d'atteindre les meilleures performances catalytiques. En rappelant que, comme déjà démontré par Housoul *et al.*, lors de la télomérisation du phénol avec le butadiène catalysée par

$\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{P}(2\text{-MeOPh})_3$, la coordination des phosphines en *cis* ou en *trans* avec le palladium, en plus de leur rôle dans la stabilisation du centre métallique par donation d'électrons, affecte la sélectivité des produits obtenus.¹¹

ii. Les diphosphines chélatantes

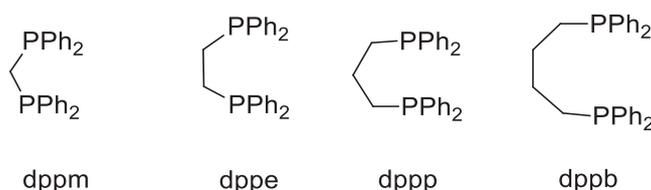


Figure 33 : Ligands diphosphines chélatants utilisés dans cette étude.

Les phosphines chélatantes sont extensivement utilisées pour contrôler la structure et la réactivité du catalyseur. Elles se coordonnent préférentiellement en mode *cis*, alors que deux monophosphines préfèrent adopter une géométrie *trans* ce qui peut influencer l'activité et la sélectivité du catalyseur. Les diphosphines que nous avons utilisées dans notre étude sont dppm, la dppe, dppp et dppb qui diffèrent par la longueur de la chaîne carbonée comprise entre 1 et 4 carbones entre les deux atomes de phosphore (Figure 33).

L'activité catalytique augmente avec la longueur de la chaîne linéaire des carbones séparant les deux atomes de phosphore de 1 à 3 (Entrées 1-4, tableau 21). La conversion est passée de 31% (TOF de 23 h⁻¹, TON de 464) avec la dppm pour atteindre respectivement un TOF de 42 h⁻¹ et 44 h⁻¹ avec les dppe et dppp. Une activité légèrement moins bonne est observée avec la dppb (TOF de 40 h⁻¹). Avec la dppm, les phosphines sont séparées seulement par un seul atome de carbone ce qui rend la coordination de deux phosphores avec un seul centre métallique très difficile et empêche la formation d'une espèce mononucléaire. Alors qu'avec la dppp la chaîne carbonée séparant les deux sites de coordination favorise la chélation du ligand au centre métallique unique et rend sa conformation stable. Une augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entre les atomes coordinants au-delà de 3 semble non nécessaire. Avec la dppe, la chaîne carbonée est suffisante pour la formation du système mononucléaire à configuration *cis*. Pour la dppp, la flexibilité de la chaîne carbonée permet convenablement la formation d'un système mononucléaire par chélation de deux atomes de phosphores du même ligand avec un seul centre métallique de palladium. Cela permet la formation de systèmes catalytiques à une activité proche de celle obtenue avec la monophosphine PPh₃. Par contre au-delà de 3 atomes

de carbones comme avec la dppb, la longueur de chaîne forme probablement un complexe binucléaire moins actif, par effet d'encombrement, que l'espèce mononucléaire.

Tableau 21 : Effet de la nature des diphosphines sur le rendement total, la sélectivité, les TON et TOF.

Entrée	Ligand	Pd	Rdt. ^a [%]	Sélectivité [%]				TON	TOF [h ⁻¹]
				1	2	3	4		
1	dppm	0.067	31	0.7	70.4	-	28.7	464	23
2	dppe	0.065	54	2.7	59.8	18.0	19.5	833	42
3	dppp	0.069	60	1.0	55.5	4.9	38.6	871	44
4	dppb	0.072	58	3.0	66.1	11.4	19.5	808	40

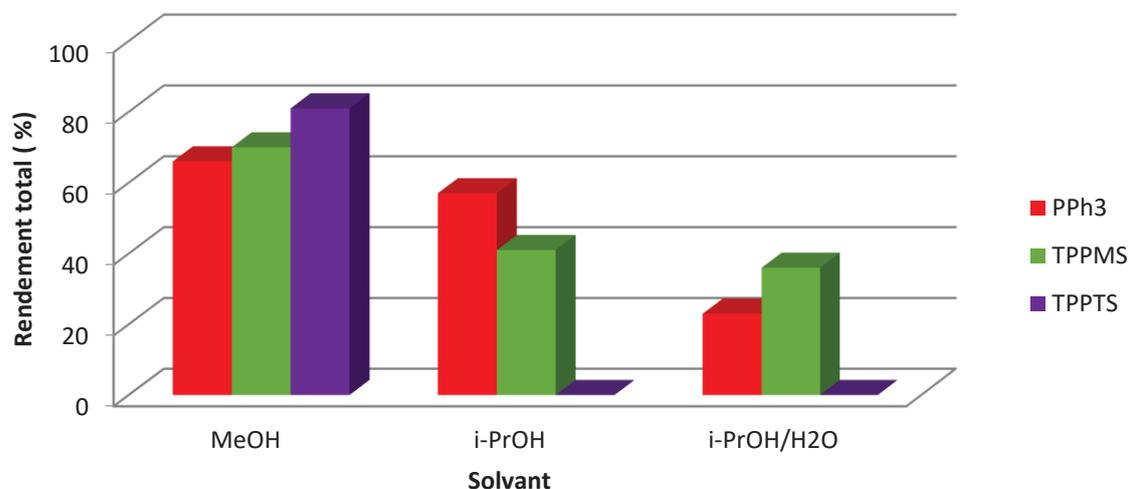
Pd(acac)₂ 18 mg, 0.06 mmol ([Pd] mol%/éthanolamine), éthanolamine 90 mmol, isoprène 180 mmol, isoprène/éthanolamine = 2, L/Pd = 1 (2 équivalent phosphine par palladium), méthanol 40 mL, argon 20 bars, 90 °C, 20 h, ^a rendement total.

En termes de sélectivité, avec la dppm (Entrée 1, tableau 21) une télomérisation directe entre l'éthanolamine et l'isoprène a eu lieu, le mélange réactionnel s'est trouvé constitué uniquement de 70% en monotélomères (2) et 29% en ditélomères (4). Aucune réaction d'hydroamination n'a eu lieu, nous remarquons l'absence de formation de produits (3) ainsi que de produits d'hydroamination (1). Avec la dppe (Entrée 2, tableau 21), seulement 2.7% de produits (1) sont obtenus tandis que les télomères (3) issus de ces intermédiaires, représentent 18% des produits formés. Cela indique que la réaction d'hydroamination est favorisée par les systèmes mononucléaires (avec la dppe et autres ligands bidentés évalués, hors dppm) tandis qu'elle ne peut pas se réaliser en présence d'un système binucléaire tel que supposé avec la dppm. En passant à la dppp (Entrée 3, tableau 21), une augmentation de sélectivité importante envers les produits (4) et (2) (38.6% et 55.5%) a eu lieu tandis que les produits (3) et (1) sont obtenus respectivement avec des sélectivités de 4.9% et de 1%. Cette préférence pour la télomérisation par rapport à l'hydroamination est due probablement à la formation des systèmes catalytiques avec une géométrie *cis*, ce qui favorise la coordination en *cis* de deux molécules d'isoprène avec le palladium. Avec la dppb (Entrée 4, tableau 21), la sélectivité envers les produits d'hydroamination est semblable à celle obtenue avec la dppe (3%) ainsi que la sélectivité envers les produits (3) (11.4%).

d) Effet du solvant réactionnel

L'eau est un solvant essentiel pour le concept de chimie verte. L'étude précédente nous a montré la possibilité d'utiliser la TPPTS comme ligand. Cette phosphine étant hydrosoluble, il est donc possible d'étudier l'eau comme solvant de réaction. L'isoprène n'étant pas miscible

avec l'eau, nous avons cependant travaillé avec un mélange d'H₂O et d'*i*-PrOH. Nous avons obtenu des rendements inférieurs à ceux réalisés dans le méthanol (Figure 34).



Pd(acac)₂ 18 mg, 0.06 mmol (0.066 mol%/éthanolamine, 0.033 mol%/isoprène), PPh₃ 31.5 mg (0.12 mmol), PPh₃/Pd = 2, éthanolamine 90 mmol, isoprène 180 mmol, isoprène/éthanolamine = 2, solvant 40 mL (*i*-PrOH/H₂O = 20/20), argon 20 bars, 90 °C, 20 h.

Figure 34 : Effet du solvant avec différents ligands phosphines.

Probablement, l'origine de la diminution de rendement est due à la désactivation du palladium et aussi de la phosphine en présence d'isopropanol. Un transfert d'hydrure de l'isopropanol au centre métallique forme des hydrures de Pd qui, par libération de dihydrogène (H₂), provoque la réduction de Pd(II) en Pd(0), accompagnée de la désactivation de la phosphine par formation, fortement probable, d'un sel de phosphonium.

Dans un mélange H₂O/*i*-PrOH, malgré la solubilité des TPPTS et TPPMS les rendements obtenus sont nettement inférieurs. La TPPTS qui a conduit à de bonnes activités dans un solvant mixte eau/*i*-PrOH et dans l'eau comme décrit dans la littérature¹², s'est montrée inactive dans la présente étude. Il semble que ces phosphines soient instables dans l'isopropanol en présence de palladium et dans les conditions de la réaction (présence de base et de diènes).

V. Schéma réactionnel

D'après les résultats décrits plus haut, nous pouvons proposer deux voies réactionnelles qui, probablement, peuvent avoir lieu (Schéma 16). La première voie permet l'obtention des monotélomères (2) qui réagissent ensuite avec l'isoprène pour former les ditélomères (4), tandis que la deuxième voie conduit à la formation des sesquiterpènes (3) en passant par les produits d'hydroamination (1). La sélectivité des produits formés dépend des paramètres réactionnels qui ont été présentés en détails précédemment.

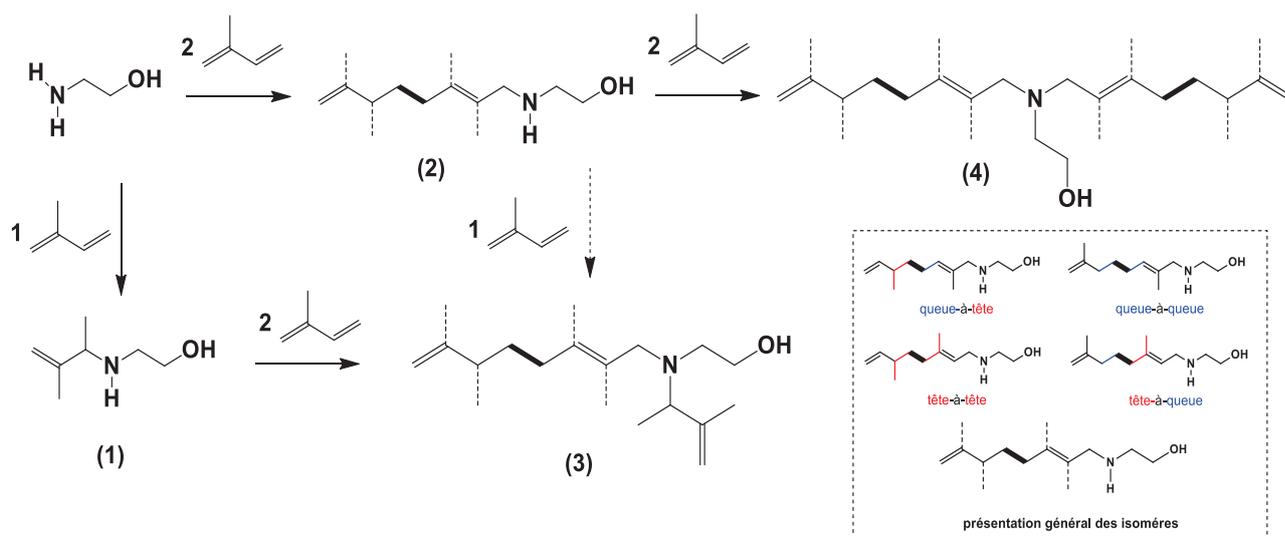


Schéma 16 : Schéma réactionnel pour la télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène.

VI. Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie la télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène, réaction jamais rapportée dans la littérature. Cette réaction, catalysée par un système simple à base de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et PPh_3 dans le méthanol, a abouti à la formation de nouveaux produits terpéniques fonctionnalisés.

Ces produits sont répartis en trois familles (en plus des produits (1) d'hydroamination) : (2), (3) et (4). Chaque famille de télomères est composée de plusieurs isomères structuraux selon la dimérisation de l'isoprène. Une caractérisation par RMN a montré que les monotélomères (2) sont formés de six isomères principaux dont l'isomère majoritaire est l'isomère 2A «queue-à-tête» en configuration *trans*, tandis que la famille des produits (4) contient majoritairement un seul isomère.

Le rendement total de la réaction, la sélectivité des produits et les performances catalytiques varient avec les paramètres expérimentaux, les plus influents étant le rapport ligand/palladium, et le rapport isoprène/éthanolamine. Dans tous les cas, les monotélomères (2) sont les produits majoritaires et leur formation est clairement favorisée avec un rapport ligand/palladium et isoprène/éthanolamine de 2. Nous avons noté qu'un excès d'isoprène (rapport isoprène/éthanolamine de 5) permet d'atteindre un rendement total supérieur à 80%, mais au détriment de la sélectivité en produits (2). Cela est dû à la formation préférée des produits de plus haut poids moléculaire par télomérisations successives.

Nous avons remarqué que l'utilisation des ligands phosphines monodentées électrodonneurs comme $\text{P}(2\text{-MeOPh})_3$, $\text{P}(4\text{-MeOPh})_3$ montre un effet positif dû à l'enrichissement du palladium

par les électrons et à sa stabilisation. Par contre l'utilisation des phosphines encombrées telles que P(*o*-tolyl)₃, PCy₃ n'a pas été favorable.

Comme indiqué plus haut, cette étude a servi de préliminaire pour celle concernant la télomérisation du chitosane, qui est décrite dans le chapitre suivant.

VII. Références

1. Kaneda, K.; Kurosaki, H.; Terasawa, M.; Imanaka, T.; Teranishi, S., Selective telomerization of butadiene with various nucleophiles catalyzed by polymer-bound palladium(0) complexes. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (11), 2356-2362.
2. K. Takabe, T. K., J. Tanaka, Syntheses of isoprenoids by telomerizations. VIII. Anionic telomerizations of isoprene with secondary amines. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1973**, *46*, 218-221.
3. Keim, W.; Roeper, M., Terpene amine synthesis via palladium-catalyzed isoprene telomerization with ammonia. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (18), 3702-3707.
4. (a) Keim, W.; Kurtz, K.-R.; Röper, M., Palladium catalyzed telomerization of isoprene with secondary amines and conversion of the resulting terpene amines to terpenols. *J. Mol. Catal.* **1983**, *20* (2), 129-138; (b) Keim, W.; Röper, M.; Schieren, M., Control of regioselectivity in the palladium catalyzed telomerization of isoprene with diethylamine; synthesis of a new head-to-head terpene amine. *J. Mol. Catal.* **1983**, *20* (2), 139-151.
5. Watts, L. W.; Brader, W. H. US4054605A, **1977**.
6. Groult, A.; Guy, A., Reaction of aminoalcohols with butadiene catalysed by palladium complexes. *Tetrahedron* **1983**, *39* (9), 1543-1550.
7. Jackstell, R.; Grotevendt, A.; Andreu, M. G.; Beller, M., A Practical palladium-catalyzed telomerization for the synthesis of functionalized alcohols. *Org. Proc. Res. Dev.* **2009**, *13* (2), 349-353.
8. Maddock, S. M.; Finn, M. G., Palladium-catalyzed head-to-head telomerization of isoprene with amines. *Organometallics* **2000**, *19* (14), 2684-2689.
9. Jackstell, R.; Grotevendt, A.; Michalik, D.; El Firdoussi, L.; Beller, M., Telomerization and dimerization of isoprene by in situ generated palladium-carbene catalysts. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (21), 4737-4744.
10. Leca, F.; Réau, R., 2-Pyridyl-2-phospholenes: New P,N ligands for the palladium-catalyzed isoprene telomerization. *J. Catal.* **2006**, *238* (2), 425-429.
11. Hausoul, P. J. C.; Lutz, M.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M.; Klein Gebbink, R. J. M., Mechanistic study of the Pd/TOMPP-catalyzed telomerization

of 1,3-butadiene: Influence of aromatic solvents on bis-phosphine complex formation and regioselectivity. *Organometallics* **2013**, 32 (18), 5047-5057.

12. (a) Behr, A.; Urschey, M., Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with ethylene glycol in liquid single phase and biphasic systems: control of selectivity and catalyst recycling. *J. Mol. Catal. A* **2003**, 197 (1–2), 101-113; (b) Mesnager, J.; Quettier, C.; Lambin, A.; Rataboul, F.; Pinel, C., Telomerization of butadiene with starch under mild conditions. *ChemSusChem* **2009**, 2 (12), 1125-1129.

Chapitre 3

Fonctionnalisation du chitosane par télomérisation avec le butadiène et l'isoprène

I. Introduction

Le chitosane est formé par désacétylation de la chitine. Ces deux bio-polymères sont des polyosides de type aminoglucopyrane constitués des monomères N-acétylglucosamine (ayant des fonctions acétamide) et des monomères glucosamine (ayant des fonctions amine primaire). La chitine est le deuxième polymère naturel le plus abondant après la cellulose. Elle est synthétisée par de nombreuses espèces végétales et animales pour assurer certaines fonctions telles que le renforcement de la structure et la régulation de la pression osmotique. Elle existe sous la forme de micros fibrilles cristallines dans la structure des exosquelettes des arthropodes (crevettes), des céphalopodes (calamars), dans les cuticules des insectes, et dans les parois cellulaires des champignons, algues et bactéries¹. L'extraction de chitine à partir des déchets de la consommation des produits marins constitue la principale source de ce bio-polymère (Schéma 17).

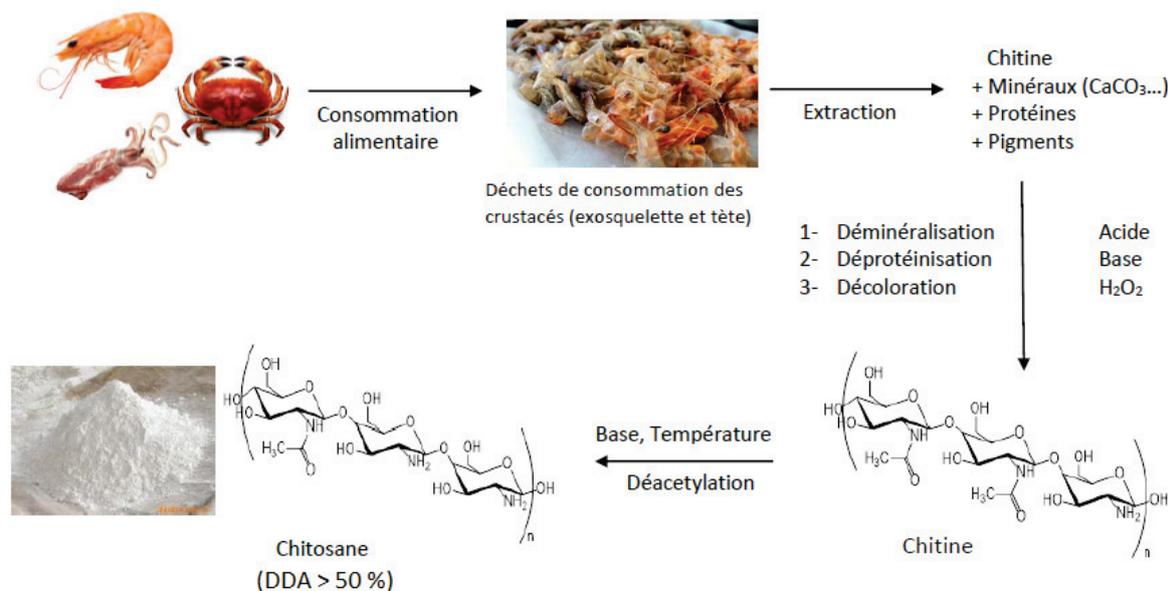


Schéma 17 : Extraction de la chitine et production du chitosane.

La désacétylation de la chitine donne le chitosane par transformation des fonctions acétamide en fonctions amine primaire. La désacétylation est effectuée soit par voie chimique (à haute température en milieu alcalin), soit par voie enzymatique (en présence de chitine-désacétylase). En modifiant la durée et la température du traitement, du chitosane à différents degrés de désacétylation est obtenu à partir d'une même chitine. L'appellation chitosane est utilisée dès lors que le degré de désacétylation (DAA) atteint ou dépasse 50%.

Le chitosane, à l'état solide est un polymère semi-cristallin sous la forme d'une poudre blanche. Il est soluble dans l'eau en milieu acide du fait de la protonation de la fonction amine primaire.

Notons que ceci donne le seul polymère cationique pseudo-naturel (polyélectrolyte). La précipitation du chitosane, ou de ses dérivés réactionnels, après solubilisation par l'ajout d'une base permet l'obtention de produits avec différents aspects tels que des éponges, des fibres ou des poudres¹.

Le chitosane constitue une source renouvelable, bio-compatible, bio-dégradable (par les lysosomes et les chitosanases), non toxique et sans valeur alimentaire. Il présente des propriétés immunologiques, hémostatiques, hypocholestérolémiantes, antibactériennes, antifongiques, antitumorales, antithrombogéniques, antiacides et des effets cicatrisants. Par modification chimique, il permet l'obtention de produits utilisés essentiellement dans les domaines de la santé, de l'agriculture (hydrogels, fongicides..), de l'environnement (traitement des eaux), et alimentaire (préservation des aliments...)¹⁻².

Les dérivés du chitosane pour ces différentes applications sont produits par des réactions de copolymérisation, de réticulation ou par des modifications chimiques au niveau des groupements NH₂ ou des groupements hydroxyles en position C3 et C6 des unités glucosidiques.

Les dérivés de chitosane sont classés en trois grandes familles :

- complexes
- matériaux et composites
- dérivés chimiques

a) Complexes de chitosane

Les complexes de chitosane peuvent être des complexes électrostatiques ou des complexes formés avec les métaux. La fonction NH₂ établit des interactions spécifiques avec les métaux ce qui permet, par exemple, leur extraction des eaux usées. L'affinité du chitosane envers différents cations est ³: Cu²⁺ >>Hg²⁺ >Zn²⁺ >Cd²⁺ >Ni²⁺ >Co²⁺ ≈Ca²⁺ et Eur³⁺ >Nd³⁺ >Cr³⁺ >Pr³⁺.

Le chitosane étant un polyélectrolyte en milieu acide, il peut former des complexes électrostatiques avec des surfactants ou des polymères de charge opposée. Ce genre de liaison est important dans le domaine de la chimie alimentaire en augmentant la stabilité et la rigidité des membranes lipidiques⁴ et pour l'encapsulation des enzymes. Des complexes polyélectrostatiques peuvent aussi être formés entre le chitosane et des polymères naturels ou synthétiques comme l'acide polyacrylique⁵, l'alginate⁶, l'hyaluronane⁷, l'héparine⁸, l'ADN⁹ pour une utilisation dans le domaine de la biologie (matériaux antithrombogéniques, encapsulation et vectorisation des médicaments, régénération tissulaire et osseuse).

b) Composites de chitosane

Des matériaux composites à base de chitosane peuvent être préparés par des réactions de réticulation et de copolymérisation. Ceux-ci peuvent posséder une bio-dégradabilité, une activité antibactérienne et un caractère hydrophile par la présence des groupements polaires (NH₂, OH) pour des utilisations dans les domaines biologiques et pharmaceutiques.

Le chitosane est réticulé soit par des agents de réticulation classiques comme l'épichlorhydrine¹⁰, le 1,6-di(aminocarboxysulfonate)¹¹, soit par des anions multivalents tels que le tripolyphosphate de sodium¹² et le phosphate de glycérol¹³. Plusieurs composites de chitosane ont été préparés par réactions de copolymérisation avec le collagène¹⁴, le polyéthylène glycol¹⁵, les polyacide lactique¹⁶, polyacide glutamique¹⁷ et polyhydroxyéthyl méthacrylate¹⁸. Des bio-composites à base de chitosane et de sulfure de cadmium ont été préparés¹⁹. Ils présentent une grande solubilité et stabilité en milieu aqueux avec des propriétés photo-luminescentes^{20,21}.

Des hydrogels issus de la copolymérisation du chitosane avec l'acide lactique et glycolique ont été préparés. Ils présentent une forte hydrophilie et sont sensibles à la variation de pH. Ils sont utilisés dans des applications médicales^{22,23}. Des composites de chitosane avec des carbohydrates ont été obtenus soit par réticulation après oxydation et ouverture de cycle du carbohydrate²⁴ (cellobiose, lactose..), soit par copolymérisation sans ouverture de cycle^{25,26} (éthylcellulose, butyrate de cellulose). Ils sont utilisés dans l'encapsulation des médicaments pour une administration orale en raison de leur stabilité en milieu acide. Enfin, des matériaux hybrides obtenus à partir de chitosane et de composés inorganiques (silice, phosphate de calcium, hydroxyapatite...) sont utilisés dans la réparation osseuse²⁷.

c) Dérivés chimiques de chitosane

Différents dérivés chimiques ont été préparés à partir de chitosane, soit par des réactions d'estérification et d'éthérification des fonctions hydroxyles, soit par des réactions d'amination réductrice sur la fonction amine primaire. Ces réactions ont permis la formation de dérivés O- et N-carboxyméthyle de chitosane²⁸, O- et N-sulfate de chitosane²⁹, N-méthylène phosphonique de chitosane³⁰, triméthyl ammonium chitosane³¹ et O- et N-alkyles de chitosane³².

Les produits N-alkyles de chitosane à chaînes aliphatiques, à propriétés amphiphiles, sont généralement préparés par une amination réductrice en milieu acide, soit à partir d'aldéhydes (voie 1, Schéma 18), soit à partir de chlorures d'acyles ou d'anhydrides d'acides (voie 2,

Schéma 18). Des chaînes alkyles aliphatiques contenant de 3 à 14 atomes de carbones ont pu être greffées³³. Une chaîne alkyle de 6 carbones au minimum est nécessaire pour que le produit montre des caractéristiques hydrophobes³⁴ et pour qu'il soit capable de solubiliser des composés hydrophobes en milieu aqueux^{33a}.

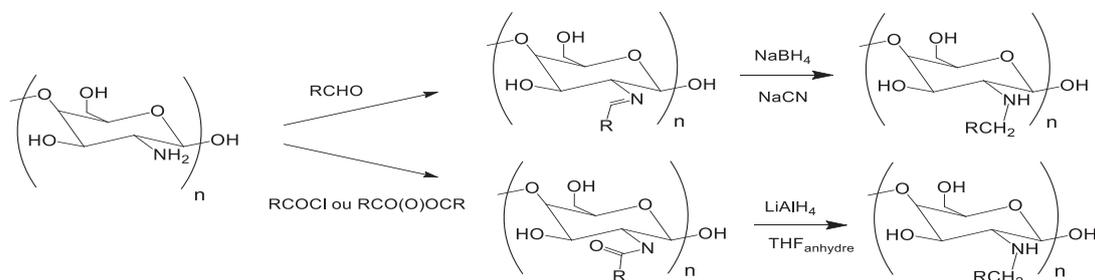


Schéma 18 : Synthèse de N-alkylchitosanes par amination réductrice.

L'activité de surface des dérivés N-alkyles de chitosane est comparable à celle des surfactants de faible poids moléculaire ce qui les classe comme surfactants³⁵. Ils permettent la formation des films interfaciaux à stabilité beaucoup plus importante que celle de surfactants simples ayant le même nombre et la même longueur de chaînes alkyles. Malgré un comportement différent⁴, ces composés présentent une compatibilité avec les surfactants neutres et cationiques, qui permet l'adsorption des surfactants sur les chaînes alkyles du chitosane modifié, et d'augmenter la solubilité des alkyles de chitosane dans l'eau³⁵. Ces composés augmentent d'une façon remarquable la viscosité d'une solution aqueuse en formant un gel^{36, 37}. La formation de ce gel dépend du pH du milieu, il est le résultat d'un équilibre entre la répulsion électrostatique des chaînes du chitosane chargé positivement (en milieu acide) et les attractions hydrophobes de chaînes alkyles greffées.^{33a}

L'utilisation des N-alkyles de chitosane est très importante dans le domaine pharmaceutique pour leur capacité à encapsuler des composés hydrophiles et hydrophobes dans leur matrice qui conjuguée à leur solubilité en milieu acide permet la libération contrôlée du principe actif dans les sites cibles en fonction du pH.

Ces composés N-alkyles de chitosane sont obtenus par des procédés classiques de chimie organique assez loin des concepts de chimie verte. C'est donc dans ce domaine précis que se situe notre travail sur la transformation de chitosane par introduction d'une chaîne hydrocarbonée. Nous envisageons la synthèse des nouveaux dérivés N-alkyles de chitosane par la réaction de télomérisation, en nous appuyant sur les résultats décrits dans le chapitre précédent (Schéma 19).

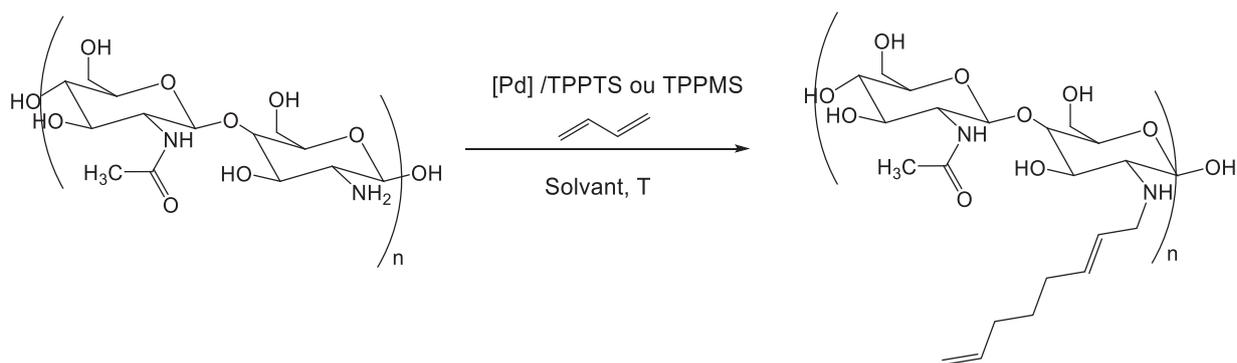


Schéma 19 : Télomérisation du chitosane avec le butadiène.

II. Caractérisation des produits de réaction

a) Résonance magnétique nucléaire et détermination du degré de substitution

Pour une meilleure résolution des spectres obtenus, nous avons effectué une dépolymérisation du chitosane *in situ* dans le solvant de RMN en présence de D₂O/DCl.

La Figure 35 montre le spectre obtenu pour le chitosane de départ. Les signaux des protons des cycles glucosidiques acétylés et désacétylés se situent entre 3.7 et 4.5 ppm. Les protons (Ac) du groupement méthyl de l'acétate sortent à 2.4 ppm, le proton (2) du carbone adjacent à l'amine primaire se situe à 3.55 ppm, et le pic du proton anomérique (1) de l'unité N-glucosamine est à 5.25 ppm.

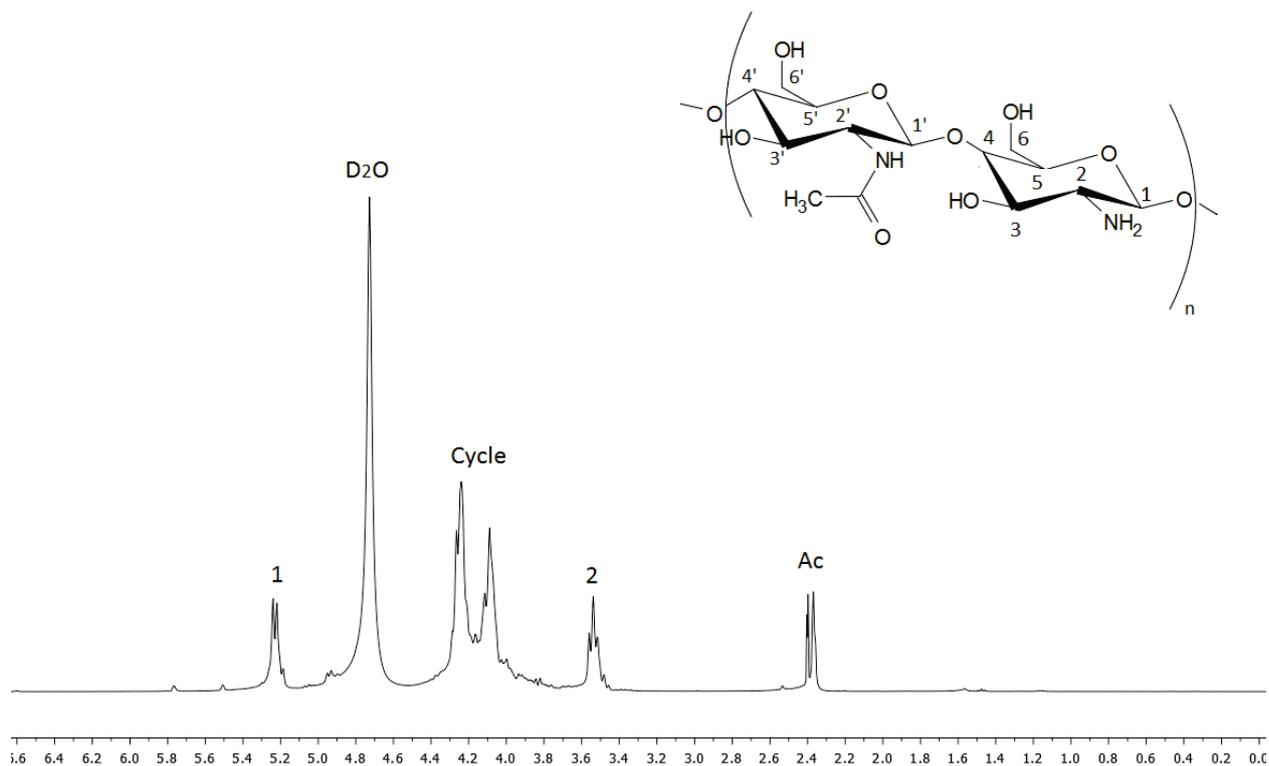


Figure 35 : Spectre RMN ^1H ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$) du chitosane.

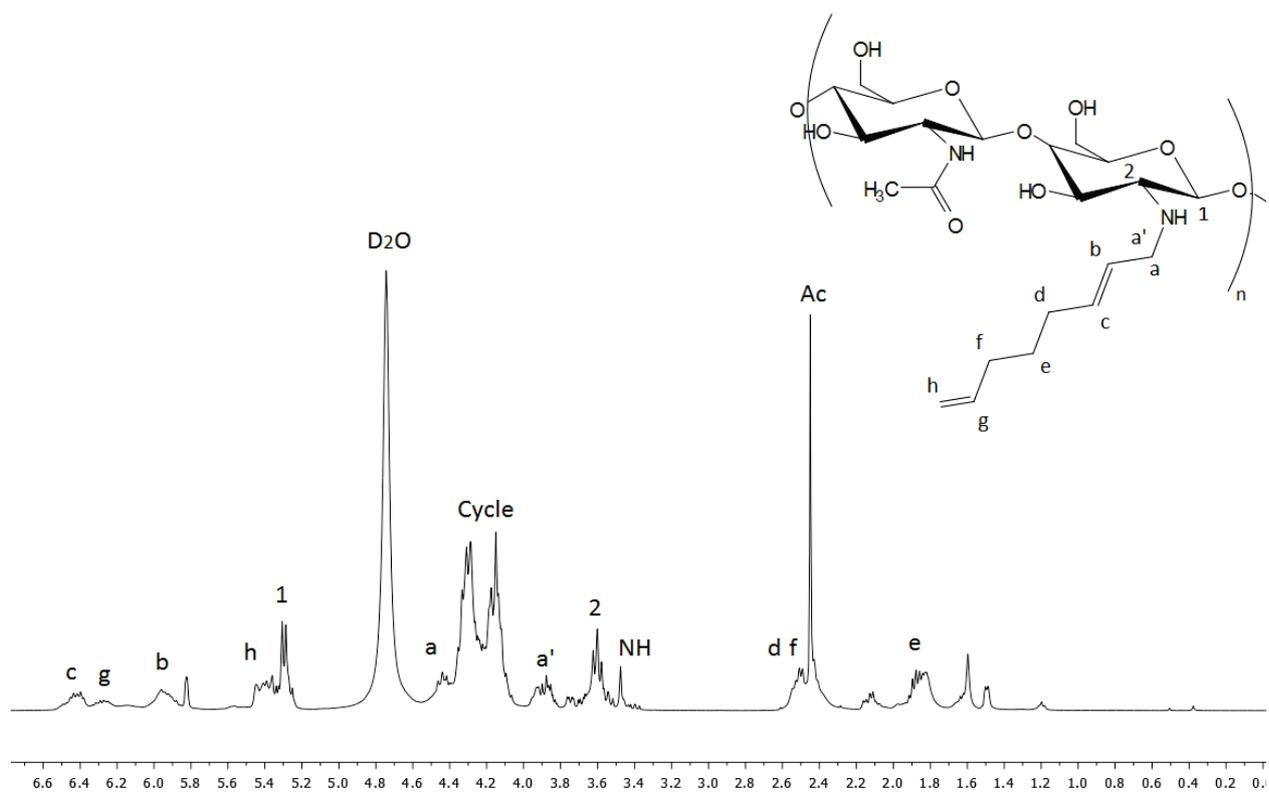


Figure 36 : Spectre RMN ^1H ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$) de N-alkyl de chitosane.

Un exemple de spectre d'un produit obtenu après réaction de télomérisation est présenté sur la Figure 36. Les signaux qui correspondent à la chaîne octadiényle greffée sont bien identifiés. Les protons CH des doubles liaisons (b), (g) et (c) se situent entre 5.7 et 6.4 ppm, le CH₂ terminal de la chaîne carbonée est à 5.2 ppm, et les autres CH₂ de la chaîne (d), (e) et (f) sont à 2.5, 1.8 et 2.5 ppm respectivement. Le proton (2) du cycle glucosidique adjacent à l'amine substituée est à 3.6 ppm tandis que le proton anomérique (1) est à 5.1 ppm et les protons des cycles glucosidiques se situent entre 3.9 et 4.4 ppm.

L'analyse HSQC/DEPT (Figure 37), montre que les protons à 4.4 et 3.8 ppm sont liés au même carbone. Ces signaux qui sortent dans la zone des protons du cycle glucosidique sont absents dans le spectre initial. Ces deux protons appartiennent au CH₂ adjacent à l'amine substitué ayant deux protons (a) et (a') qui diffèrent de par leur environnement chimique.

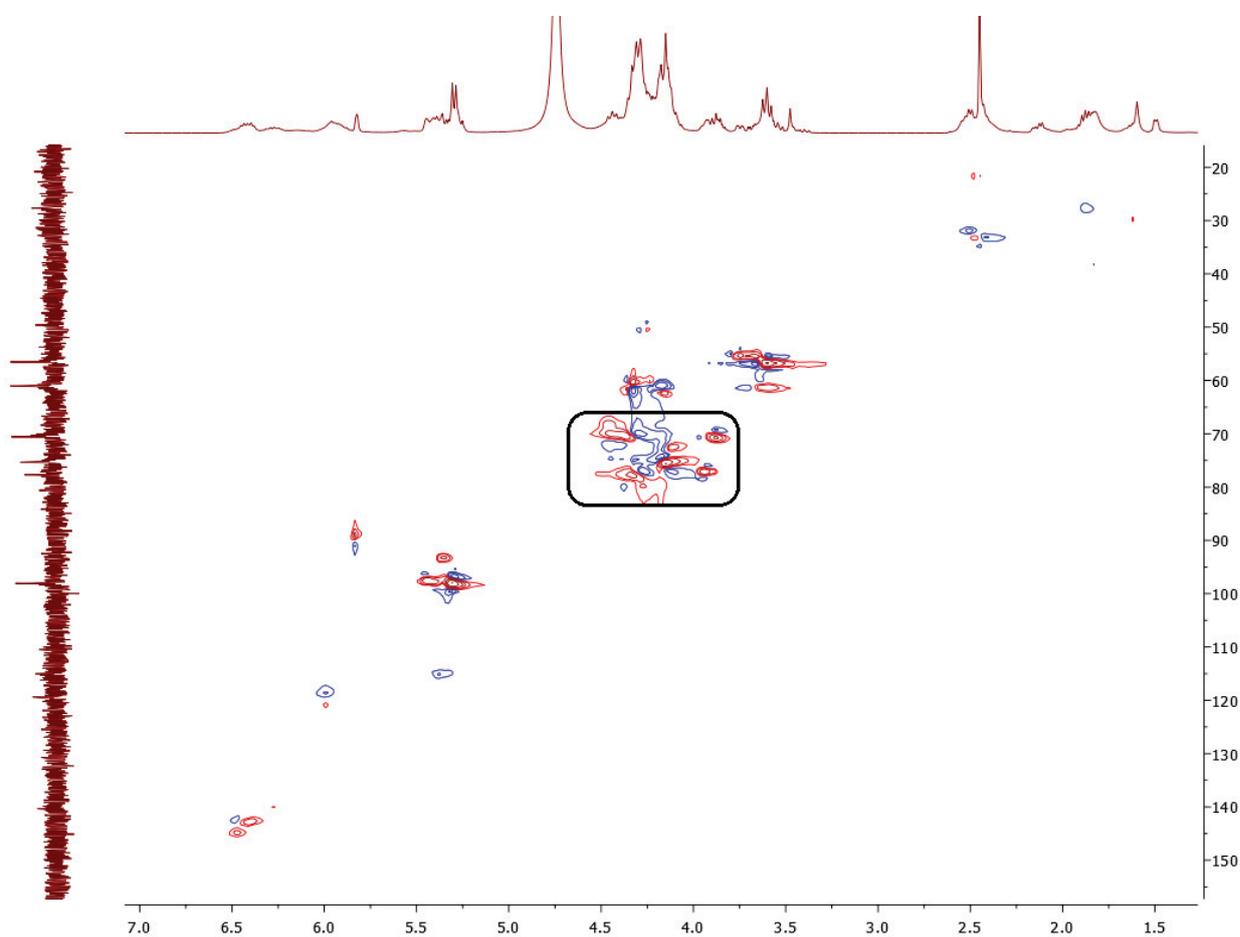


Figure 37 : Spectre RMN HSQC (D₂O/DCI) de N-alkyl de chitosane.

Notons que nous avons pu déterminer par RMN le degré de désacétylation (DDA) du chitosane utilisé et que celui-ci est de 84%. C'est un paramètre important qui sera utilisé pour déterminer les degrés de substitution possibles. Le degré de substitution (DS) dans le cas du chitosane,

correspond au nombre moyen de protons substitués de l'amine primaire par des chaînes octadiényles. Il existe un DS maximal théorique et un DS maximal expérimental.

Le DS maximal théorique (DS_{maxT}) correspond à la substitution totale de l'amine primaire des monomères N-glucosamines par les chaînes octadiényles. L'amine est primaire alors le DS_{maxT} est de 2.

Le DS maximal expérimental (DS_{maxE}) correspond au DS maximal que l'on peut obtenir dans les conditions de la réaction (en considérant que tout le butadiène utilisé a été consommé par télomérisation). En effet, il est possible d'introduire une quantité de butadiène ne permettant pas d'obtenir le DS_{maxT} , auquel cas il est plus pertinent de se référer au DS_{maxE} pour déterminer l'efficacité de la réaction. Le DS maximal expérimental est égal au rapport de la quantité de moles du butadiène initiale (n_i) et la quantité de moles des protons de l'amine primaire à substituer (n_{Hi}) :

$$DS_{maxE} = \frac{1}{2} n_i \div n_{Hi} = \frac{1}{2} n_i \div n_{chitNH_2}$$

avec n_{chitNH_2} le nombre de moles de monomère N-glucosamine.

Le DS expérimental (DS_{exp}) est le degré de substitution réel obtenu. Sa méthode de calcul est inspirée de celle du degré de désacétylation (DDA). Il est calculé par RMN du proton par le rapport des intégrales du CH_2 (H_e) de la chaîne octadiényle greffée (à 1.8 ppm, Figure 2) et du proton (H_2) du CH adjacent à l'amine secondaire de l'unité N-glucosamine substituée (à 3.6 ppm, Figure 2) :

$$DS_{exp} = \frac{1}{2} I(H_e) \div [\frac{1}{2} I(H_e) + I(H_2)]$$

La détermination du DS_{exp} permet de calculer la conversion de butadiène (en considérant que celui-ci ne réagit que par télomérisation), du TON et TOF de la réaction.

Dans tout ce qui suit, le DS_{exp} sera dénommé DS.

b) Calcul de la conversion du butadiène, TON et TOF

La quantité de butadiène n_0 est la quantité suffisante pour obtenir le DS_{maxT} . Il est nécessaire d'avoir deux équivalents de butadiène par proton pour assurer la télomérisation de l'amine primaire.

La méthode de calcul de la quantité de butadiène n_0 est présentée ci-dessous. En se basant le degré de désacétylation (DDA de 84%) et la masse du chitosane utilisée, on calcule la quantité en mole de monomères N-glucosamine pour déterminer ensuite la quantité en mole des protons à télomériser et en déduire la quantité de butadiène n_0 .

En notant que le degré de désacétylation (DDA) du chitosane utilisé est égal à 84%, et que chaque monomère de chitosane est formé d'une unité glucosamine (chitNH₂) et d'une unité N-acétylglucosamine (chitAc), on peut calculer la masse molaire moyenne d'une unité monomérique du chitosane :

$$M = M_{\text{chitNH}_2} + M_{\text{chitAc}} = 0.84 \times 161 + 0.16 \times 203 = 167.7 \text{ g.mol}^{-1}$$

avec M_{chitNH_2} la masse molaire moyenne d'une unité glucosamine et M_{chitAc} la masse molaire moyenne d'une unité N-acétylglucosamine.

En connaissant la masse (m) de chitosane utilisée, on calcule la quantité de moles (n) de chitosane :

$$n = m \div 167.7$$

et le nombre de moles d'unités glucosamines :

$$n_{\text{chitNH}_2} = 0.84 \times n$$

pour calculer la quantité de moles des protons à substituer :

$$n_{\text{Hi}} = 2 \times n_{\text{chitNH}_2}$$

et la quantité du butadiène n_0 nécessaire à la télomérisation totale de l'amine primaire du monomère glucosamine :

$$n_0 = 2 \times n_{\text{Hi}}$$

La conversion du butadiène est égale au rapport de la quantité du butadiène ayant réagi (n_{butreagi}) et la quantité du butadiène introduite (n_i) :

$$\text{conv.} = 100 \times n_{\text{butreagi}} \div n_i$$

avec :

$$n_{\text{butreagi}} = 2 \times n_{\text{Hs}}$$

et n_{Hs} le nombre de moles de protons substitués de l'amine du monomère glucosamine :

$$n_{\text{Hs}} = \text{DS} \times 2 \times n_{\text{chitNH}_2}$$

Le TON de la réaction est calculé à partir du rapport de la quantité de butadiène ayant réagi et de la charge en palladium introduite. Le TOF est le rapport entre le TON et le temps t (en h) de la réaction.

Nous supposons que pour le butadiène la sélectivité de la réaction est totale et que tout le butadiène réagi a été incorporé dans le processus de télomérisation du chitosane. En effet, nos conditions expérimentales ne permettent pas l'hydrotélomérisation du butadiène. Ceci est confirmé par l'analyse par RMN des produits de la réaction où seul le produit de télomérisation du butadiène avec le chitosane est observé. Aucun autre composé correspondant à la formation

des hydroxy-octadiényléthers ou des octatriènes (produit de dimérisation du butadiène) n'est observé.

III. Influence des paramètres de réaction

a) Télomérisation du chitosane avec le butadiène dans un solvant eau/isopropanol

La télomérisation du chitosane avec le butadiène a été effectuée en réacteur fermé avec une agitation de 1250 rpm dans un milieu neutre. L'effet de plusieurs paramètres sur la réaction a été étudié.

Les résultats obtenus sont présentés en termes de DS, conversion du butadiène, TON et TOF. Nous avons débuté notre étude avec des conditions expérimentales utilisant 1 g de chitosane, 4.47 équivalents de butadiène par proton de l'amine primaire (4 mL), et un système Pd(acac)₂/TPPTS avec un rapport ligand/palladium de 3 et une concentration catalytique de 0.25 mol% de palladium par rapport au chitosane (0.03 mol%/butadiène), dans un milieu biphasique eau/isopropanol (en se basant sur les travaux de télomérisation de l'amidon avec le butadiène³⁸) avec un surfactant CTAB (0.2 mol%/butadiène). La réaction a été effectuée durant 20 h à 60 °C.

Dans ces conditions le $D_{S_{maxE}}$ est de 2.

i. Effet de la nature du milieu réactionnel

La solubilité du chitosane dépend du milieu réactionnel. En milieu neutre ou basique le chitosane est insoluble et reste sous la forme d'une poudre, tandis qu'il se solubilise en milieu acide par protonation de l'amine primaire pour donner une solution visqueuse. Cette solubilité ou insolubilité du polymère influence grandement la réactivité du chitosane envers la télomérisation et l'aspect des produits obtenus. L'effet de la nature du milieu réactionnel sur la télomérisation du chitosane avec le butadiène a été étudié en présence d'un surfactant, le CTAB, dans un solvant mixte eau/isopropanol (40/20) à différents pH. Le système catalytique utilisé est formé du précurseur Pd(acac)₂ avec deux ligands phosphines hydrosolubles, la TPPTS ou la TPPMS.

Le système Pd(acac)₂/TPPMS montre une activité supérieure à celle du système Pd(acac)₂/TPPTS dans tous les milieux réactionnels étudiés, traduite par une augmentation du DS avec le système Pd(acac)₂/TPPMS indépendamment de la nature du milieu. Ceci peut être lié à une plus grande efficacité du transfert de matière (*i.e.* butadiène) lors de l'utilisation de la

TPPMS, le système catalytique se trouvant à l'interface entre les phases organique (butadiène liquide) et aqueuse. A contrario, avec le système catalytique basé sur l'utilisation de la TPPTS, celui-ci devient soluble en milieu aqueux à cause de la polarité élevée du ligand, ce qui diminue les chances de contact entre le centre métallique de palladium et le butadiène réduisant l'efficacité globale.

Tableau 22 : Variation du DS en fonction du milieu réactionnel.

Entrée	Ligand	Nature du milieu (pH)	Solvant	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	TPPMS	Acide (4.5)	AcOH _{aq} / <i>i</i> -PrOH	0.17	7.7	240	12
2	TPPMS	Neutre (6.5)	H ₂ O/ <i>i</i> -PrOH	0.39	17	566	28
3	TPPMS	Basique (11)	NaOH _{aq} / <i>i</i> -PrOH	0.44	20	610	30
4	TPPTS	Acide (4.5)	AcOH _{aq} / <i>i</i> -PrOH	0.12	5	163	8
5	TPPTS	Neutre (6.5)	H ₂ O/ <i>i</i> -PrOH	0.27	12	390	19
6	TPPTS	Basique (11)	NaOH _{aq} / <i>i</i> -PrOH	0.25	11	338	17

Chitosane 1 g, butadiène 8 mL (4.47 équiv./proton d'amine primaire), Pd(acac)₂ 4.5 mg (0.25 %mol/chitosane, 0.03 %mol/butadiène), ligand/Pd = 3, CTAB 33.3 mg (0.2 %mol/butadiène), solvant 60 mL (V_{aq}/V_{*i*-PrOH} = 40/20), 60 °C, 20 h.

Indépendamment du ligand utilisé, en milieu basique (NaOH_{aq}/*i*-PrOH) ou milieu neutre (H₂O/*i*-PrOH), les DS obtenus sont presque similaires que l'on utilise la TPPMS (Entrées 2 et 3) ou la TPPTS (Entrées 5 et 6, tableau 22). Cette similarité indique que seules les amines primaires sont substituées et que les hydroxyles ne participent pas dans la réaction malgré leur possible activation en milieu basique. Il est raisonnable de conclure que quel que soit le milieu, basique ou neutre, l'amine primaire, plus réactive, est substituée préférentiellement tout comme nous l'avons observé lors de l'étude sur l'éthanolamine.

En milieu acide (0.1 mol.L⁻¹ AcOH_{aq}/*i*-PrOH), une diminution du DS a été observée par rapport au milieu neutre et basique probablement en raison de la perte de la nucléophilie de l'amine suite à sa protonation (Entrées 1 et 4, tableau 22). Ces observations confirment que seules les amines, et en particuliers les amines non protonées, sont engagées dans la réaction.

Si la solubilité (ou non) du chitosane selon l'acidité ou la basicité du milieu ne semble pas être un facteur déterminant pour moduler le DS, la variation de la nature acido-basique du milieu influe sur l'aspect des produits obtenus. En milieu acide, la protonation de l'amine permet la solubilisation du polymère dans le milieu en formant un gel visqueux à cause de la répulsion électrostatique entre les groupements amines chargés positivement au sein du polymère et de la coupure des liaisons hydrogène qui stabilisent les deux chaînes anti-parallèles du chitosane¹. A la fin de la réaction et après un séchage sous vide du produit, le gel se contracte après évaporation du solvant en formant un film plastique blanc de densité légère. Par contre, en milieux neutre et basique, l'insolubilité du chitosane maintient le polymère dans son état initial

sans affecter sa structure. Le produit obtenu après traitement de la réaction se présente alors sous la forme d'une poudre jaune d'aspect similaire au chitosane de départ.

Pour la suite de notre étude, malgré la réactivité observée lors de l'utilisation de la TPPMS, nous avons travaillé avec le ligand TPPTS, pour des raisons économiques mais aussi en raison de la plus grande marge d'optimisation offerte.

ii. Effet du temps de réaction

L'efficacité de la réaction a été étudiée en variant le temps de réaction entre 3 et 20 h (Tableau 23). Le DS et le TON augmentent avec le temps de la réaction, pour atteindre un DS de l'ordre de 0.27 et un TON de 390 après 20 h (Entrée 5).

Tableau 23 : Influence du temps de la réaction sur la variation du DS, conversion, TON et TOF.

Entrée	Temps [h]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	3	0.03	1.3	45	15
2	6	0.12	5.4	160	27
3	9	0.16	7.2	238	26
4	15	0.22	9.8	312	21
5	20	0.27	12.3	390	19

Chitosane 1 g, butadiène 8 mL (4.47 équiv./proton d'amine primaire), Pd(acac)₂ 4.5 mg (0.25 %mol/chitosane, 0.03 %mol/butadiène), TPPTS 23.3 mg (3 équiv./Pd), CTAB 33.3 mg (0.2 %mol/butadiène), solvant 60 mL (V_{H₂O}/V_{i-PrOH} = 40/20), 60 °C.

Entre 3 et 6 h, le DS augmente de façon remarquable ce qui est peut être dû à la substitution des amines primaires périphériques à l'extérieur des chaînes anti-parallèles du chitosane. Après 6 h, la progression du DS est plus lente, ce qui témoigne d'une part d'une plus forte contrainte stérique autour des sites réactifs et d'autre part de la difficulté à atteindre les amines primaires réactives qui se situent à l'intérieur des chaînes anti-parallèles du polymère en raison des premières substitutions.

iii. Effet de la température de la réaction

Tableau 24 : Influence de la température sur la variation du DS, conversion, TON et TOF.

Entrée	T [°C]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	25	-	-	-	-
2	40	0.15	6.7	218	11
3	60	0.27	12.3	390	19
4	90	0.24	10.7	326	16

Chitosane 1 g, butadiène 8 mL (4.47 équiv./proton d'amine primaire), Pd(acac)₂ 4.5 mg (0.25 %mol/chitosane, 0.03 %mol/butadiène), TPPTS 23.3 mg (3 équiv./Pd), solvant 60 mL (V_{H₂O}/V_{i-PrOH} = 40/20), CTAB 33.3 mg (0.2 %mol/butadiène), 20 h.

L'efficacité de la télomérisation peut varier avec la température en fonction des températures d'activation ou désactivation des systèmes catalytiques utilisés. L'effet de la température a été étudié entre 25 et 90 °C (Tableau 24). A température ambiante, aucune réaction n'a lieu. L'efficacité de la réaction augmente avec la température jusqu'à 60 °C (Entrées 1-3). Au-delà de 60 °C, une faible diminution de l'activité catalytique est observée (Entrée 4).

A 25 °C, l'espèce catalytique Pd(TPPTS)₂, supposée active en télomérisation, ne se forme pas à partir des précurseurs Pd(acac)₂/TPPTS. L'augmentation de la température permet l'activation du système catalytique, probablement par formation du complexe Pd(TPPTS)₂ pour atteindre une activité catalytique maximale à 60 °C. Au-delà, une désactivation est observée par formation de palladium noir.

Il semble que la température de réaction initialement fixée à 60 °C soit optimale pour la transformation visée.

iv. Effet de la quantité de butadiène

La quantité de butadiène influe d'une façon remarquable sur l'avancement de la réaction lorsqu'elle varie entre 1 et 4 mL, ce qui correspond à des rapports molaires butadiène/proton de l'amine primaire compris entre 1.12 et 4.47.

Tableau 25: Influence de la quantité de butadiène sur la variation du DS, conversion, TON et TOF.

Entrée	Butadiène	Pd [mol%/but.]	DS _{maxE}	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	1.12	0.13	0.54	0.10	18.1	137	7
2	2.24	0.06	1.12	0.12	10.5	167	8
3	3.35	0.04	1.66	0.19	11	252	13
4	4.47	0.03	2	0.27	12.6	390	19

Chitosane 1 g, butadiène (équiv./proton d'amine primaire), Pd(acac)₂ 4.5 mg (0.25%mol/chitosane), TPPTS 23.3 mg (3 équiv./Pd), solvant 60 mL (V_{H₂O}/V_{i-PrOH} = 40/20), CTAB 33.3 mg, 60 °C, 20 h.

Le DS et l'activité catalytique de la réaction augmentent avec la quantité de butadiène introduite (Tableau 25). Cela est principalement dû à l'augmentation de la quantité du butadiène solubilisée dans le milieu réactionnel, ce qui améliore la cinétique de la réaction.

v. Effet du rapport eau/isopropanol

Le butadiène est soluble dans les solvants organiques mais faiblement soluble dans l'eau. Pour cette raison nous avons initialement effectué la réaction dans un solvant mixte eau/isopropanol (40/20) avant de varier la composition du solvant. L'effet du solvant réactionnel a été étudié dans une gamme allant de l'eau pure jusqu'à un mélange H₂O/*i*-PrOH équivalant

(Tableau 26). L'activité catalytique et la substitution du chitosane diminuent avec l'augmentation de la quantité d'isopropanol dans le milieu.

L'augmentation de la quantité d'isopropanol (Entrées 2-4) induit le passage d'un système monophasique de solvant ($H_2O/i\text{-PrOH}$ de 50/10) à un système biphasique organique/aqueux (dès $H_2O/i\text{-PrOH}$ de 30/30). Ce passage partage la distribution du butadiène et du système catalytique à base de palladium dans les deux phases, ces deux composantes de la télomérisation étant inégalement réparties. Alors que le butadiène est majoritairement présent dans la phase organique, le complexe Pd/TPPTS est lui majoritairement dans la phase aqueuse. Ceci limite fortement la coordination du butadiène au centre métallique se traduisant par une nette diminution de réactivité.

Tableau 26 : Influence du rapport eau/isopropanol sur la variation du DS, conversion, TON et TOF.

Entrée	$V_{H_2O}/V_{i\text{-PrOH}}$	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h^{-1}]
1	60/0	0.61	28.6	889	44
2	50/10	0.44	19.7	611	31
3	40/20	0.27	12.1	367	19
4	30/30	0.14	6.3	199	10

Chitosane 1 g, butadiène 8 mL (4.47 équiv./proton d'amine primaire), Pd(acac)₂ 4.5 mg (0.25 %mol/chitosane, 0.03 %mol/butadiène), TPPTS 23.3 mg (3 équiv./Pd), CTAB 33.3 mg (0.2 %mol/butadiène), solvant 60 mL ($V_{H_2O}/V_{i\text{-PrOH}}$), 60 °C, 20 h.

En travaillant dans l'eau pure, la réaction s'effectue à l'interface eau-butadiène. Le butadiène est entraîné par le surfactant CTAB pour être solubilisé dans l'eau et participer au cycle catalytique. Il est connu que les surfactants qui possèdent un HLB >8 sont solubles dans l'eau et sont capables de solubiliser un composé hydrophobe sous la forme d'une émulsion³⁹. Le CTAB possède un HLB de 21.4 et une température critique de formation micellaire comprise entre 20 et 25 °C, compatible avec le cas présent, ce qui permet de solubiliser le butadiène dans l'eau. L'optimum d'activité est atteint dans l'eau pure avec un DS de 0.61 et un TOF de 44 h^{-1} (Entrée 1, tableau 26) ce qui est étonnant. Cela peut être dû à l'absence de désactivation du catalyseur Pd(TPPTS)₂ dans un solvant sans isopropanol (solvant réducteur).

Le DS obtenu dans l'eau (DS de 0.61), avec 0.03 mol% de Pd (par rapport au butadiène) seulement, est le plus grand DS jamais atteint dans la télomérisation du butadiène avec les polysaccharides. Le DS le plus élevé déjà atteint par télomérisation de l'amidon était 0.075 seulement dans l'eau en présence d'un surfactant⁴⁰, catalysé par $[(\pi\text{-allyl})Pd(TPPTS)_2]Cl$ (0.4 mol% de Pd/butadiène) avec 0.14 équiv. butadiène/AGU, tandis que le DS ne dépasse pas 0.31 dans un mélange³⁸ eau/*i*-PrOH (50/10) avec un système catalytique Pd(OAc)₂/3TPPTS (0.4 mol% de Pd/butadiène) avec 2.4 équiv. butadiène/AGU. Ainsi, le TON obtenu pour la

télomérisation du chitosane (TON de 889, Entrée 1) est supérieur à celui obtenu par télomérisation de l'amidon avec le butadiène dans l'eau et en présence de CTAB, catalysé par $[(\pi\text{-allyl})\text{Pd}(\text{TPPTS})_2]\text{Cl}$ et $[(\pi\text{-allyl})\text{Pd}(\text{TPPMS})_2]\text{Cl}$ (TON égal à 370 et 590, respectivement) avec 0.1 mol% de Pd/ butadiène et 0.27 équiv. butadiène/AGU⁴⁰.

La réactivité élevée du chitosane pour la télomérisation du butadiène dans l'eau (DS de 0.61) nous a poussé à développer la réaction dans ce milieu afin d'adhérer le plus possible au concept de chimie verte pour la transformation étudiée.

b) Télomérisation du chitosane avec le butadiène dans l'eau

i. Effet du rapport ligand/palladium

Le degré de substitution du chitosane ainsi que l'activité catalytique varient avec la quantité de ligand (TPPTS) (Tableau 27). Notons que la réaction ne peut se réaliser en absence de ligand (Entrée 1). La variation du rapport TPPTS/Pd entre 1 et 5 permet l'obtention de chitosane modifié avec différents degrés de substitution.

Le complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_2$, actif en télomérisation, doit être formé par coordination de deux phosphines avec le centre métallique. L'utilisation de deux ligands par palladium est alors indispensable pour obtenir des bonnes performances catalytiques par une meilleure stabilisation du système catalytique. De nos études, il ressort qu'un rapport TPPTS/Pd compris entre 2 et 3 donne les mêmes résultats. Un rapport TPPTS/Pd inférieur à 2 ou supérieur à 3 affecte les performances catalytiques. Les raisons sont différentes, en dessous d'un rapport égal à 2, les espèces palladées ne sont pas suffisamment stabilisées et une désactivation est alors observée. Au-delà de 3, la coordination de plusieurs phosphines au palladium limite la réaction par encombrement stérique.

Tableau 27 : Influence du rapport TPPTS/Pd sur la variation du DS, conversion, TON et TOF.

Entrée	TPPTS/Pd	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	0	-	-	-	-
2	1	0.34	15.2	472	24
3	2	0.58	25.9	805	40
4	3	0.61	28.6	889	44
5	5	0.45	20	622	31

Chitosane 1 g, butadiène 8 mL (4.47 équiv./proton d'amine primaire), $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 4.5 mg (0.25 %mol/ chitosane, 0.03 mol%/butadiène), TPPTS, CTAB 33.3 mg (0.2 %mol/butadiène), H_2O 60 mL, 60 °C, 20 h.

Le rapport TPPTS/Pd de 2 sera utilisé pour la suite de notre étude. Ce rapport paraît suffisant pour atteindre le meilleur DS dans nos conditions.

ii. Effet du temps de réaction

L'évolution de la télomérisation du chitosane dans l'eau est étudiée en variant le temps de réaction entre 3 h et 20 h (Tableau 28). Le DS et l'activité catalytique varient en sens opposé au cours du temps. Ainsi, de façon logique, une diminution de l'activité catalytique est observée avec un allongement du temps réactionnel alors que sur la même période, une augmentation du degré de substitution du chitosane est obtenue. Cette augmentation du DS est logiquement accompagnée par une augmentation du TON calculé sur la base du butadiène converti.

Tableau 28 : Influence du temps de la réaction sur la variation du DS, conversion, TON et TOF.

Entrée	Temps [h]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	3	0.22	9.8	305	102
2	6	0.31	13.9	450	75
3	9	0.48	21.5	666	74
4	15	0.55	24.6	799	53
5	20	0.61	28.6	889	44
6 ^a	20	0.27	12	383	19

Chitosane 1 g, butadiène 8 mL (4.47 équiv/proton d'amine primaire), Pd(acac)₂ 4.5 mg (0.25 %mol/chitosane, 0.03 %mol/butadiène), TPPTS 23.3 mg (3 équiv/Pd), CTAB 33.3 mg (0.2 %mol/butadiène), H₂O 60 mL, 60 °C, ^a Sans CTAB.

La réalisation de la réaction sans CTAB durant 20 h (Entrée 6) montre que la télomérisation du chitosane peut s'effectuer dans l'eau en absence de surfactant. Le DS obtenu de 0.27 est comparable à celui obtenu en présence de CTAB pour une durée de réaction de 6 h (DS de 0.31) mais nettement inférieur à celui obtenu en présence de CTAB sur une durée de 20 h (DS de 0.61). De même, calculé sur la même période, l'activité catalytique (TOF de 19 h⁻¹) est beaucoup plus faible que celle obtenue en présence de surfactant (TOF de 44 h⁻¹). Cela rend l'utilisation de CTAB indispensable pour atteindre les plus hautes substitutions.

Pour la suite de notre étude, le temps de réaction a été réduit à 6 h dans le but d'obtenir une activité catalytique élevée.

iii. Effet de la concentration catalytique

La concentration catalytique dans le milieu a été variée de 0.25 à 1 mol% de palladium par rapport au chitosane (0.03 à 0.13 mol% par rapport au butadiène). D'après les résultats montrés dans le Tableau 29, une augmentation du DS est observée avec l'augmentation de la concentration en palladium tandis que l'activité catalytique diminue de moitié.

Avec 0.25 mol% de palladium un DS de 0.32 est obtenu avec un TOF de 75 h⁻¹ (Entrée 1). L'augmentation de la concentration en palladium favorise la substitution du chitosane d'une façon remarquable en arrivant à un DS de 0.51 en présence de 0.5 mol% de Pd (Entrée 2). Cela

est dû à l'augmentation du nombre des sites catalytiques accessibles au butadiène. Au-delà de 0.5 mol%, l'augmentation du DS est plus faible pour atteindre 0.58 avec 1 mol% de palladium (Entrée 4).

Tableau 29 : Influence de la concentration catalytique sur la variation du DS, conversion, TON et TOF.

Entrée	Pd [mol%/chit.]	Pd [mol%/but.]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	0.25	0.03	0.32	13.9	450	75
2	0.5	0.06	0.51	22.8	366	61
3	0.75	0.10	0.54	24.2	246	41
4	1	0.13	0.58	26	201	34

Chitosane 1 g, butadiène 8 mL (4.47 équiv/proton d'amine primaire), Pd(acac)₂, TPPTS (3 équiv./Pd), CTAB 33.3 mg (0.2 mol%/butadiène), H₂O 60 mL, 60 °C, 6 h.

Malgré l'augmentation du DS avec l'augmentation de la concentration catalytique, l'activité catalytique diminue. Cela est dû à la désactivation partielle des espèces actives de palladium par formation des complexes Pd(TPPPS)₄ inactifs avec l'augmentation de la charge catalytique dans le milieu, ce qui est confirmé par l'observation de palladium noir avec une charge catalytique au-delà de 0.5 mol%.

Logiquement, la meilleure activité catalytique est obtenue avec la plus faible charge en palladium, ce qui nous a orientés vers l'utilisation pour la suite de notre étude d'un pourcentage catalytique de 0.25 mol% de Pd par rapport au chitosane.

iv. Effet de la quantité de butadiène

Le tableau 30 montre l'influence de la quantité de butadiène sur la réaction dans l'eau. L'effet de la quantité du butadiène introduite dans le réacteur est étudié en passant de 1.12 à 4.47 équivalents de butadiène par proton de l'amine primaire. L'activité catalytique et le DS augmentent avec la quantité du butadiène entre 1.12 et 3.35 équivalents (Entrées 1-3, tableau 30). Au-delà de 3.35 équivalents, une diminution de la réactivité est observée (Entrée 4).

Tableau 30 : Influence de la quantité de butadiène sur la variation du DS, conversion, TON et TOF.

Entrée	Butadiène	Pd [mol%/but]	CTAB [mol%/but.]	DS _{maxE}	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	1.12	0.12	0.8	0.54	0.21	41.6	338	56
2	2.23	0.6	0.4	1.12	0.37	33.4	518	86
3	3.35	0.04	0.27	1.66	0.5	29.5	688	115
4	4.47	0.03	0.2	2	0.32	13.9	450	75

Chitosane 1 g, butadiène (équiv/ proton d'amine primaire), Pd(acac)₂ 4.5 mg (0.25 %mol/ chitosane), TPPTS 23.3 mg (3 équiv./Pd), CTAB 33.3 mg, H₂O 60 mL, 60 °C, 6 h.

L'augmentation d'activité catalytique entre 1.12 et 3.35 équivalents de butadiène est due à la plus grande disponibilité du butadiène solubilisé dans l'eau sous l'effet du surfactant CTAB avec l'accroissement de la quantité du butadiène introduite dans le réacteur (Entrées 1-3). En même temps, l'augmentation de la quantité de butadiène dans le réacteur favorise la formation d'une phase organique du butadiène liquide pour conduire à un système biphasique eau/butadiène liquide. Le volume de cette phase butadiène liquide croît avec l'augmentation de la quantité du butadiène ajoutée en passant de 0.34 à 3.39 mL entre 1.12 et 4.47 équivalents de butadiène, respectivement (Tableau 31). Le volume du butadiène liquide (V_{liq}) est déterminé par :

$$V_{liq} = n_{liq} \div d \times M$$

avec M la masse molaire du butadiène, et d la densité du butadiène liquide.

Le nombre de mole de butadiène liquide (n_{liq}) est :

$$n_{liq} = n_0 - n_g$$

avec n_0 le nombre de mole de butadiène introduit et $n_g = PV \div RT$

avec P la pression de vapeur du butadiène gazeux et V le volume occupé par le butadiène gazeux.

Tableau 31 : Calcul du volume du butadiène liquide formé dans le réacteur.

Entrée	Butadiène	V_0 [mL]	P_{but} [bars]	V_g [mL]	V_{liq} [mL]
1	1.12	1	3.9	0.66	0.34
2	2.23	2	3.9	0.62	1.38
3	3.35	3	3.9	0.66	2.34
4	4.47	4	3.9	0.61	3.39

Notons que nous avons travaillé à quantité constante de surfactant dans le milieu. Ainsi sa concentration molaire par rapport au butadiène diminue de 0.27 à 0.2 mol% avec l'augmentation de la charge en butadiène (Tableau 30). Cette diminution peut avoir perturbé le transfert de butadiène entre la phase organique (butadiène liquide) et la phase aqueuse, se traduisant par une diminution de DS avec 4.47 équivalents (Entrée 4, tableau 30).

v. Effet de la nature du précurseur métallique

Afin de trouver le système catalytique le plus actif pour la télomérisation du butadiène avec le chitosane, plusieurs précurseurs métalliques de palladium ont été utilisés : $Pd(acac)_2$, $Pd(OAc)_2$ et $[Pd(allyl)Cl]_2$. La réactivité varie avec les précurseurs métalliques selon : $Pd(acac)_2 < Pd(OAc)_2 < [Pd(allyl)Cl]_2$ (Tableau 32).

La différence de réactivité obtenue avec Pd(OAc)₂ et Pd(acac)₂ est due aux propriétés de chélation des ligands liés au centre métallique : l'élimination de l'ion acétate pour former l'espèce Pd(0), active en télomérisation, est plus facile que la libération de l'ion acétylacétanoate.

Tableau 32 : Influence du précurseur métallique de palladium sur la variation du DS, conversion, TON et TOF.

Entrée	[Pd]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	Pd(acac) ₂	0.23	9.8	305	102
2	Pd(OAc) ₂	0.3	13.9	420	140
3	[Pd(allyl)Cl] ₂	0.38	17	548	183
4 ^a	[Pd(allyl)Cl] ₂	0.47	20.9	674	48

Chitosane 1 g, butadiène 8 mL (4.47 équiv./ proton d'amine primaire), [Pd] (0.25 mol%/ chitosane, 0.03 mol%/butadiène), TPPTS 3 équiv/Pd, CTAB 33.3 mg (0.2 mol%/butadiène), H₂O 60 mL, 60 °C, 3 h, ^a 14 h.

Le précurseur [Pd(allyl)Cl]₂ conduit à des espèces plus actives que les deux autres précurseurs. Ce résultat diffère des résultats précédemment obtenus pour la télomérisation du butadiène avec l'amidon déjà effectuée dans notre groupe⁴⁰ (Pd(OAc)₂ et [Pd(allyl)Cl]₂ présentant des activités similaires). En présence d'un léger excès de phosphine⁴² (TPPTS/Pd de 3), [Pd(allyl)Cl]₂ forme quantitativement le complexe cationique [Pd(π-allyl)(TPPTS)₂]Cl qui est plus soluble dans l'eau que les systèmes Pd/monophosphine classiques. D'autre part, la formation de l'espèce active Pd(0) à partir du complexe cationique évite l'oxydation d'un équivalent de phosphine ce qui permet de mieux conserver la stabilité du système. Ainsi la solubilité accrue et la meilleure stabilité du pré-catalyseur allylique formé dans le milieu, sont à l'origine de l'augmentation de la réactivité de [Pd(allyl)Cl]₂ observée par rapport à Pd(OAc)₂. Une augmentation du temps de réaction de 3 à 14 h, en présence de [Pd(allyl)Cl]₂, permet d'améliorer le DS jusqu'à 0.47 avec un TON de 674 (Entrée 4).

c) Télomérisation du chitosane avec l'isoprène

La réactivité élevée du chitosane dans la télomérisation du butadiène rend ce substrat susceptible de réagir avec les diènes moins réactifs comme l'isoprène. A notre connaissance, la télomérisation de l'isoprène avec les saccharides n'a jamais été rapportée.

Les conditions expérimentales sont inspirées des travaux sur la télomérisation de l'isoprène avec l'éthanolamine et sur la télomérisation du butadiène avec le chitosane. La réaction a été effectuée dans un réacteur fermé de 250 mL avec une agitation mécanique à 1250 rpm.

La réaction est effectuée avec 2 g de chitosane et 7.33 équivalents d'isoprène par proton d'amine primaire, en présence de Pd(acac)₂/3 TPPTS (0.22 mol% Pd par rapport au chitosane,

0.02 mol% par rapport à l'isoprène). Cette réaction a été réalisée durant 20 h à 60 °C sous une pression de 15 bars d'argon. Le $DS_{\max E}$ est donc de 2.

Tableau 33 : Télomérisation du chitosane avec l'isoprène dans différentes conditions.

Entrée	[Pd]	Ligand	T [°C]	CTAB	V_{H_2O}/V_{i-PrOH}	DS
1	Pd(acac) ₂	TPPTS	60	oui	84/0	0
2	Pd(acac) ₂	TPPTS	60	non	84/0	0
3	Pd(acac) ₂	TPPTS	60	oui	64/20	0
4	[Pd(allyl)Cl] ₂	TPPTS	60	oui	84/0	0
5	Pd(acac) ₂	TPPTS	90	oui	84/0	0
6	Pd(acac) ₂	TPPTS	90	non	84/0	0
7	Pd(acac) ₂	TPPTS	90	oui	64/20	0
8 ^a	Pd(acac) ₂	TPPTS	90	oui	84/0	0
9 ^b	Pd(acac) ₂	PPh ₃	60	non	-	0

Chitosane 2 g, isoprène 10.12 g (7.33 équiv./proton d'amine primaire), Pd(acac)₂ 8 mg ($n_{Pd} = 0.026$ mmol, [Pd] = 0.22 mol%/chitosane, 0.02 mol%/isoprène), TPPTS 44.5 mg (3 équiv./Pd), CTAB 66.6 mg (0.12 mol%/isoprène), solvant 60 mL (V_{H_2O}/V_{i-PrOH}), argon 15 bars, 20 h, ^a CTAB 33.3 mg (0.06 mol%/isoprène), ^b solvant MeOH (84 mL).

Quelles que soient les conditions expérimentales, aucune réaction n'est observée même en présence de [Pd(allyl)Cl]₂. Il semble donc que le groupement méthyle dans la structure de l'isoprène gêne la formation de la chaîne octadiényle dans le cas de substrats encombrés tels que les polysaccharides.

IV. Quelques caractérisations des matériaux formés

Nous présentons ici les premières caractérisations physico-chimiques de certains produits obtenus par télomérisation du chitosane avec le butadiène.

a) Analyse élémentaire

Une analyse élémentaire C, H, N a été effectuée sur les matériaux finaux.

Les pourcentages théoriques des éléments C, H et N du chitosane du départ et des chitosanes modifiés sont calculés par rapport aux formules moléculaires moyennes des N-alkylchitosanes en tenant compte du DS, du degré de déacétylation du chitosane (84%) et de l'hydratation des polysaccharides (eau absorbée). Notons que la capacité d'hydratation du chitosane diminue avec l'augmentation du DS. Ce calcul est présenté en détails ci-dessous.

Chaque monomère de N-alkylchitosane obtenu est formé des unités acétylés (z), des unités déacétylées télomérisées (y) et des unités déacétylées non télomérisées (x) (Figure 38).

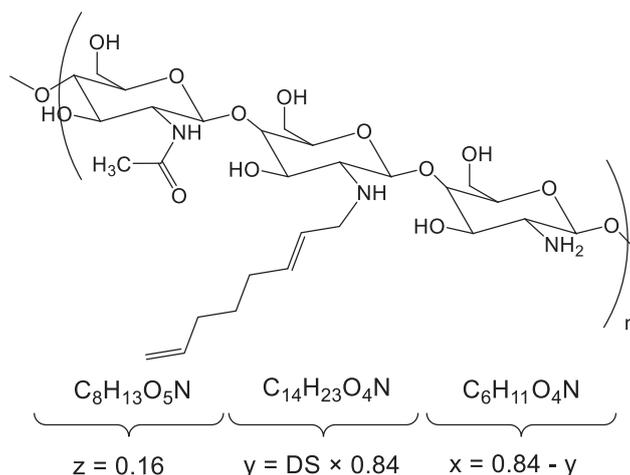


Figure 38 : Structure d'un monomère de N-alkylchitosane.

D'après les masses molaires des unités acétylés ($C_8H_{13}O_5N$), déacétylés non télomérisés ($C_6H_{11}O_4N$), déacétylés télomérisés ($C_{14}H_{23}O_4N$), leur distribution (z , x et y , respectivement) et le DS du polymère, on détermine la formule moléculaire moyenne du polysaccharide (Figure 38). Par exemple : si le DS est de 0.03, $y = 0.025$, $x = 0.815$ et $z = 0.14$, le nombre de carbone dans la formule moléculaire est :

$$n_C = 0.025 \times 14 + 0.815 \times 6 + 0.14 \times 8 = 6.36$$

Nous avons considéré que les polysaccharides ayant des DS inférieurs à 0.24 absorbent une mole d' H_2O et qu'à partir d'un DS de 0.34 l'absorption de l'eau est nulle. Ceci est pris en compte dans la détermination de la formule moléculaire moyenne du polysaccharide visé. Par exemple si $DS = 0.03$, $y = 0.025$, $x = 0.815$ et $z = 0.14$, et le polymère absorbe une mole d' H_2O , alors le nombre d'hydrogène dans la formule moléculaire est :

$$n_H = 0.025 \times 23 + 0.815 \times 11 + 0.14 \times 13 + 2 = 13.36$$

Le tableau 34 montre les formules moléculaires des différents N-alkylchitosanes obtenus et calculés selon les principes exposés ci-dessus.

Tableau 34 : Détermination de la formule moléculaire moyenne du N-alkylchitosane selon les différents DS.

DS	y	x	z	C	H	O	N	Absorption	Formule moléculaire
0	0.000	0.840	0.14	6.16	11.06	4.06	0.98	H_2O	$C_{6,16}H_{13,06}O_{5,06}N_{0,98}$
0.03	0.025	0.815	0.14	6.36	11.36	4.06	0.98	H_2O	$C_{6,36}H_{13,36}O_{5,06}N_{0,98}$
0.1	0.084	0.756	0.14	6.83	12.07	4.06	0.98	H_2O	$C_{6,83}H_{14,07}O_{5,06}N_{0,98}$
0.21	0.176	0.664	0.14	7.57	13.18	4.06	0.98	H_2O	$C_{7,57}H_{15,18}O_{5,06}N_{0,98}$
0.24	0.202	0.638	0.14	7.77	13.48	4.06	0.98	H_2O	$C_{7,77}H_{15,48}O_{5,06}N_{0,98}$
0.34	0.286	0.554	0.14	8.44	14.49	4.06	0.98	-	$C_{8,44}H_{14,49}O_{4,06}N_{0,98}$
0.44	0.370	0.470	0.14	9.12	15.50	4.06	0.98	-	$C_{9,12}H_{15,5}O_{4,06}N_{0,98}$
0.61	0.512	0.328	0.14	10.26	17.21	4.06	0.98	-	$C_{10,26}H_{17,21}O_{4,06}N_{0,98}$

Après la détermination des formules moléculaires des différents composés N-alkyl de chitosanes obtenus, les pourcentages théoriques des éléments C, H et N sont calculés et comparés avec les pourcentages expérimentaux obtenus par analyse élémentaire (Tableau 35).

Tableau 35 : Pourcentages théoriques et expérimentaux des éléments C, H et N des différents N-alkylchitosanes.

DS	Elément	% Théorique	% Expérimental	DS	Elément	% Théorique	% Expérimental
0	C	40.7	40.5	0.24	C	45.3	45.2
	H	7.19	6.83		H	7.61	7.07
	N	7.55	7.25		N	6.75	6.41
0.03	C	41.4	40.9	0.34	C	52.1	50.7
	H	7.25	7.15		H	7.45	7.62
	N	7.44	6.96		N	7.05	6.09
0.1	C	42.9	42.2	0.44	C	53.7	54.1
	H	7.38	6.95		H	7.61	7.91
	N	7.19	6.72		N	6.74	5.64
0.21	C	45.3	44.2	0.61	C	56.2	55.3
	H	7.56	7.15		H	7.86	8.07
	N	6.84	6.64		N	6.26	5.33

Les évolutions des pourcentages théoriques et expérimentaux de carbone ($\%C_{\text{thé}}$ et $\%C_{\text{exp}}$) et de l'azote ($\%N_{\text{thé}}$ et $\%N_{\text{exp}}$) pour les chitosanes modifiés à différents degrés de substitution (DS de 0, 0.03, 0.1, 0.21, 0.24, 0.34, 0.44 et 0.61) sont présentées par les fonctions $\text{Ln}(\%C_{\text{thé}})$ et $\text{Ln}(\%C_{\text{exp}})$ et $\text{Ln}(\%N_{\text{thé}})$ et $\text{Ln}(\%N_{\text{exp}})$ (Figures 39 et 40).

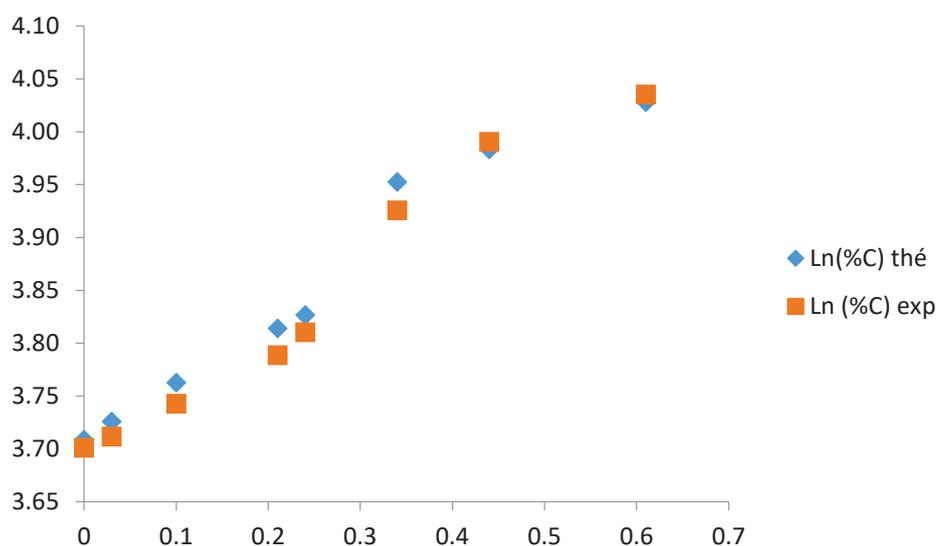


Figure 39 : Variation de $\text{Ln}(\%C)$ théorique et expérimental du chitosane.

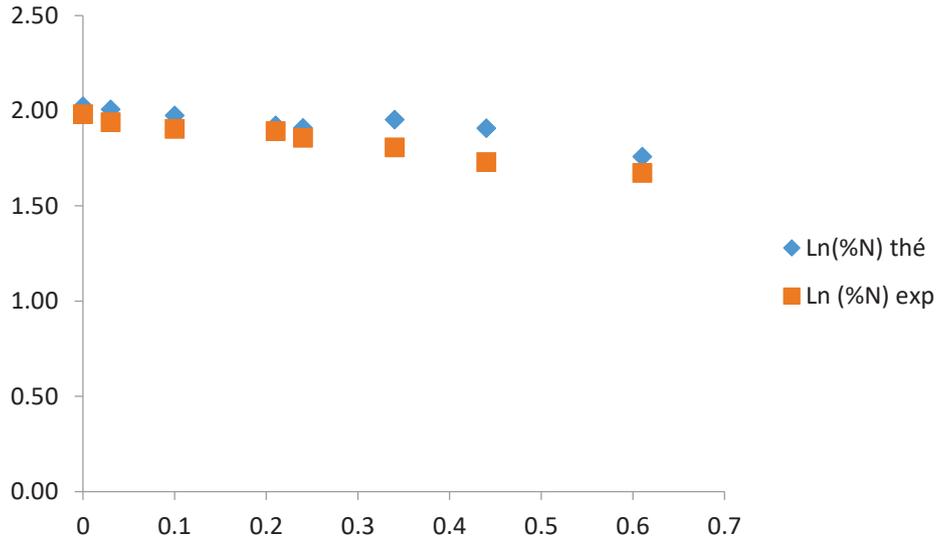


Figure 40 : Variation de Ln(%N) théorique et expérimental du chitosane.

D'une façon générale Ln(%C) augmente avec l'augmentation du DS, tandis qu'une faible diminution de Ln(%N) est observée avec la substitution du chitosane. Ces résultats sont attendus car le greffage de la chaîne octadiényle hydrocarbonée augmente le pourcentage du carbone et d'hydrogène dans le produit ce qui entraîne une diminution du pourcentage de l'azote. Les courbes de l'évolution de Ln(%C) et de Ln(%N) théoriques et expérimentales possèdent la même allure avec des valeurs similaires pour Ln(%C_{thé}) et Ln(%C_{exp}) et pour Ln(%N_{thé}) et Ln(%N_{exp}) ce qui valide les valeurs des DS expérimentales obtenues par RMN.

b) Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique (Figure 41) sous N₂, a été effectuée sur le chitosane du départ et les matériaux obtenus après réaction dans différents milieux (acide, neutre et basique). Cela constitue une première approche concernant leur tenue thermique. Il est à signaler que les matériaux obtenus en milieu acide présentent un aspect de film plastique, alors que ceux formés en milieu neutre ou basique sont obtenus sous forme de poudre. Néanmoins ils se comportent de manière similaire avec l'évolution de la température, et possèdent la même stabilité thermique.

La Figure 41 montre cinq zones distinctes de perte de masse. Dans la zone 1 ($T \leq 100$ °C), la perte de masse correspond à l'évaporation de l'eau absorbé sur le matériau, elle est similaire pour les produits et le chitosane du départ (autour de 5%). Au-delà de 100 °C, les produits sont stables thermiquement jusqu'à 200 °C (zone 2) ce qui est inférieur à la stabilité du chitosane de départ (jusqu'à 250 °C). Dans la zone 3, la perte de masse (entre 5 et 11%)

observée pour les produits correspond à la perte des chaînes octadiényles greffées. Cette perte est vérifiée par un calcul théorique du pourcentage massique des chaînes octadiényle greffées sur le polymère, ce pourcentage est de 5.1, 10.8 et 10.1 pour les produits obtenus en milieu acide, neutre et basique, respectivement (voir ci-dessous). Ensuite, dans la zone 4, une perte de masse rapide et remarquable est observée pour les produits et le chitosane de départ par décomposition du polysaccharide.

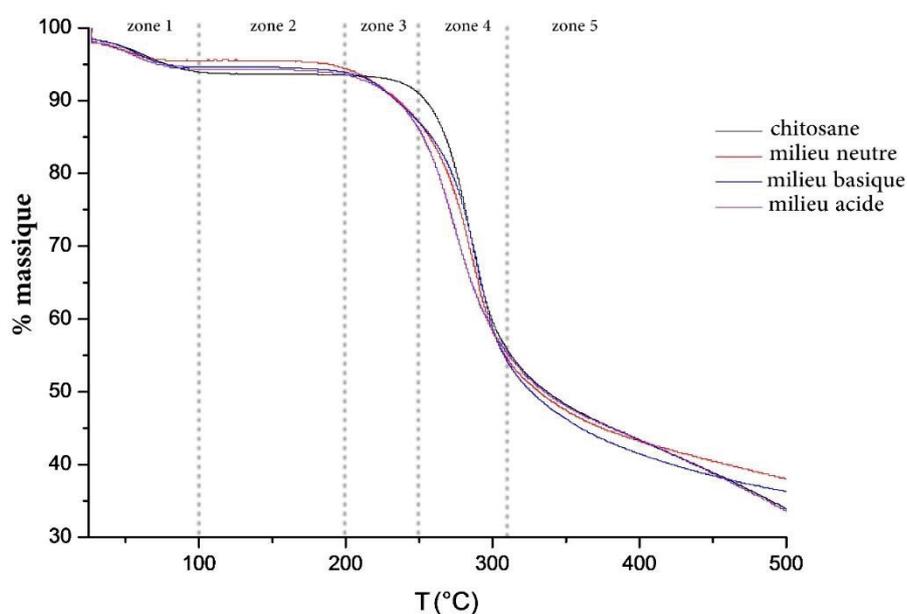


Figure 41 : Analyse thermogravimétrique des chitosane et N-alkylchitosanes.

Le calcul du pourcentage massique théorique des chaînes octadiényles des composés N-alkyl de chitosane est effectué comme décrit ci-dessous.

Selon le DS et la distribution y , x et z (Figure 38 et Tableau 36), on calcule le nombre de mole de chaque unité :

$$n_{\text{chitosane}} = n_z + (n_y + n_x) = 0.95 + 5.01 = 5.96 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{produit}} = n_z + y \times n_y + x \times n_x = 0.95 + 5.01 \times (x + y)$$

$$n_{\text{chitosane}} = n_{\text{produit}}$$

Ainsi et après la détermination de la masse molaire moyenne (M_{moy}) de l'unité monomère des produits :

$$M_{\text{moy}} = x \times M_x + y \times M_y + z \times M_z$$

avec $M_x = 161$, $M_y = 269$ et $M_z = 203 \text{ g.mol}^{-1}$.

On calcule la masse du produit obtenu (m_{produit}) :

$$m_{\text{produit}} = n_{\text{produit}} \times M_{\text{moy}}$$

Ensuite on calcule le nombre de mole (n_{octad}) et la masse des chaines octadiényles (m_{octad}) (le nombre de mole des chaines octadiényles est égal à celui des unités désactylées télomérisées $n_{\text{octad}} = n_y$) :

$$m_{\text{octad}} = n_y \times M_{\text{octad}}$$

avec $M_{\text{octad}} = 109 \text{ g.mol}^{-1}$, puis leur pourcentage massique dans le polymère ($\%m_{\text{octad}}$) :

$$\%m_{\text{octad}} = 100 \times m_{\text{octad}} \div m_{\text{produit}}$$

Les Tableaux 36 et 37 présentent les nombres de mole des unités, et les masses des chaines octadiényles avec les pourcentages massiques, respectivement.

Tableau 36 : Nombres de moles des unités déacétylées non télomérisées (x), télomérisées (y) et des unités acétylées (z).

Milieu	DS	x	n_x [mmol]	y	n_y [mmol]	z	n_z [mmol]	M_{moy}
Acide	0.12	0.7392	3.703	0.1008	0.505	0.16	1.92	178.61
Basique	0.25	0.63	3.156	0.21	1.052	0.16	1.92	190.40
Neutre	0.27	0.6132	3.072	0.2268	1.136	0.16	1.92	192.21

Tableau 37 : Masses des chaines octadiényles et pourcentages massiques.

Milieu	DS	m_{produit} [g]	m_{octad} [g]	wt% m_{octad}
Acide	0.12	1.06	0.055046	5.17
Basique	0.25	1.13	0.114679	10.11
Neutre	0.27	1.15	0.123853	10.81

V. Conclusion

La télomérisation du chitosane avec le butadiène a été effectuée avec succès en utilisant un système catalytique Pd(acac)₂/phosphines hydrosolubles (TPPTS, TPPMS) dans l'eau ou dans un solvant mixte H₂O/*i*-PrOH. Il a été ainsi possible d'obtenir de façon contrôlée des dérivés N-alkyl de chitosane avec une large gamme de degrés de substitution variant entre 0.03 et 0.6 en fonction des conditions expérimentales appliquées.

Une étude plus approfondie des propriétés physico-chimiques de ces produits est à présent envisagée afin de déterminer l'importance du degré de substitution pour des applications, comme par exemple, les émulsifiants, les surfactants, la dépollution par captage de métaux.

VI. Références

1. Rinaudo, M., Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progr. Polymer Sci.* **2006**, *31* (7), 603-632.
2. (a) Rinaudo, M., Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. *Polym. Int.* **2008**, *57* (3), 397-430; (b) Zargar, V.; Asghari, M.; Dashti, A., A Review on chitin and chitosan polymers: Structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications. *ChemBioEng Rev.* **2015**, *2* (3), 204-226.
3. Rhazi, M.; Desbrières, J.; Tolaimate, A.; Rinaudo, M.; Vottero, P.; Alagui, A.; El Meray, M., Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan.: Application to the treatment of liquid waste. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38* (8), 1523-1530.
4. Nonaka, K.-i.; Kazama, S.; Goto, A.; Fukuda, H.; Yoshioka, H.; Yoshioka, H., Spin probe study on the interaction of chitosan-derived polymer surfactants with lipid membrane. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *246* (2), 288-295.
5. Zhang, Y.; Guan, Y.; Zhou, S., Single Component chitosan hydrogel microcapsule from a layer-by-layer approach. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (4), 2365-2369.
6. Chung, T. W.; Yang, J.; Akaike, T.; Cho, K. Y.; Nah, J. W.; Kim, S. I.; Cho, C. S., Preparation of alginate/galactosylated chitosan scaffold for hepatocyte attachment. *Biomaterials* **2002**, *23* (14), 2827-2834.
7. Vasiliu, S.; Popa, M.; Rinaudo, M., Polyelectrolyte capsules made of two biocompatible natural polymers. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (5), 923-932.
8. Rusu-Balaita, L.; Desbrières, J.; Rinaudo, M., Formation of a biocompatible polyelectrolyte complex: chitosan-hyaluronan complex stability. *Polym. Bull.* **2003**, *50* (1), 91-98.
9. Strand, S. P.; Danielsen, S.; Christensen, B. E.; Vårum, K. M., Influence of chitosan structure on the formation and stability of DNA–chitosan polyelectrolyte complexes. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (6), 3357-3366.
10. Wei, Y. C.; Hudson, S. M.; Mayer, J. M.; Kaplan, D. L., The crosslinking of chitosan fibers. *J. Polym. Sci. A* **1992**, *30* (10), 2187-2193.
11. Welsh, E. R.; Price, R. R., Chitosan Cross-linking with a water-soluble, blocked diisocyanate. 2. Solvates and hydrogels. *Biomacromolecules* **2003**, *4* (5), 1357-1361.
12. Desai, K. G. H.; Park, H. J., Encapsulation of vitamin C in tripolyphosphate cross-linked chitosan microspheres by spray drying. *J. Microencapsul.* **2005**, *22* (2), 179-192.

13. Chenite, A.; Chaput, C.; Wang, D.; Combes, C.; Buschmann, M. D.; Hoemann, C. D.; Leroux, J. C.; Atkinson, B. L.; Binette, F.; Selmani, A., Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ. *Biomaterials* **2000**, *21* (21), 2155-2161.
14. X. H. Wang, F. Z. CUI., Q. L. Feng, et al, Preparation and characterization of collagen/chitosan matrices as potential biomaterials. *J. Bioact. Compat. Polym.* **2003**, *18* (6), 453.
15. Zhang, M.; Li, X. H.; Gong, Y. D.; Zhao, N. M.; Zhang, X. F., Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. *Biomaterials* **2002**, *23* (13), 2641-2648.
16. Lee, J.-Y.; Nam, S.-H.; Im, S.-Y.; Park, Y.-J.; Lee, Y.-M.; Seol, Y.-J.; Chung, C.-P.; Lee, S.-J., Enhanced bone formation by controlled growth factor delivery from chitosan-based biomaterials. *J. Control. Release* **2002**, *78* (1–3), 187-197.
17. Hsieh, C.-Y.; Tsai, S.-P.; Wang, D.-M.; Chang, Y.-N.; Hsieh, H.-J., Preparation of -PGA/chitosan composite tissue engineering matrices. *Biomaterials* **2005**, *26* (28), 5617-5623.
18. Bayramoğlu, G.; Arica, M. Y., A novel pH sensitive porous membrane carrier for various biomedical applications based on pHEMA/chitosan: preparation and its drug release characteristics. *Macromol. Symposia* **2003**, *203* (1), 213-218.
19. Li, Z.; Du, Y.; Zhang, Z.; Pang, D., Preparation and characterization of CdS quantum dots chitosan biocomposite. *React. Func. Polym.* **2003**, *55* (1), 35-43.
20. Lian, H.-T.; Liu, B.; Chen, Y.-P.; Sun, X.-Y., A urea electrochemical sensor based on molecularly imprinted chitosan film doping with CdS quantum dots. *Anal. Biochem.* **2012**, *426* (1), 40-46.
21. Dilag, J.; Kobus, H.; Ellis, A. V., Cadmium sulfide quantum dot/chitosan nanocomposites for latent fingerprint detection. *Forensic Sci. Int.* **2009**, *187* (1–3), 97-102.
22. Lejardi, A.; Hernández, R.; Criado, M.; Santos, J. I.; Etxeberria, A.; Sarasua, J. R.; Mijangos, C., Novel hydrogels of chitosan and poly(vinyl alcohol)-g-glycolic acid copolymer with enhanced rheological properties. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *103*, 267-273.
23. Mitsumata, T.; Suemitsu, Y.; Fujii, K.; Fujii, T.; Taniguchi, T.; Koyama, K., pH-response of chitosan, κ -carrageenan, carboxymethyl cellulose sodium salt complex hydrogels. *Polymer* **2003**, *44* (23), 7103-7111.
24. (a) Hall, L. D.; Yalpani, M., Formation of branched-chain, soluble polysaccharides from chitosan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, (23), 1153-1154; (b) Yalpani, M.; Hall, L. D., Some chemical and analytical aspects of polysaccharide modifications. III. Formation of branched-chain, soluble chitosan derivatives. *Macromolecules* **1984**, *17* (3), 272-281.

25. Holme, K. R.; Hall, L. D., Preparation and characterization of N-[2-(glycosyloxy)-ethyl]chitosan derivatives. *Carbohydr. Res.* **1992**, *225* (2), 291-306.
26. Remuñán-López, C.; Lorenzo-Lamosa, M. L.; Vila-Jato, J. L.; Alonso, M. J., Development of new chitosan–cellulose multicore microparticles for controlled drug delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **1998**, *45* (1), 49-56.
27. (a) Liu, Y.-L.; Su, Y.-H.; Lai, J.-Y., In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan–silica hybrid membranes with using γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent. *Polymer* **2004**, *45* (20), 6831-6837; (b) Chen, F.; Wang, Z.-C.; Lin, C.-J., Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. *Mater. Lett.* **2002**, *57* (4), 858-861.
28. (a) Rinaudo, M.; Dung, P. L.; Gey, C.; Milas, M., Substituent distribution on O, N-carboxymethylchitosans by ^1H and ^{13}C n.m.r. *Int. J. Biol. Macromolec.* **1992**, *14* (3), 122-128; (b) Dung, P. L.; Milas, M.; Rinaudo, M.; Desbrières, J., Water soluble derivatives obtained by controlled chemical modifications of chitosan. *Carbohydr. Polym.* **1994**, *24* (3), 209-214.
29. (a) Terbojevich, M.; Carraro, C.; Cosani, A.; Focher, B.; Naggi, A. M.; Torri, G., Solution studies of chitosan 6-O-sulfate. *Makromol. Chem.* **1989**, *190* (11), 2847-2855; (b) Holme, K. R.; Perlin, A. S., Chitosan N-sulfate. A water-soluble polyelectrolyte. *Carbohydr. Res.* **1997**, *302* (1), 7-12.
30. Ramos, V. M.; Rodríguez, N. M.; Díaz, M. F.; Rodríguez, M. S.; Heras, A.; Agulló, E., N-methylene phosphonic chitosan. Effect of preparation methods on its properties. *Carbohydr. Polym.* **2003**, *52* (1), 39-46.
31. Domard, A.; Rinaudo, M.; Terrassin, C., New method for the quaternization of chitosan. *Int. J. Biol. Macromolec.* **1986**, *8* (2), 105-107.
32. (a) Aiba, S.-i.; Minoura, N.; Fujiwara, Y., Graft copolymerization of amino acids onto partially deacetylated chitin. *Int. J. Biol. Macromolec.* **1985**, *7* (2), 120-121; (b) Holme, K. R.; Hall, L. D., Chitosan derivatives bearing C10-alkyl glycoside branches: a temperature-induced gelling polysaccharide. *Macromolecules* **1991**, *24* (13), 3828-3833.
33. (a) Desbrières, J.; Martinez, C.; Rinaudo, M., Hydrophobic derivatives of chitosan: Characterization and rheological behaviour. *Int. J. Biol. Macromolec.* **1996**, *19* (1), 21-28; (b) Muzzarelli, R. A. A.; Frega, N.; Miliiani, M.; Muzzarelli, C.; Cartolari, M., Interactions of chitin, chitosan, N-lauryl chitosan and N-dimethylaminopropyl chitosan with olive oil. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *43* (3), 263-268.

34. G. Babak, V.; Rinaudo, M.; Desbrieres, J.; A. Vikhoreva, G.; C. Michalski, M., The effect of alkyl chain length of a polysoap on surface activity of its complexes with cationic surfactans. *Mendeleev Commun.* **1997**, 7 (4), 149-151.
35. Desbrières, J.; Rinaudo, M.; Babak, V.; Vikhoreva, G., Surface activity of water soluble amphiphilic chitin derivatives. *Polym. Bull.* **1997**, 39 (2), 209-215.
36. Desbrières, J.; Rinaudo, M.; Chtcheglova, L., Reversible therothickening of aqueous solutions of polycations from natural origin. *Macromol. Symposia* **1997**, 113 (1), 135-149.
37. Rinaudo, M.; Auzely, R.; Vallin, C.; Mullagaliev, I., Specific interactions in modified chitosan systems. *Biomacromolecules* **2005**, 6 (5), 2396-2407.
38. Mesnager, J.; Quettier, C.; Lambin, A.; Rataboul, F.; Pinel, C., Telomerization of butadiene with starch under mild conditions. *ChemSusChem* **2009**, 2 (12), 1125-1129.
39. Mesnager, J.; Lambin, A.; Quettier, C.; Rataboul, F.; Pinel, C., Efficient telomerization of butadiene with starch in water: The role of the surfactant. *Top. Catal.* **2010**, 53 (15), 1282-1284.
40. Mesnager, J.; Quettier, C.; Lambin, A.; Rataboul, F.; Perrard, A.; Pinel, C., Telomerization of butadiene with starch in water: role of the surfactants. *Green Chem.* **2010**, 12 (3), 475-482.
41. Singh, V.; Kumari, P.; Pandey, S.; Narayan, T., Removal of chromium (VI) using poly(methylacrylate) functionalized guar gum. *Bioresource Technol.* **2009**, 100 (6), 1977-1982.
42. Mesnager, J., Developpement d'amidon hydrophobe par télomérisation de butadiène en milieu aqueux - Etudes et applications catalytiques des complexes de palladium. Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, **2008**.

Chapitre 4

Fonctionnalisation de la gomme de guar par télomérisation avec le butadiène

I. Introduction

La biomasse lignocellulosique est constituée de trois composés principaux : la cellulose (35-45%), les hémicelluloses (25-35%) et la lignine (20-30%). Ces trois polymères constituent la paroi cellulaire secondaire de la cellule végétale, ils sont associés entre eux par des liaisons hydrogène et covalentes¹.

Les hémicelluloses, la deuxième source la plus abondante de polysaccharides après la cellulose, sont éliminées lors des procédés papetiers. Elles sont donc peu valorisées chimiquement par rapport à d'autres polysaccharides (cellulose, amidon...). Cependant elles possèdent de nombreuses caractéristiques qui peuvent en faire de bons candidats pour de nouveaux produits bio-sourcés.

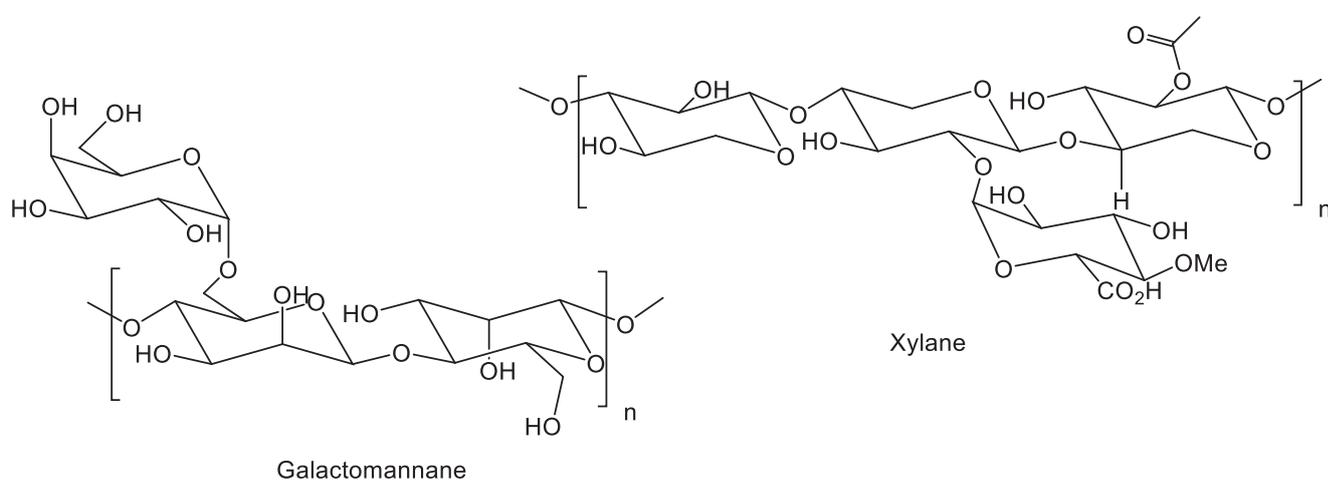


Figure 42 : Exemples d'hémicelluloses : galactomannane et xylane.

Les hémicelluloses présentent une grande diversité structurale selon la nature de l'espèce végétale dont elles sont issues (Tableau 38). Elles sont formées par l'association de différents types des monosaccharides¹⁻² tels que le xylose, glucose, galactose, arabinose et mannose, et divers acides organiques. Selon la composition de la chaîne du polysaccharide, les hémicelluloses sont divisées en quatre familles principales³ : xylanes, mannanes (galactomannanes et glucomannanes), β -glucanes et xyloglucanes. Ces différents types d'hémicellulose sont obtenus après séparation de la cellulose et de la lignine par différentes méthodes : extraction en milieu alcalin⁴ (en présence ou non d'ultrasons⁵), méthode Organosolv.⁶, explosion à la vapeur⁷, extraction double-vis⁸, l'extraction en milieu alcalin est la méthode la plus utilisée car elle permet la préservation de la structure polymérique des hémicelluloses.

De nombreuses modifications chimiques, en plus des traitements physiques, sont appliquées aux hémicelluloses pour obtenir des nouveaux produits possédant différentes propriétés en

modérant le caractère hydrophobe ou hydrophile, la solubilité⁹ dans l'eau et la viscosité¹⁰. Les modifications chimiques des hémicelluloses concernent des réactions d'estérification¹¹ (carboxyméthylation¹², carboxyéthylation¹³, succinylation¹⁴, lauroylation^{15,16}), étherification¹⁷, sulfonation^{9,18}, phosphatation¹⁹, fluorination²⁰, oxydation²¹, cationisation²², hydrolyse²³, copolymérisation²⁴ et réticulation²⁵. Le traitement physique des hémicelluloses est effectué par émulsification²⁶ des arabinoxylanes pour obtenir des films possédant un caractère hydrophobe. Ces hémicelluloses modifiées sont utilisées dans différentes applications industrielles : agents de texture²⁷, additifs alimentaires²⁸, émulsifiants et surfactants²⁹, hydrogels^{4b, 30}, films et revêtements^{11b}, explosifs²⁷, fabrication des papiers²⁷, cosmétiques³, industrie pharmaceutique³⁰⁻³¹, production d'éthanol^{32,33}, de monosaccharides^{23a,34} (xylose, glucose, galactose...) et de xylitol³⁵ (Tableau 38).

Tableau 38 : Les modifications et les applications des différents types d'hémicelluloses.

Hémicellulose	Espèce végétale	Modification	Application
Xylane	Mais, riz, blé, sons	Estérification, sulfonation, copolymérisation, réticulation, cationisation	Cosmétique, hydrogels, films et revêtements, médicaments, production du furfural, industrie papetière
Mannanes (galacto et glucomannanes)	Gomme de caroube, Gomme arabique, Gomme de guar, Gommede tara, Epicéa, Konjac, Noix de coco	Estérification, étherification, sulfonation, copolymérisation, cationisation	Additif alimentaire, agent de texture, émulsifiants, tensioactifs, stabilisants, cosmétique, médicaments, encapsulation, industrie papetière
Xyloglucane	Blé, grain de nasturtium, grain de tamarin		Encapsulation hydrogel
β-glucane	Riz, céréales	Sulfonation	Médicament

Dans notre étude, tout comme pour le chitosane, nous avons effectué la modification des hémicelluloses par un procédé catalytique de télomérisation, en faisant réagir une gomme de guar (galactomannanes) avec le butadiène dans le but de produire des dérivés alkyléthers d'hémicellulose. Ce travail se rapproche de celui effectué précédemment dans l'équipe à IRCELYON sur la télomérisation des disaccharides (saccharose³⁶) et polysaccharides naturels (amidon³⁷). L'intérêt est d'obtenir des nouveaux produits à partir d'une ressource non alimentaire. Le choix de la gomme de guar a été effectué en raison de sa plus large disponibilité sur le marché par rapport aux hémicelluloses issues du bois.

La gomme de guar est un polysaccharide naturel obtenu sous la forme d'une poudre par extraction à partir des endospermes des grains d'une légumineuse : *Cyamopsis tetragonolobus* ou *guar*. Cette espèce végétale est cultivée en Inde, au Pakistan, au Soudan et aux Etats-Unis³⁸. L'Inde fournit 80% de la production mondiale²⁷ avec 3388.4 kilotonnes en 2013-2014 à partir desquels sont obtenues 650 kilotonnes de gomme³⁹. Ce bio-polymère est un galactomannane formé de deux monosaccharides pyranosides, D-mannose et D-galactose (Figure 43). Les unités D-mannose constituent la chaîne linéaire du polymère liées par des liaisons glycosidiques (1→4) avec des unités D-galactose connectées aux unités D-mannose par des liaisons (1→6). Le rapport mannose/galactose varie de 1.6 à 1.8⁴⁰ et il est approximativement donné à 2 dans certaines études⁴¹. La masse molaire moyenne de la gomme de guar varie entre 10^6 et 2×10^6 g.mol⁻¹ ce qui en fait des polysaccharides naturels de haut poids moléculaire⁴². La masse molaire moyenne de l'équivalent monomère glucosidique de la gomme de guar est de 162 g.mol⁻¹. Elle est déterminée à partir du rapport des sommes des masses molaires des unités glucosidiques et le nombre d'unités glucosidiques.

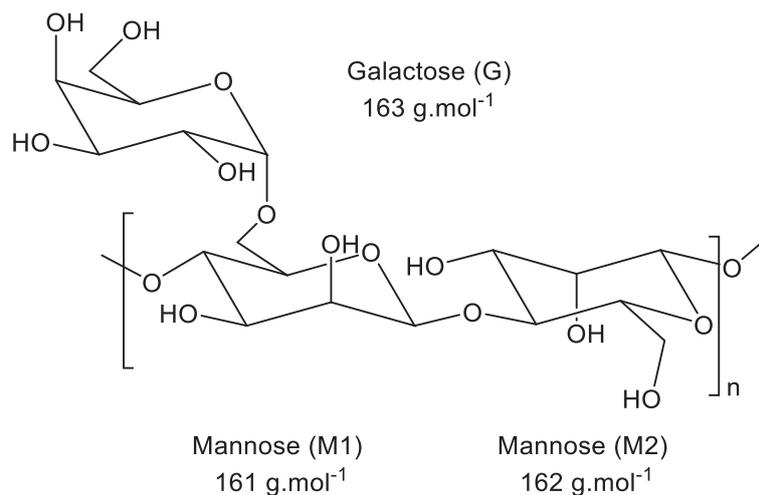


Figure 43 : Equivalent monomère glucosidique de la gomme de guar.

La gomme de guar est un polymère neutre, stable dans un large intervalle de pH entre 4 et 10.³⁹ Elle est insoluble dans les solvants organiques à l'exception du formamide. Le meilleur solvant de ce bio-polymère est l'eau mais malgré son caractère hydrophile il ne présente pas de caractère hygroscopique. La viscosité de la solution résultante après solubilisation de la gomme de guar dans l'eau augmente avec sa quantité dans le milieu et diminue avec l'augmentation du taux du cisaillement du polysaccharide.⁴³ Contrairement aux autres polysaccharides, l'augmentation de la température provoque une diminution de la viscosité⁴⁴. Une très faible quantité (1%) de ce galactomannane peut engendrer une viscosité très élevée d'environ 10000 cP⁴⁵. Les unités ramifiées de galactose créent des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau

ce qui étale le polymère dans le solvant et augmente ainsi la viscosité du milieu. La viscosité maximale est atteinte dans l'eau froide ou dans des solutions ayant un pH entre 6 et 9. Le grand nombre de fonctions hydroxyles au sein de la gomme de guar permet la formation de liaisons hydrogène avec les surfaces, organiques ou minérales, hydratées en agissant comme dispersant des systèmes organiques ou comme un coagulant des systèmes inorganiques³⁹.

La gomme de guar est soumise à des modifications chimiques qui permettent son utilisation dans différentes applications industrielles, fracturation hydraulique²⁷, fluide de forage²⁷, explosifs²⁷, industrie alimentaire^{28a, 28c, 46}, textile²⁷, agriculture⁴⁷, industrie papetière²⁷, médicaments^{31e, 48}, cosmétiques, fibres alimentaires⁴⁹, extraction des métaux lourds⁵⁰, décoloration⁵¹. Ces modifications chimiques sont des réactions d'éthérification, estérification, sulfatation, copolymérisation⁵² et réticulation qui permet la modification des propriétés du polysaccharide (solubilité, viscosité, hydrophilie hydrophobie...). L'éthérification, l'estérification et la sulfonation (Tableau 39) qui permettent le greffage des chaînes alkyles fonctionnalisées ou non (carboxyles, sulfates, amines..) sur les fonctions hydroxyles du polymère augmentent la solubilité, le temps de la solubilisation et la clarté du polymère comme dans le cas des dérivés hydroxypropyles ou carboxyméthyles utilisés dans la fracturation hydraulique²⁷ et dans les médicaments⁵³.

Tableau 39 : Dérivés de la gomme de guar préparés par réactions d'éthérification, d'estérification et de sulfatation.

Modification	Dérivé de la gomme de guar
Ethérification	Gomme de guar méthylée ^{17b} , hydroxyméthyl gomme de guar ⁵⁴ , hydroxypropyl gomme de guar ⁵⁵ , chlorure d'hydroxypropyl triméthylammonium gomme de guar ⁴³
Estérification	Carboxyméthyl gomme de guar ⁵⁶ , acryloyloxy gomme de guar ⁵⁷ , esters de la gomme de guar ⁵⁸ , <i>o</i> -carboxyméthyl- <i>o</i> -2-hydroxy-3-(triméthylammonia) gomme de guar ⁴³
Sulfatation	Gomme de guar sulfatée ⁵⁹

La copolymérisation de la gomme de guar a été effectuée avec différents bio-polymères naturels tels que le chitosane, la méthylcellulose, l'alginate de sodium⁶⁰ pour des applications dans le domaine pharmaceutique, ou avec des polymères synthétiques tels que le polystyrène (utilisation dans la fracturation hydraulique), le polyacrylamide^{61,31d} (médicaments).

La réticulation est la liaison des chaînes de la gomme de guar hydrophile entre elles via un agent de réticulation qui contient deux sites réactifs qui permettent la formation de liaisons intermoléculaires avec les hydroxyles du polymère, formant un réseau tridimensionnel et ainsi donner un nouveau matériau qui peut être utilisé dans l'agriculture⁶², l'extraction des métaux lourds⁶³, la formation des tissus⁶⁴, les médicaments^{53,60}. Plusieurs agents de réticulation sont

utilisés tels que l'acrylamide, l'acide acrylique, le méthylène-bis-acrylamide, l'éthylène-glycol-di(méthyl)acrylate, le divinyl-benzène.

La plupart des modifications chimiques citées ici sont réalisées par des réactions de chimie organique classique, dont peu font appel aux principes de la chimie verte. Par exemple la préparation des alkyles de gomme de guar a été effectuée par des réactions de méthylation^{17b} dans le DMSO en utilisant l'iodure de méthyle.

Il n'a pas été rapporté, à notre connaissance, d'alkylation de gomme de guar effectuée par un procédé catalytique. C'est pour cela que nous nous sommes intéressés à sa fonctionnalisation par la réaction de télomérisation avec le butadiène (Schéma 20). Dans ce travail, comme dans le cas du chitosane, nous avons effectué la transformation de la gomme de guar en présence d'un système catalytique à base de palladium et de phosphines hydrosolubles (TPPTS) en milieu aqueux. Cette réaction ouvre la porte à une large gamme de modification pour l'obtention de nouveaux matériaux.

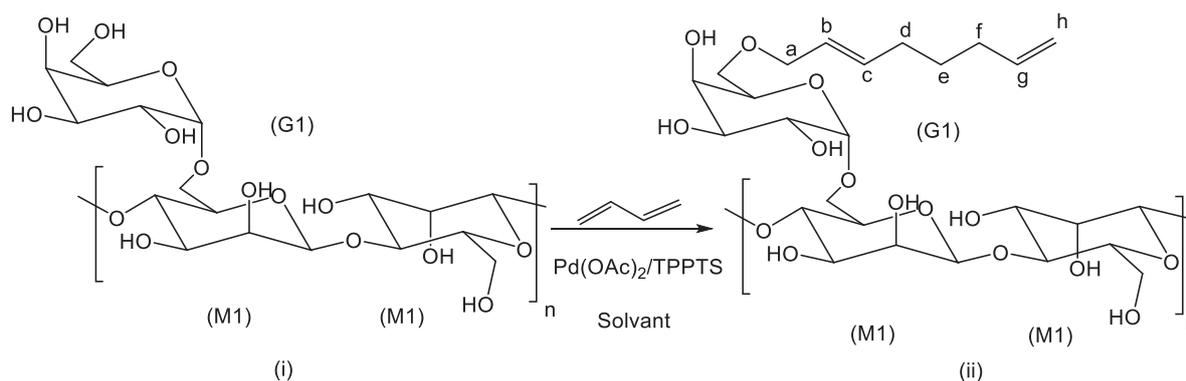


Schéma 20 : Télomérisation de la gomme de guar avec le butadiène.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons premièrement décrire les techniques qui nous ont permis de mesurer l'avancement de la réaction, *i.e.* la formation des télomères de gomme de guar. Ensuite seront décrits les résultats obtenus en fonction des différentes conditions réactionnelles appliquées.

II. Caractérisation des produits de réaction

a) Résonance magnétique nucléaire et détermination du degré de substitution

Comme dans le cas du chitosane, la méthode la plus adaptée pour la caractérisation des réactifs et produits est la RMN ¹H. Cette méthode permet la détermination du degré de substitution par analyse des protons de la chaîne alkyle greffée et des protons des unités du polysaccharide.

Ici aussi pour obtenir des solutions analysables en RMN liquide, les produits ont été dissous dans un mélange D₂O/DMSO-d⁶ en présence de DCl (65 mg de solide, 0.4 mL de DMSO-d⁶, 0.4 mL de D₂O et 0.05 mL de DCl).

La Figure 44 montre le spectre obtenu pour la gomme de guar commerciale. Les signaux des protons des cycles mannose et galactose se situent entre 3.7 et 4.5 ppm. Les pics des protons anomériques des deux chaînes α et β sont à 4.9 et 4.4 ppm respectivement pour le mannose et à 5.1 et 4.3 ppm respectivement pour le galactose. Le rapport des unités mannose par rapport aux unités galactoses est égal à 1.5, avec une distribution des unités mannoses (M_{α}/M_{β} de 65/35) et une distribution des unités galactoses (G_{β}/G_{α} de 29/71) entre les chaînes α et β du polysaccharide²².

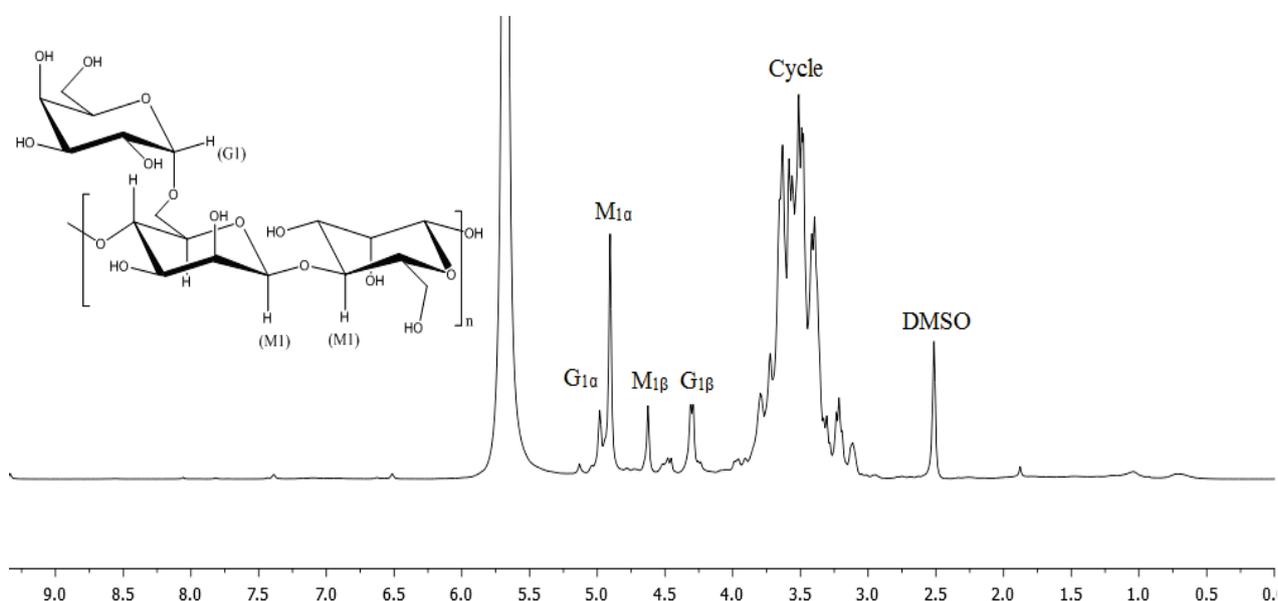


Figure 44 : Spectre RMN ¹H (DMSO/D₂O/DCl) de la gomme de guar.

Un exemple de spectre de guar modifiée par télomérisation est présenté sur la Figure 45. Les signaux correspondants à la chaîne octadiényle greffée sont les protons CH des doubles liaisons (b), (g) et (c) entre 7.6 et 8 ppm³⁷, les protons du CH₂ terminal de la chaîne carbonée à 7.5 ppm, les protons (a) du CH₂ adjacent à l'oxygène substitué à 4.7 ppm, les autres protons CH₂ de la chaîne (d), (e) et (f) entre 0.8 et 1.25 ppm. Les protons des sucres donnent des signaux entre 2.9 et 4.2 ppm, les protons anomériques du mannose sont à M_{1α}, M_{1β} à 4.6 et 4.8 ppm respectivement, les protons anomériques du galactose G_{1β}, G_{1α} sortent à 4.25 et 4.9 ppm respectivement.

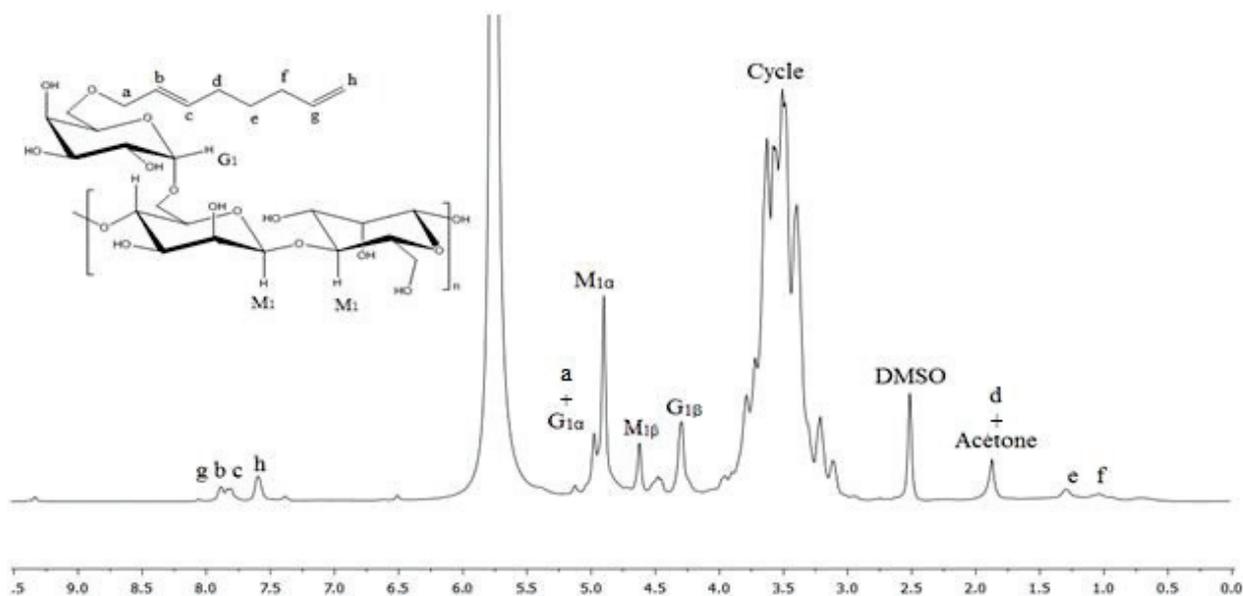


Figure 45 : Spectre RMN ^1H ($\text{DMSO}/\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$) de la gomme de guar modifiée.

Le DS détermine le nombre moyen des fonctions hydroxyles du polymère substituées par des chaînes octadiényles. Ici aussi il existe un DS maximal théorique et un DS maximal (voir chapitre précédent) expérimental.

Étant donné que la gomme de guar contient un nombre moyen de trois hydroxyles/équivalent monomère glucosidique, la valeur du DS_{maxT} est de 3. Comme dans le cas du chitosane nous nous référons ici au DS maximal expérimental (DS_{maxE}).

Dans le cas présent, le DS est calculé par RMN du proton par le rapport des intégrales du CH_2 terminal (protons (h) à 7.6 ppm, Figure 45) de la chaîne octadiényle greffée et du proton anomérique du l'unité mannose du monomère de la gomme de guar ($\text{M}_{1\beta}$ à 4.6 ppm, Figure 45) :

$$\text{DS} = \frac{1}{2} I(\text{H}_e) \div \left[\frac{1}{2} I(\text{H}_e) + I(\text{H}_{\text{M}_{1\beta}}) \right]$$

La détermination du DS permet celle de la conversion en butadiène (en considérant que celui-ci ne réagit que par télomérisation), et du TON de la réaction.

b) Calcul de la conversion du butadiène, TON et TOF

La quantité de butadiène (n_0) est la quantité minimale à introduire pour télomériser les trois fonctions hydroxyles présentes par monomère de la gomme de guar. Cette quantité est déterminée en se basant sur nombre moyen des fonctions hydroxyles des unités glucosidiques qui forment le monomère de la gomme de guar, à savoir 3 OH/monomère.

En connaissant la quantité de matière de la gomme de guar, on obtient le nombre de mole (n_{OH}) des trois hydroxyles à télomériser par monomère de sucre, afin de déterminer la quantité de butadiène (n_0) :

$$n_0 = 2 \times n_{OH}$$

La conversion du butadiène est égale au rapport de la quantité du butadiène ayant réagi ($n_{butreagi}$) et la quantité du butadiène introduite (n_i) :

$$\text{conv.} = 100 \times n_{butreagi} \div n_i$$

avec :

$$n_{butreagi} = 2 \times n_{OHs}$$

et n_{OHs} le nombre de moles de protons substitués de l'amine du monomère glucosamine :

$$n_{OHs} = DS \times n_{OHi} = DS \times 3 \times n_{guar}$$

Le TON de la réaction est calculé à partir du rapport de la quantité de butadiène ayant réagi et de la charge en palladium introduite. Le TOF est le rapport entre le TON et le temps t (en h) de la réaction.

Comme dans le cas du chitosane nous considérons que tout le butadiène a réagi par télomérisation. En effet, nous estimons que l'hydrotélomérisation est négligeable dans nos conditions. Par ailleurs nous n'avons pas observé de produits de dimérisation ou trimérisation du butadiène.

III. Influence des paramètres de réaction

La télomérisation du butadiène avec la gomme de guar a été effectuée en réacteur fermé avec une agitation mécanique de 1800 rpm. L'influence de plusieurs paramètres réactionnels a été étudiée : la quantité de gomme de guar, la quantité de butadiène, la quantité de base, la nature du solvant, la quantité et composition du catalyseur, le temps et la température de réaction.

Nous avons pris comme point de départ pour cette étude les conditions expérimentales suivantes. Une masse de 2 g de gomme de guar avec 0.77 équivalent de butadiène (2.5 mL) par groupe hydroxyle. $Pd(OAc)_2$ a été utilisé comme précurseur de palladium et la TPPTS comme ligand avec un rapport ligand/palladium de 3 à une concentration catalytique de 0.5 mol% de palladium par rapport à la gomme de guar. Un solvant mixte $H_2O/i\text{-PrOH}$, en présence d'une quantité de base de 0.25 wt% par rapport à la gomme de guar, complètent le milieu réactionnel. La réaction a été effectuée durant 20 h à 40 °C.

Dans ces conditions, le DS_{maxE} est de 0.39.

Nous notons d'ores et déjà qu'en fin de réaction, le produit est obtenu se présente sous la forme d'un gel. La formation du gel est certainement due au gonflement du polysaccharide par pénétration des molécules d'eau (solvant) entre les chaînes du polymère après la substitution des hydroxyles périphériques par les chaînes octadiényles hydrophobes en formant des micelles. Le gel est ensuite lavé à l'acétone afin d'éliminer l'eau pour former après séchage (100 °C) un solide blanc.

a) Influence du solvant

La gomme de guar est insoluble dans les solvants organiques et est partiellement soluble dans l'eau (formant une solution visqueuse) au contraire du butadiène qui est soluble dans les solvants organiques et qui possède une faible solubilité dans l'eau. Pour cette raison, nous avons initialement effectué la réaction dans un solvant H₂O/*i*-PrOH à différentes proportions. Les résultats sont présentés dans le Tableau 40.

Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, le DS le plus élevé est obtenu dans l'eau seule (Entrée 1). Avec un DS de 0.3, la valeur du DS_{maxE} est quasiment atteinte. Ceci semble difficile à rationaliser. Notons cependant que l'efficacité diminue fortement avec l'ajout d'isopropanol.

Tableau 40 : Influence du rapport eau/ isopropanol sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	H ₂ O/ <i>i</i> -PrOH	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	60/0	0.30	76	366	18
2	50/10	0.14	35	169	9
3	40/20	0.09	22	106	5

Gomme de guar 2 g, butadiène 2.5 mL (0.78 équiv./OH), NaOH 25 mg (1.25 %g/guar, 1.69 mol%/OH), Pd(acac)₂ 13.5 mg (0.21 mol%/butadiène, 0.5 mol%/guar), TPPTS 104.5 mg (3 équiv./Pd), solvant 60 mL, 40 °C, 20 h.

Ceci peut être dû à la désactivation du palladium par l'isopropanol en raison de son pouvoir réducteur, comme nous l'avons observé lors de la télomérisation de l'éthanolamine. En effet nous avons observé la précipitation de palladium noir avec l'augmentation de la quantité d'isopropanol.

b) Influence de la concentration en catalyseur

Plusieurs charges catalytiques de palladium dans le milieu réactionnel ont été utilisées, comprises entre 0.125 et 1 mol% par rapport à la quantité de guar (entre 0.05 et 0.43 mol% par rapport au butadiène). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Influence de la concentration catalytique sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	Pd [mol%/guar]	Pd [mol%/but.]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	0.125	0.05	0.12	30	616	31
2	0.25	0.1	0.17	43	436	22
3	0.5	0.21	0.30	76	366	18
4	0.75	0.31	0.29	74	240	12
5	1	0.43	0.2	51	119	6

Gomme de guar 2 g, butadiène 2.5 mL (0.78 équiv./OH), NaOH 25 mg (1.25 wt%/guar, 1.69 mol%/OH), Pd(OAc)₂, TPPTS (3 équiv./Pd), eau 60 mL, 40 °C, 20 h.

Avec 0.125 mol% de palladium un DS de 0.12 est obtenu avec une faible conversion de butadiène. L'augmentation de la concentration du palladium dans le milieu favorise la télomérisation mais pas dans des proportions linéaires et même en augmentant significativement la quantité de palladium, il n'a pas été possible d'atteindre le DS_{maxE}. A contrario, une quantité de 1 mol% aboutit à une diminution du DS. La forte concentration du palladium provoque vraisemblablement sa désactivation partielle par formation de palladium noir limitant alors l'efficacité de la réaction.

Pour la suite de notre étude nous avons donc travaillé avec 0.5 mol% de palladium.

c) Influence du rapport ligand/palladium

Le rapport ligand/palladium influence la réaction. Le Tableau 42 montre que le degré de substitution et l'activité catalytique varient avec la quantité de ligand (TPPTS) par métal. Notons d'abord que la réaction ne se réalise pas en absence de ligand (Entrée 1). Ensuite la variation du rapport TPPTS/Pd permet l'obtention de la gomme de guar modifiée à différents degrés de substitution.

La réaction n'est réellement effective que lorsque deux ligands phosphines sont présents, comme c'est classiquement le cas des réactions pallado-catalysées. Cela est dû à une meilleure stabilité du système catalytique.

Tableau 42 : Influence du rapport ligand/palladium sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	TPPTS/Pd	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	0	-	-	-	-
2	1	0.015	4	19	1
3	2	0.27	69	332	17
4	3	0.30	77	369	19
5	5	0.07	18	86	4

Gomme de guar 2 g, butadiène 2.5 mL (0.78 équiv./OH), NaOH 25 mg (1.25 wt%/guar, 1.69 mol%/OH), Pd(OAc)₂ 13.5 mg (0.21 mol%/butadiène, 0.5 mol%/guar), TPPTS, eau 60 mL, 40 °C, 20 h.

Un large excès de ligand avec un rapport TPPTS/Pd de 5 entraîne une forte diminution de l'activité catalytique avec un DS de 0.07. Ici c'est l'encombrement stérique qui prime et limite la coordination du butadiène au palladium, se reflétant par une diminution du DS et de la conversion du butadiène.

Un rapport de deux phosphines par palladium (TPPTS/Pd de 2) semble suffisant pour atteindre le meilleur DS dans nos conditions et sera donc utilisé pour la suite de notre étude.

d) Influence du temps de réaction

L'évolution de la substitution de la gomme de guar a été étudiée en variant le temps de réaction entre 3 et 20 h. Les résultats précédents ont montré qu'après 20 h de réaction, un DS de l'ordre de 0.3 est obtenu. Nous observons ici que ce temps peut être significativement réduit à 3 heures sans altérer fortement le DS obtenu. Néanmoins, un temps réactionnel de 6 h est nécessaire pour atteindre le maximum de substitution.

Tableau 43 : Influence du temps de la réaction sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	Temps [h]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	3	0.16	41	197	66
2	4.5	0.23	59	238	53
3	6	0.30	77	369	62
4	9	0.30	77	369	41
5	15	0.30	77	369	25
6	20	0.30	77	369	19

Gomme de guar 2 g, butadiène 2.5 mL (0.78 équiv./OH), NaOH 25 mg (1.25 wt%/guar, 1.69 mol%/OH), Pd(OAc)₂ 13.5 mg (0.21 mol%/butadiène, 0.5 mol%/guar), TPPTS 104.5 mg (3 équiv./Pd), eau 60 mL, 40 °C.

La stabilité du DS au-delà de 6 h peut avoir plusieurs origines. Il est possible qu'après 6 h de réaction, une désactivation du système catalytique soit responsable du pallier observé. Cette hypothèse est privilégiée par l'observation d'un précipité de palladium noir dans le produit dès 6 h de chauffage.

Pour la suite de notre étude, le temps de la réaction utilisé sera de 6 h.

e) Influence du précurseur de palladium

Afin de trouver le système catalytique le plus actif pour la télomérisation du butadiène avec la gomme de guar, plusieurs précurseurs métalliques de palladium ont été utilisés : Pd(OAc)₂, [Pd(allyl)Cl]₂ et Pd(acac)₂ en utilisant dans tous les cas la TPPTS comme ligand.

Tableau 44 : Influence du précurseur métallique sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	[Pd]	Pd [mol%/but.]	Pd [mol%/guar]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	Pd(OAc) ₂	0.21	0.5	0.25	64	308	51
2	Pd(acac) ₂	0.21	0.5	0.024	6	30	5
3	[Pd(allyl)Cl] ₂	0.21	0.5	0.09	23	110	18
4 ^a	Pd(OAc) ₂	0.21	0.5	0.1	25	123	21
5 ^a	Pd(OAc) ₂	0.43	1	0.27	69	162	27
6 ^a	Pd(OAc) ₂	0.86	2	0.13	33	39	7

Gomme de guar 2 g, butadiène 2.5 mL (0.78 équiv./OH), NaOH 25 mg (1.25 wt%/guar, 1.69 mol%/OH), [Pd] (0.21 mol%/butadiène, 0.5 mol%/guar), TPPTS 69.9 mg (2 équiv./Pd), eau 60 mL, 40 °C, 6 h, ^a réaction sans NaOH.

Le catalyseur préparé à partir de Pd(OAc)₂ s'est révélé être le plus actif (Tableau 44) alors que les autres systèmes ont donné des résultats décevants. Cette différence d'activité peut être due aux propriétés de chélation des ligands au centre métallique, avec une élimination de l'ion acétate plus facile, ce qui favorise la formation de Pd(0).

Ce qui est étonnant, c'est que Pd(OAc)₂ soit plus actif que [Pd(allyl)Cl]₂, tandis que ces deux catalyseurs ont présenté une activité similaire pour la télomérisation de l'amidon avec le butadiène⁶⁵. Ainsi nous pouvons proposer que l'ion acétate joue le rôle de base, malgré la présence de NaOH. Pour valider cette hypothèse, nous avons effectué la réaction en absence de NaOH avec différentes quantités de Pd(OAc)₂. Effectivement la réaction a bien lieu en absence de NaOH ce qui semble corrélérer notre hypothèse. De plus une variation du DS est observée en fonction de la concentration en Pd(OAc)₂ utilisée. Toutefois, cette augmentation du DS avec l'augmentation de la charge en Pd(OAc)₂ reste limitée. Au-delà d'une certaine charge, d'autres phénomènes entrent en jeu, en particulier de désactivation des espèces actives de palladium, limitant ainsi l'avancement de la réaction.

f) Influence de la température

La télomérisation de l'amidon³⁷ avait été effectuée à une température de 40 °C, en phase solide, pour éviter la gélification du polysaccharide (T >40 °C). Dans le cas présent la gomme de guar est télomérisée sous la forme de gel, après sa solubilisation dans le milieu réactionnel, ce qui peut affecter la réaction en limitant le transfert de matière dans le milieu.

Nous avons fait varier la température de la réaction entre 30 °C et 90 °C (Tableau 45).

Il s'avère que la température initiale choisie pour débiter cette étude (40 °C) et celle optimale pour la transformation visée. Au-delà, nous observons une augmentation de formation de palladium noir. Ceci induit par ailleurs un changement de couleur des produits obtenus. Alors

que la couleur du matériau final est usuellement blanche, celle-ci devient jaune avec des traces noires à partir de 90 °C.

En deçà de 40 °C, le DS chute, en raison d'une vitesse de réaction inférieure.

Tableau 45 : Influence de la température sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	T [°C]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	30	0.15	38	184	31
2	40	0.25	64	308	51
3	60	0.19	49	234	39
4	90	0.1	25	123	21

Gomme de guar 2 g, butadiène 2.5 mL (0.78 équiv./OH), NaOH 25 mg (1.25 wt%/guar, 1.69 mol%/OH), Pd(OAc)₂ 13.5 mg (0.21 mol%/butadiène, 0.5 mol%/guar), TPPTS 69.9 mg (2 équiv./Pd), eau 60 mL, 6 h.

g) Influence de la quantité de butadiène

La quantité de butadiène introduite dans le milieu a été variée de 1.5 à 10.5 mL, correspondant à des rapports molaires butadiène/hydroxyle compris entre 0.47 et 2.64. La concentration du système catalytique a été gardée constante.

Le Tableau 46 ne montre pas d'augmentation de DS avec l'augmentation de la quantité de butadiène. Cela paraît cohérent à la vue des résultats précédents qui ont montré que même en sous-stœchiométrie (*i.e.* 0.78 équiv. de butadiène/OH), le butadiène n'a jamais pu être totalement converti envers la formation de chaînes octadiényles. Dans aucun des cas, le DS_{maxE} n'a été atteint.

Tableau 46 : Influence de la quantité du butadiène sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	Butadiène	Pd [mol%/but.]	DS _{maxE}	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	0.5	0.35	0.23	0.16	68	196	33
2	0.8	0.21	0.39	0.25	64	306	51
3	1.5	0.1	0.78	0.21	27	271	45
4	2.0	0.08	1.01	0.18	17	224	37
5	2.5	0.07	1.24	0.16	12	184	31
6	3.3	0.05	1.63	0.14	9	172	29

Gomme de guar 2 g, butadiène équiv./OH, NaOH 25 mg (1.25 wt%/guar, 1.69 mol%/OH), Pd(OAc)₂ 13.5 mg (0.5 mol%/guar), TPPTS 69.9 mg (2 équiv./Pd), eau 60 mL, 40 °C, 6 h.

A contrario, une augmentation au-delà de 1.5 équiv. de butadiène/OH entraîne une diminution du DS. Cette diminution semble être le résultat de la formation d'une phase organique importante de butadiène liquide condensée au sein du réacteur qui peut perturber les transferts de matière. Afin de valider cette hypothèse, le volume du butadiène liquide (phase organique)

a été calculé de la même manière que pour le cas du chitosane. Les résultats sont présentés dans le Tableau 47.

Au-delà de -6°C , le butadiène est gazeux. Cela produit une pression de vapeur égale à 3.1 bars à l'intérieur du réacteur quel que soit le volume initial (V_0) introduit. Ceci implique la formation d'une fraction liquide de butadiène par condensation dont le volume augmente avec l'augmentation de la quantité du butadiène introduite. La formation de cette phase organique liquide aboutit à la formation d'un système biphasique eau-butadiène limitant le transfert de matière entre les deux phases, et donc la disponibilité du butadiène dans le milieu aqueux où se trouve le système catalytique et le substrat à transformer, affectant la réaction de télomérisation.

Tableau 47 : Volume du butadiène liquide présent dans le réacteur.

Entrée	Butadiène [équiv./OH]	V_0 [mL]	P_{but} [atm]	V_g [mL]	V_{liq} [mL]
1	0.47	1.5	3.1	0.53	0.97
2	0.78	2.5	3.1	0.53	1.97
3	1.55	5	3.1	0.53	4.47
4	2.02	6.5	3.1	0.53	5.97
5	2.49	8	3.1	0.53	7.47
6	3.26	10.5	3.1	0.53	9.97

L'utilisation d'un surfactant (CTAB) a été envisagée afin de favoriser le transfert de butadiène vers la phase aqueuse. Ceci s'est montré fructueux : avec 2.6 équiv. de butadiène une forte augmentation de DS a été observée jusqu'à 0.31 (Entrée 2, tableau 48). Par contre avec 0.78 équiv. de butadiène, la présence de CTAB aboutit à une moindre efficacité du système catalytique (DS de 0.1, TOF de 20 h^{-1} , Entrée 4) probablement en diminuant la disponibilité soit du butadiène, soit du centre métallique actif par « encapsulation ».

Tableau 48 : Influence de l'utilisation de CTAB sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	Butadiène [équiv./OH]	Pd [mol%/but.]	DS_{maxE}	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h^{-1}]
1	0.8	0.21	0.39	0.25	64	306	51
2 ^a	0.8	0.21	0.39	0.1	25	122	20
3	2.5	0.07	1.24	0.16	12	184	31
4 ^a	2.6	0.06	1.32	0.31	23	392	65

Gomme de guar 2 g, NaOH 25 mg (1.25 wt%/guar, 1.69 mol%/OH), Pd(OAc)₂ 13.5 mg (0.5 mol%/guar), TPPTS 69.9 mg (2 équiv./Pd), eau 60 mL, 40°C , 6 h, ^a CTAB 33.3 mg.

La présence de l'agent de transfert de phase CTAB peut donc avoir dans certains cas un effet favorable, mais ne permet pas de se rapprocher du DS_{maxE} . En effet quelles que soient les

conditions, une grande quantité de butadiène ne réagit pas limitant le DS obtenu. Par conséquent, à ce stade de nos expérimentations, il a été choisi de travailler avec une quantité limitée de butadiène et en absence de surfactant.

h) Influence de la quantité de la gomme de guar

La charge en gomme de guar a été variée de 8.33 g.L⁻¹ à 41.67 g.L⁻¹. Quelle que soit la charge, le DS est globalement maintenu, bien que diminuant légèrement au-delà de 33.3 g.L⁻¹ (Tableau 49).

En effet l'augmentation de la quantité de la gomme de guar entraîne une augmentation du nombre des groupements hydroxyles successibles de participer à la réaction du télomérisation. Il semble donc que l'augmentation de la quantité de la gomme de guar ne limite pas l'activité apparente du système catalytique. La stagnation du DS observée provient simplement de la limitation de la quantité de butadiène qui est restée constante lors de cette étude.

Tableau 49 : Influence de la quantité de la gomme de guar sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	Guar [g]	Guar [g.L ⁻¹]	Pd [mol%/guar]	DS _{maxE}	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	0.5	8.33	1.95	1.55	0.29	18.7	89	15
2	1	16.67	0.97	0.77	0.27	34.9	166	28
3	1.5	25	0.65	0.52	0.26	50.4	240	40
4	2	33.3	0.5	0.39	0.25	64.6	308	51
5	2.5	41.67	0.39	0.31	0.2	64.6	308	51

Guar, butadiène 2.5 mL, NaOH 25 mg (1.25 wt%/guar, 1.69 mol%/OH), Pd(OAc)₂ 13.5 mg (0.21 mol%/butadiène), TPPTS 69.9 mg (2 équiv./Pd), eau 60 mL, 40 °C, 6 h.

En notant que la viscosité du milieu augmente fortement avec la quantité de la gomme de guar utilisée, une quantité de 2 g de la gomme de guar semble un bon compromis entre une concentration de réactif élevée et un degré de substitution s'approchant du DS_{maxE}.

i) Influence de la quantité de base

La télomérisation du butadiène avec la gomme de guar, tout comme avec les autres nucléophiles hydroxylés, ne peut se réaliser sans l'activation des groupements hydroxyles du polysaccharide afin d'effectuer l'attaque nucléophile sur l'allyle de la chaîne carbonée formée dans le cycle catalytique. Dans ce but l'utilisation d'une base est indispensable. L'effet de la quantité de base est présenté dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Influence de la quantité de la base sur la variation du DS, conversion et TON.

Entrée	NaOH [wt%/guar]	NaOH [mol%/OH]	DS	Conv. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	0	0	0.1	25.8	123	21
2	1	1.26	0.15	38.7	184	31
3	1.25	1.69	0.25	64.6	308	51
4	1.5	1.88	0.24	62.0	295	49
5	1.75	2.2	0,24	62.0	295	49
6	2	2.51	0.22	56.8	270	45
7 ^a	1.25	1.69	0.27	69.7	332	55

Gomme de guar 2 g, butadiène 2.5 mL (0.78 équiv./OH), Pd(OAc)₂ 13.5 mg (0.21 mol%/butadiène, 0.5 mol%/guar), TPPTS 69.9 mg (2 équiv./Pd), eau 60 mL, 40 °C, 6 h, ^a NaOAc 51.7 mg.

Nous notons qu'au-delà de 1.25 wt% de soude, il n'y a pas d'influence remarquable sur la réaction. Par contre nous avons observé que le produit récolté en fin de réaction présente un aspect plus «gonflé» lorsque la réaction a été effectuée avec les plus fortes concentrations en soude. Ceci est probablement dû à une rupture partielle sous l'action de la base des liaisons hydrogène entre les chaînes du polysaccharide modifiant ainsi l'aspect du matériau final.

En utilisant l'acétate de sodium (NaOAc) comme base à la place de la soude, un résultat similaire a été obtenu. Ceci confirme le rôle de base que peuvent jouer les ions acétates dans la réaction.

IV. Quelques caractérisations des matériaux formés

Nous présentons ici des premières caractérisations physico-chimiques de certains produits obtenus par télomérisation avec le butadiène que nous avons pu effectuer durant ce travail.

a) Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires des produits obtenus sont en cours. Ainsi, les résultats donnés pour le DS dont le calcul est basé sur la RMN sont en attente de confirmation par les analyses élémentaires.

b) Analyse thermogravimétrique

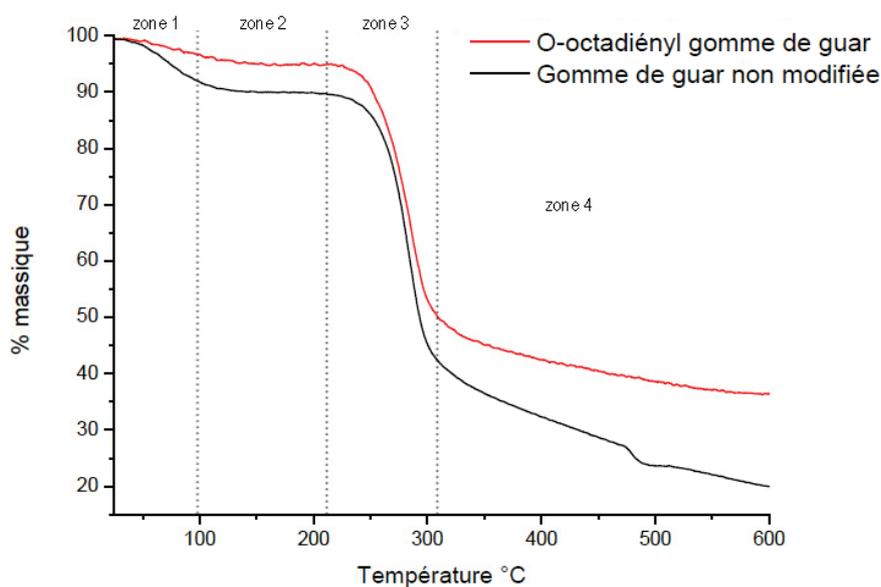


Figure 46 : Analyse thermogravimétrique de la gomme de guar et d'une gomme de guar modifiée (DS de 0.3).

Pour une première approche concernant la stabilité des matériaux obtenus, nous avons procédé à une analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte (N_2) pour déterminer leur tenue thermique. La Figure 46 montre quatre zones distinctes de perte de masse. Dans la zone 1 ($T \leq 100$ °C), la perte de masse correspondant à de la désorption d'eau présente sur le matériau. Elle est de 10% pour la gomme de guar non modifiée et de 3% pour la gomme de guar télomérisée. Ceci montre l'aspect plus hydrophobe du matériau final, qui a moins tendance à absorber de l'eau. Le matériau se révèle relativement stable thermiquement jusqu'à une température de 230 °C (zone 2). Ensuite une perte de masse rapide est observée due à la décomposition du matériau (zone 3). Enfin la dégradation des unités glucosidiques se déroule au-delà de 320 °C (zone 4).

V. Conclusion

L'extension de la télomérisation à de nouveaux polysaccharides a été réalisée avec succès par la télomérisation d'une hémicellulose, la gomme de guar, avec le butadiène. Cette réaction a permis la préparation de nouveaux éthers d'hémicellulose par greffage d'une chaîne octadiényle. Cette réaction de télomérisation a été effectuée en milieu aqueux en présence d'un système catalytique à base de $Pd(OAc)_2$ et de la phosphine hydrosoluble TPPTS.

La variation des différents paramètres réactionnels a montré que des degrés de substitution compris entre 0.01 et 0.31 peuvent être obtenus. Cependant, contrairement au cas du chitosane

il semble plus difficile de contrôler finement l'avancement de la réaction. Il en ressort globalement qu'un DS de l'ordre de 0.25 à 0.3 est obtenu. Il n'a pas été possible d'augmenter le taux de substitution pour aboutir à des DS plus élevés en raison de limitations de transfert de matière et de la désactivation du système catalytique.

Concernant les caractéristiques des matériaux formés, la détermination d'autres propriétés physico-chimiques sera réalisée ultérieurement. Celles-ci incluent la mesure de la balance hydrophobie/hydrophilie, la possibilité de mise en forme (films...) Une première étude par ATG montre un caractère plus hydrophobe que pour l'hémicellulose de départ, la perte en eau étant nettement inférieure ce qui peut être intéressant pour, par exemple envisager des applications comme surfactants, émulsifiants ou autres.

VI. Références

1. Ren, J.-L.; Sun, R.-C., Chapter 4 - Hemicelluloses. In *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, Elsevier: Amsterdam, **2010**; pp 73-130.
2. Spiridon, I.; Popa, V. I., Chapter 13 - Hemicelluloses: Major Sources, Properties and Applications A2 - Belgacem, Mohamed Naceur. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Gandini, A., Ed. Elsevier: Amsterdam, **2008**; pp 289-304.
3. Ebringerová, A., Structural diversity and application potential of hemicelluloses. *Macromol. Symposia* **2005**, 232 (1), 1-12.
4. (a) Sun, R. C.; Sun, X. F., Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw. *Carbohydr. Polym.* **2002**, 49 (4), 415-423; (b) Gabrielii, I.; Gatenholm, P.; Glasser, W. G.; Jain, R. K.; Kenne, L., Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. *Carbohydr. Polym.* **2000**, 43 (4), 367-374; (c) Sun, R. C.; Tomkinson, J.; Ma, P. L.; Liang, S. F., Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments. *Carbohydr. Polym.* **2000**, 42 (2), 111-122; (d) Sun, R.; Hughes, S., Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp. *Carbohydr. Polym.* **1998**, 36 (4), 293-299.
5. (a) Ebringerová, A.; Hromádková, Z., Effect of ultrasound on the extractibility of corn bran hemicelluloses. *Ultrason. Sonochem.* **2002**, 9 (4), 225-229; (b) Hromádková, Z.; Ebringerová, A., Ultrasonic extraction of plant materials—investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls. *Ultrason. Sonochem.* **2003**, 10 (3), 127-133.

6. (a) Sun, R. C.; Sun, X. F.; Ma, X. H., Effect of ultrasound on the structural and physiochemical properties of organosolv soluble hemicelluloses from wheat straw. *Ultrason. Sonochem.* **2002**, *9* (2), 95-101; (b) Sun, X.-F.; Jing, Z.; Fowler, P.; Wu, Y.; Rajaratnam, M., Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33* (3), 588-598; (c) Zhang, X.-M.; Meng, L.-Y.; Xu, F.; Sun, R.-C., Pretreatment of partially delignified hybrid poplar for biofuels production: Characterization of organosolv hemicelluloses. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33* (2), 310-316; (d) Yuan, T.-Q.; Xu, F.; He, J.; Sun, R.-C., Structural and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasound-assisted extractions of partially delignified fast-growing poplar wood through organic solvent and alkaline solutions. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28* (5), 583-593.
7. Sun, X. F.; Xu, F.; Sun, R. C.; Geng, Z. C.; Fowler, P.; Baird, M. S., Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *60* (1), 15-26.
8. N'Diaye, S.; Rigal, L.; Larocque, P.; Vidal, P. F., Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor: A feasibility study. *Bioresource Technol.* **1996**, *57* (1), 61-67.
9. Williams, D. L.; McNamee, R. B.; Jones, E. L.; Pretus, H. A.; Ensley, H. E.; Browder, I. W.; Di Luzio, N. R., A method for the solubilization of a (1→3)-β-d-glucan isolated from *Saccharomyces cerevisiae*. *Carbohydr. Res.* **1991**, *219*, 203-213.
10. Li, R.; Feke, D. L., Rheological and kinetic study of the ultrasonic degradation of xanthan gum in aqueous solution: Effects of pyruvate group. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *124*, 216-221.
11. (a) Fang, J. M.; Sun, R.; Fowler, P.; Tomkinson, J.; Hill, C. A. S., Esterification of wheat straw hemicelluloses in the N,N-dimethylformamide/lithium chloride homogeneous system. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74* (9), 2301-2311; (b) Hansen, N. M. L.; Plackett, D., Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (6), 1493-1505; (c) Belmokaddem, F.-Z.; Pinel, C.; Huber, P.; Petit-Conil, M.; Da Silva Perez, D., Green synthesis of xylan hemicellulose esters. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346* (18), 2896-2904; (d) Fundador, N. G. V.; Enomoto-Rogers, Y.; Takemura, A.; Iwata, T., Acetylation and characterization of xylan from hardwood kraft pulp. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87* (1), 170-176; (e) Fundador, N. G. V.; Enomoto-Rogers, Y.; Takemura, A.; Iwata, T., Syntheses and characterization of xylan esters. *Polymer* **2012**, *53* (18), 3885-3893.
12. (a) Parvathy, K. S.; Susheelamma, N. S.; Tharanathan, R. N.; Gaonkar, A. K., A simple non-aqueous method for carboxymethylation of galactomannans. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *62*

- (2), 137-141; (b) Ren, J.-L.; Sun, R.-C.; Peng, F., Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. *Polym. Degr. Stab.* **2008**, *93* (4), 786-793.
13. Ren, J.-L.; Peng, F.; Sun, R.-C., Preparation and characterization of hemicellulosic derivatives containing carbamoyl ethyl and carboxyethyl groups. *Carbohydr. Res.* **2008**, *343* (16), 2776-2782.
14. Liu, C. F.; Sun, R. C.; Qin, M. H.; Zhang, A. P.; Ren, J. L.; Ye, J.; Luo, W.; Cao, Z. N., Succinoylation of sugarcane bagasse under ultrasound irradiation. *Bioresource Technol.* **2008**, *99* (5), 1465-1473.
15. Peng, F.; Ren, J.-L.; Peng, B.; Xu, F.; Sun, R.-C.; Sun, J.-X., Rapid homogeneous lauroylation of wheat straw hemicelluloses under mild conditions. *Carbohydr. Res.* **2008**, *343* (17), 2956-2962.
16. Chaa, L.; Joly, N.; Lequart, V.; Faugeron, C.; Mollet, J.-C.; Martin, P.; Morvan, H., Isolation, characterization and valorization of hemicelluloses from *Aristida pungens* leaves as biomaterial. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *74* (3), 597-602.
17. (a) Jain, R. K.; Sjöstedt, M.; Glasser, W. G., Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide. *Cellulose* **2000**, *7* (4), 319-336; (b) Fang, J. M.; Fowler, P.; Tomkinson, J.; Hill, C. A. S., Preparation and characterisation of methylated hemicelluloses from wheat straw. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *47* (3), 285-293; (c) Saghir, S.; Iqbal, M. S.; Koschella, A.; Heinze, T., Ethylation of arabinoxylan from Ispaghula (*Plantago ovata*) seed husk. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77* (1), 125-130; (d) Hartman, J.; Albertsson, A.-C.; Sjöberg, J., Surface- and bulk-modified galactoglucomannan hemicellulose films and film laminates for versatile oxygen barriers. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (6), 1983-1989.
18. (a) Wang, J.; Zhao, B.; Wang, X.; Zhang, J., Preparation and characterization of sulfated galactomannan from guar gum: Optimization of reaction conditions by BBD and molecule conformational studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2012**, *43* (6), 889-896; (b) Wang, X.; Wang, J.; Zhang, J.; Zhao, B.; Yao, J.; Wang, Y., Structure–antioxidant relationships of sulfated galactomannan from guar gum. *Int. J. Biol. Macromol.* **2010**, *46* (1), 59-66.
19. Wang, J.; Yang, T.; Tian, J.; Zeng, T.; Wang, X.; Yao, J.; Zhang, J.; Lei, Z., Synthesis and characterization of phosphorylated galactomannan: The effect of DS on solution conformation and antioxidant activities. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *113*, 325-335.
20. Gröndahl, M.; Gustafsson, A.; Gatenholm, P., Gas-Phase Surface Fluorination of Arabinoxylan Films. *Macromolecules* **2006**, *39* (7), 2718-2721.
21. (a) Bragd, P. L.; van Bekkum, H.; Besemer, A. C., TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: Survey of Methods and Applications. *Top. Catal.* **2004**, *27* (1), 49-66; (b)

- Sierakowski, M. R.; Milas, M.; Desbrières, J.; Rinaudo, M., Specific modifications of galactomannans. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *42* (1), 51-57; (c) Klein-Koerkamp, C.; Granet, R.; Zerrouki, R.; Villandier, N.; Jérôme, F.; Barrault, J.; Krausz, P., Efficient oxidative modification of polysaccharides in water using H₂O₂ activated by iron sulfophthalocyanine. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78* (4), 938-944.
22. Bigand, V.; Pinel, C.; Da Silva Perez, D.; Rataboul, F.; Huber, P.; Petit-Conil, M., Cationisation of galactomannan and xylan hemicelluloses. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85* (1), 138-148.
23. (a) Wang, Y.; Yuan, B.; Ji, Y.; Li, H., Hydrolysis of hemicellulose to produce fermentable monosaccharides by plasma acid. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *97* (2), 518-522; (b) Lloyd, T.; Wyman, C. E., Application of a depolymerization model for predicting thermochemical hydrolysis of hemicellulose. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2003**, *105* (1), 53-67; (c) Um, B.-H.; van Walsum, G. P., Acid hydrolysis of hemicellulose in green liquor pre-pulping extract of mixed northern hardwoods. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2009**, *153* (1), 127.
24. Péroval, C.; Debeaufort, F.; Seuvre, A. M.; Chevet, B.; Déspre, D.; Voilley, A., Modified arabinoxylan-based films. Part B. Grafting of omega-3 fatty acids by oxygen plasma and electron beam irradiation. *J. Agri. Food Chem.* **2003**, *51* (10), 3120-3126.
25. Favaro, S. L.; de Oliveira, F.; Reis, A. V.; Guilherme, M. R.; Muniz, E. C.; Tambourgi, E. B., Superabsorbent hydrogel composed of covalently crosslinked gum arabic with fast swelling dynamics. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107* (3), 1500-1506.
26. (a) Péroval, C.; Debeaufort, F.; Despré, D.; Voilley, A., Edible arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure, and other physical characteristics. *J. Agri. Food Chem.* **2002**, *50* (14), 3977-3983; (b) Phan The, D.; Péroval, C.; Debeaufort, F.; Despré, D.; Courthaudon, J. L.; Voilley, A., Arabinoxylan-lipids-based edible films and coatings. 2. Influence of sucroester nature on the emulsion structure and film properties. *J. Agri. Food Chem.* **2002**, *50* (2), 266-272.
27. Mudgil, D.; Barak, S.; Khatkar, B. S., Guar gum: processing, properties and food applications—A Review. *J. Food Sci. Technol.* **2014**, *51* (3), 409-418.
28. (a) Brennan, C. S.; Tudorica, C. M., Carbohydrate-based fat replacers in the modification of the rheological, textural and sensory quality of yoghurt: comparative study of the utilisation of barley beta-glucan, guar gum and inulin. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2008**, *43* (5), 824-833; (b) Verbeke, D.; Dierckx, S.; Dewettinck, K., Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, *63* (1), 10-21; (c) Sakhale, B.

- K.; Badgujar, J. B.; Pawar, V. D.; Sananse, S. L., Effect of hydrocolloids incorporation in casing of samosa on reduction of oil uptake. *J. Food Sci. Technol.* **2011**, *48* (6), 769.
29. Marinkovic, S.; Estrine, B., Direct conversion of wheat bran hemicelluloses into n-decyl-pentosides. *Green Chem.* **2010**, *12* (11), 1929-1932.
30. Coviello, T.; Matricardi, P.; Marianecchi, C.; Alhaique, F., Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. *J. Controlled Release* **2007**, *119* (1), 5-24.
31. (a) Daus, S.; Elschner, T.; Heinze, T., Towards unnatural xylan based polysaccharides: reductive amination as a tool to access highly engineered carbohydrates. *Cellulose* **2010**, *17* (4), 825-833; (b) Nabarlatz, D.; Montané, D.; Kardošová, A.; Bekešová, S.; Hříbalová, V.; Ebringerová, A., Almond shell xylo-oligosaccharides exhibiting immunostimulatory activity. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342* (8), 1122-1128; (c) Mundargi, R. C.; Patil, S. A.; Agnihotri, S. A.; Aminabhavi, T. M., Development of polysaccharide-based colon targeted drug delivery systems for the treatment of amoebiasis. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2007**, *33* (3), 255-264; (d) Toti, U. S.; Aminabhavi, T. M., Modified guar gum matrix tablet for controlled release of diltiazem hydrochloride. *J. Controlled Release* **2004**, *95* (3), 567-577; (e) Patel, J. J.; Karve, M.; Patel, N. K., Guar gum: a versatile material for pharmaceutical industries. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2014**, *6* (8), 13-19.
32. Chandel, A. K.; Kapoor, R. K.; Singh, A.; Kuhad, R. C., Detoxification of sugarcane bagasse hydrolysate improves ethanol production by *Candida shehatae* NCIM 3501. *Bioresource Technol.* **2007**, *98* (10), 1947-1950.
33. Cheng, K.-K.; Cai, B.-Y.; Zhang, J.-A.; Ling, H.-Z.; Zhou, Y.-J.; Ge, J.-P.; Xu, J.-M., Sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for ethanol production by acid recovery process. *Biochem. Eng. J.* **2008**, *38* (1), 105-109.
34. (a) Liu, X.; Lu, M.; Ai, N.; Yu, F.; Ji, J., Kinetic model analysis of dilute sulfuric acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis in sweet sorghum bagasse for xylose production. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *38*, 81-86; (b) Lavarack, B. P.; Griffin, G. J.; Rodman, D., The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass Bioenergy* **2002**, *23* (5), 367-380.
35. Karolin Dietrich, C. H. M., Peter Verschuren, Gadi Rothenberg, and N. Raveendran Shiju, One-pot selective conversion of hemicellulose to xylitol. *Org. Proc. Res. Dev.* **2017**, *21* (2), 165-170.
36. Desvergnés-Breuil, V.; Pinel, C.; Gallezot, P., Green approach to substituted carbohydrates: telomerisation of butadiene with sucrose. *Green Chem.* **2001**, *3* (4), 175-177.

37. Mesnager, J.; Quettier, C.; Lambin, A.; Rataboul, F.; Pinel, C., Telomerization of butadiene with starch under mild conditions. *ChemSusChem* **2009**, *2* (12), 1125-1129.
38. Chudzikowski, R. J., Guar gum and its application. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1971**, *22*, 43-60.
39. Thombare, N.; Jha, U.; Mishra, S.; Siddiqui, M. Z., Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *88*, 361-372.
40. (a) Grasdalen, H.; Painter, T., N.M.R. Studies of composition and sequence in legume-seed Galactomannans. *Carbohydr. Res.* **1980**, *81* (1), 59-66; (b) McCleary, B. V.; Clark, A. H.; Dea, I. C. M.; Rees, D. A., The fine structures of carob and guar galactomannans. *Carbohydr. Res.* **1985**, *139*, 237-260.
41. Garti, N.; Leser, M. E., Emulsification properties of hydrocolloids. *Polymers Adv. Technol.* **2001**, *12* (1-2), 123-135.
42. (a) Barth, H. G.; Smith, D. A., High-performance size-exclusion chromatography of guar gum. *J. Chromatography A* **1981**, *206* (2), 410-415; (b). Vijayendran B.R.; Bone. T., Absolute Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Guar by Size Exclusion Chromatography and Low-angle Laser Light Scattering. *Carbohydr. Polym.* **1984**, *4*, 299-313.
43. Zhang, L.-M.; Zhou, J.-F.; Hui, P. S., A comparative study on viscosity behavior of water-soluble chemically modified guar gum derivatives with different functional lateral groups. *J. Sci. Food Agric.* **2005**, *85* (15), 2638-2644.
44. Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; García-Ochoa, F., Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions. *J. Sci. Food Agriculture* **2000**, *80* (12), 1722-1727.
45. Parija, S.; Misra, M.; Mohanty, A. K., Studies of natural gum adhesive extracts: An overview. *J. Macromol. Sci., Part C* **2001**, *41* (3), 175-197.
46. Andrès, S.; Zaritzky, N.; Califano, A., The effect of whey protein concentrates and hydrocolloids on the texture and colour characteristics of chicken sausages. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2006**, *41* (8), 954-961.
47. (a) Chandrika, K. S. V. P.; Singh, A.; Sarkar, D. J.; Rathore, A.; Kumar, A., pH-sensitive crosslinked guar gum-based superabsorbent hydrogels: Swelling response in simulated environments and water retention behavior in plant growth media. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (22), 41060; (b) Kaith, B. S.; Sharma, R.; Kalia, S., Guar gum based biodegradable, antibacterial and electrically conductive hydrogels. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *75*, 266-275.
48. (a) Takahashi, T.; Yokawa, T.; Ishihara, N.; Okubo, T.; Chu, D.-C.; Nishigaki, E.; Kawada, Y.; Kato, M.; Raj Juneja, L., Hydrolyzed guar gum decreases postprandial blood

glucose and glucose absorption in the rat small intestine. *Nutr. Res.* **2009**, *29* (6), 419-425; (b) Alam, N. H.; Ashraf, H.; Sarker, S. A.; Olesen, M.; Troup, J.; Salam, M. A.; Gyr, N.; Meier, R., Efficacy of partially hydrolyzed guar gum-added oral rehydration solution in the treatment of severe cholera in adults. *Digestion* **2008**, *78* (1), 24-29; (c) Gamal-Eldeen, A. M.; Amer, H.; Helmy, W. A., Cancer chemopreventive and anti-inflammatory activities of chemically modified guar gum. *Chem.-Biol. Interact.* **2006**, *161* (3), 229-240.

49. Gupta, S.; Saurabh, C. K.; Variyar, P. S.; Sharma, A., Comparative analysis of dietary fiber activities of enzymatic and gamma depolymerized guar gum. *Food Hydrocolloids* **2015**, *48*, 149-154.

50. (a) Chauhan, K.; Chauhan, G. S.; Ahn, J. H., Synthesis and characterization of novel guar gum hydrogels and their use as Cu²⁺ sorbents. *Bioresource Technol.* **2009**, *100* (14), 3599-3603; (b) Singh, V.; Kumari, P.; Pandey, S.; Narayan, T., Removal of chromium (VI) using poly(methylacrylate) functionalized guar gum. *Bioresource Technol.* **2009**, *100* (6), 1977-1982.

51. (a) Yan, L.; Chang, P. R.; Zheng, P.; Ma, X., Characterization of magnetic guar gum-grafted carbon nanotubes and the adsorption of the dyes. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87* (3), 1919-1924; (b) Gupta, V. K.; Pathania, D.; Singh, P.; Kumar, A.; Rathore, B. S., Adsorptional removal of methylene blue by guar gum–cerium (IV) tungstate hybrid cationic exchanger. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *101*, 684-691; (c) Pal, S.; Patra, A. S.; Ghorai, S.; Sarkar, A. K.; Mahato, V.; Sarkar, S.; Singh, R. P., Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silica nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and Congo red dyes. *Bioresource Technol.* **2015**, *191*, 291-299.

52. Adhikary, P.; Krishnamoorthi, S.; Singh, R. P., Synthesis and characterization of grafted carboxymethyl guar gum. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120* (5), 2621-2626.

53. Narasimha Murthy, S.; Hiremath, S. R. R.; Paranjothy, K. L. K., Evaluation of carboxymethyl guar films for the formulation of transdermal therapeutic systems. *Int. J. Pharma.* **2004**, *272* (1-2), 11-18.

54. Lapasin, R.; Pricl, S.; Tracanelli, P., Rheology of hydroxyethyl guar gum derivatives. *Carbohydr. Polym.* **1991**, *14* (4), 411-427.

55. Lapasin, R.; De Lorenzi, L.; Pricl, S.; Torriano, G., Flow properties of hydroxypropyl guar gum and its long-chain hydrophobic derivatives. *Carbohydr. Polym.* **1995**, *28* (3), 195-202.

56. Gong, H.; Liu, M.; Chen, J.; Han, F.; Gao, C.; Zhang, B., Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88* (3), 1015-1022.
57. Shenoy, M. A.; D'Melo, D. J., Synthesis and characterization of acryloyloxy guar gum. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117* (1), 148-154.
58. Dong, C.; Tian, B., Studies on preparation and emulsifying properties of guar galactomannan ester of palmitic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72* (5), 639-645.
59. Mestechkina, N. M.; Egorov, A. V.; Shcherbukhin, V. D., Synthesis of galactomannan sulfates. *Appl. Biochem. Microbiol.* **2006**, *42* (3), 326.
60. George, M.; Abraham, T. E., pH sensitive alginate-guar gum hydrogel for the controlled delivery of protein drugs. *Int. J. Pharm.* **2007**, *335* (1-2), 123-129.
61. Soppimath, K. S.; Kulkarni, A. R.; Aminabhavi, T. M., Chemically modified polyacrylamide-g-guar gum-based crosslinked anionic microgels as pH-sensitive drug delivery systems: preparation and characterization. *J. Controlled Release* **2001**, *75* (3), 331-345.
62. Ibrahim, S. M.; El Salmawi, K. M.; Zahran, A. H., Synthesis of crosslinked superabsorbent carboxymethyl cellulose/acrylamide hydrogels through electron-beam irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104* (3), 2003-2008.
63. Guilherme, M. R.; Reis, A. V.; Paulino, A. T.; Fajardo, A. R.; Muniz, E. C.; Tambourgi, E. B., Superabsorbent hydrogel based on modified polysaccharide for removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ from water with excellent performance. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105* (5), 2903-2909.
64. Kim, J.; Lee, K.-W.; Hefferan, T. E.; Currier, B. L.; Yaszemski, M. J.; Lu, L., Synthesis and evaluation of novel biodegradable hydrogels based on poly(ethylene glycol) and sebacic acid as tissue engineering scaffolds. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (1), 149-157.
65. Mesnager, J.; Quettier, C.; Lambin, A.; Rataboul, F.; Perrard, A.; Pinel, C., Telomerization of butadiene with starch in water: role of the surfactants. *Green Chem.* **2010**, *12* (3), 475-482.

Chapitre 5

Partie expérimentale

I. Généralités

a) Réactifs

L'éthanolamine (qualité ACS $\geq 99\%$), le chitosane (poids moléculaire moyen), la gomme de guar et l'isoprène ont été fournis par Sigma-Aldrich. Le butadiène (99%) est fourni par Alfacor dans un cylindre N26 (99%). L'isopropanol (99.9%) et le méthanol (99.9%) proviennent de Carlo-Ebra.

Les précurseurs métalliques de palladium: Pd(acac)₂ (99%), Pd(OAc)₂ (99%) et [Pd(allyl)Cl]₂ (98%) et les ligands mono-phosphines: TPPTS (<5% d'oxyde), TPPMS (90%), P(2-MeOPh)₃ (98%), P(4-MeOPh)₃ (98%) et P(*o*-tolyl)₃ (99%) proviennent de Strem, PPh₃ (99%), PCy₃ ont été fournis par Sigma-Aldrich. Les ligands diphosphines, dppm (97%), dppe (99%), dppp (98%) et dppb (98%) proviennent de Strem.

Les produits de télomérisation du chitosane et de la gomme de guar ont été séchés sous vide durant une nuit à température ambiante puis dans un four à une température de 100 °C durant 2 h.

b) Techniques de caractérisation et d'analyse

i. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les produits ont été caractérisés par spectroscopie RMN (¹H et ¹³C) à IRCELYON sur un spectromètre Avance DSX400 de Bruker. Pour les produits issus de la télomérisation de l'éthanolamine, les analyses ont été effectuées à 25 °C, en rotation, avec 128 scans en RMN ¹H et un temps de relaxation D₁ de 1 s, tandis que D₁ de 2 s pour la RMN du carbone avec 2500 scans pour les DEPT (90 et 135), 5000 scans pour le spectre de carbone découplé (¹³C CPD) et 2500 scans pour les HSQC.

Pour les produits de télomérisation du chitosane, une dépolymérisation en milieu acide a été réalisée par chauffage à 230 °C dans un mélange D₂O/DCl (0.8 mL/0.05 mL) durant 10 min. Les analyses ont été effectuées à une température de 80 °C, en rotation, avec 128 scans et un temps de relaxation D₁ de 4 s en RMN ¹H et D₁ de 2 s en RMN ¹³C avec 15000 scans pour le carbone découplé (¹³C CPD) et 64 scans pour les HSQC.

Pour les produits de télomérisation de la gomme de guar, une dépolymérisation en milieu acide a été effectuée dans un mélange DMSO/D₂O/DCl (0.4 mL/0.4 mL/0.05 mL) en chauffant à 190 °C (10 min). Les analyses ont été effectuées à la température ambiante (25 °C, sans rotation,

avec 128 scans et un temps de relaxation D_1 de 1 s pour la RMN ^1H et D_1 de 2 s en RMN ^{13}C , avec 14000 scans pour le carbone découplé (^{13}C CPD) et 60 scans pour les HSQC.

ii. Chromatographie en phase gazeuse

Les produits obtenus lors de la télomérisation de l'isoprène avec l'éthanolamine ont été analysés sur un chromatographe Shimadzu GC2010-FID et GC2010-MS (colonne HP-5, température du détecteur et de l'injecteur de 250 °C).

iii. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de certains produits a été réalisée à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) à Lyon, et est discutée dans les chapitres concernés.

iv. Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des produits obtenus à partir de gomme de guar et du chitosane a été étudiée par ATG. Ces analyses ont été réalisées à IRCELYON sur un appareil SETARAM Evolution 12 sous un flux d'azote, avec une montée en température de 2 °C.min⁻¹ de 20 à 600 °C.

II. Protocoles expérimentaux

a) Télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène

Dans un réacteur autoclave de 110 mL sont introduits successivement 18 mg de Pd(acac)₂, 31.5 mg de PPh₃, 40 mL de méthanol, 5.5 g d'éthanolamine et 12.261 g d'isoprène. Le réacteur contenant le mélange réactionnel est refroidi dans un bain d'eau glacé jusqu'à 10 °C. Trois purges d'argon sont réalisées puis le réacteur est pressurisé sous 15 bar d'argon. Ensuite, le réacteur est chauffé à 90 °C sous agitation mécanique (1250 rpm). Après 20h, le réacteur est refroidi dans un bain d'eau glacée, dépressurisé et le mélange réactionnel est transféré dans un ballon. Le solvant est évaporé sous vide, pour obtenir une masse totale de 35 g d'un mélange de produits composés de mono et ditélomères. Une distillation fractionnée sous vide primaire (1.5 mbar) permet la distillation des produits les plus légers entre 120 °C à 155 °C tandis que le produit le plus lourd est collecté dans le ballon. Les produits sont obtenus sous l'aspect d'un liquide visqueux de couleur jaune.

b) Télomérisation du chitosane avec le butadiène

Dans un réacteur autoclave de 110 mL, sont introduits successivement 4.5 mg de Pd(acac)₂, 23.3 mg de PPh₃, 60 mL de solvant (H₂O ou H₂O/*i*-PrOH de 40/20 ou NaOH_{aq}/*i*-PrOH de 40/20), 33.3 mg de CTAB et 1 g de chitosane. Après avoir effectué trois purges successives avec l'argon, le réacteur est refroidi dans un bain d'azote liquide à -60 °C afin d'introduire 8 mL de butadiène préalablement liquéfié (à l'aide d'un bain d'azote liquide/acétone, Figure 47). Ensuite, le réacteur est chauffé à 60 °C sous agitation mécanique (1250 rpm). Après 20 h, le réacteur est refroidi dans un bain d'eau glacée, dépressurisé et l'excès de butadiène gazeux éliminé. Ensuite le mélange réactionnel est filtré sur Buchner et le solide obtenu est rincé avec 3 fois avec 20 mL d'acétone. Le produit récupéré sous la forme d'une poudre jaune est séché sous vide à température ambiante durant une nuit puis à 100 °C durant 2 h. Le produit final est obtenu sous la forme d'une poudre de couleur jaune clair.

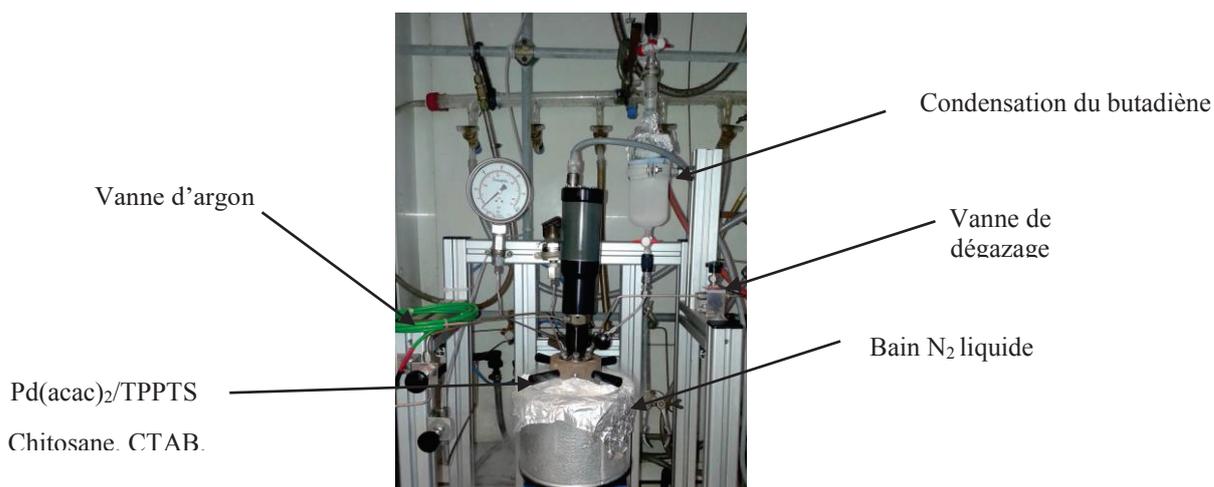


Figure 47 : Montage réactionnel.

Lors de la réaction en milieu acide dans un solvant AcOH_{aq}/*i*-PrOH (40/20), un gel visqueux est obtenu à la fin de la réaction. Une neutralisation du milieu a été effectuée par une solution de NaOH_{aq} avant séparation du solide par centrifugation du mélange réactionnel. Après 3 lavages par l'eau distillée, le produit solide est collecté puis séché.

c) Télomérisation de la gomme de guar avec le butadiène

Dans un réacteur autoclave de 110 mL, sont introduits successivement 13.5 mg de Pd(OAc)₂, 104.5 mg de TPPTS, 60 mL de solvant (H₂O ou H₂O/*i*-PrOH) et 2 g de gomme de guar. Le protocole est identique à celui décrit pour la télomérisation du chitosane, sauf que la réaction est effectuée à 40 °C. Le mélange réactionnel est obtenu sous la forme d'un gâteau humide

correspondant à un gel gonflé (I, Figure 48). Ce gâteau est transféré à un bécher contenant 25 mL d'acétone et agité manuellement (à l'aide d'une spatule) permettant la précipitation d'un solide (II, Figure 48). Après 3 rinçages successifs avec 20 mL d'acétone, le produit est récupéré sous la forme d'un solide blanc (III, Figure 48) qui est séché sous vide durant une nuit à température ambiante puis à 100 °C durant 2 h. Le produit final est un solide de couleur jaune.



Figure 48 : Traitement des télomères de la gomme de guar : I gâteau humide, II précipitation dans l'acétone, III produit obtenu.

III. Caractérisation des produits

a) Télomérisation de l'éthanolamine avec l'isoprène

- Monotélomère 2 A «queue-à-tête» (isomère majoritaire)

$C_{12}H_{23}N$, liquide visqueux de couleur jaune clair, masse molaire de $197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Isolé par distillation sous vide (1.5 mbar) à 155 °C. Rendement moyen isolé (obtenu d'un mélange de 4 manipulations différentes) de 42%, masse isolée de 6.25 g.

GC-MS : 197 [M], 166 (20-40), 81 (100), 55 (20-40), 41 (30).

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm): 0.81 ($\text{H}_{11/11'}$, d, $^3\text{J}_{\text{HH}}=6.7\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}$); 1.15 (H_4 , ddd, $^3\text{J}_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}$); 1.45 ($\text{H}_{12/12'}$, brs, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=CH}$); 1.77-1.88 (H_5 , brm, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH=}$); 1.94 (H_3 , pseudo-dp, $^3\text{J}_{\text{HH}}=13.2\text{Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=6.7\text{Hz}$, 1H, CH-CH_3); 2.46 (H_9 , t, $^3\text{J}_{\text{HH}}=5.2\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-NH}$); 2.95 (H_8 , s, 2H, $\text{C-CH}_2\text{-N}$); 3.27 ($\text{H}_{13/14}$, brs, 2H, NH and OH); 3.46 (H_{10} , t, $^3\text{J}_{\text{HH}}=5.2\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$); 4.73 (H_1 , pseudo-dd, $^2\text{J}_{\text{HH}}=1.8\text{Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=10.0\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_a\text{H}_b=\text{CH}$); 4.76 (H_1 , pseudo-dd, $^2\text{J}_{\text{HH}}=1.9\text{Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=17.0\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_a\text{H}_b=\text{CH}$); 5.12 (H_6 , brt, $^3\text{J}_{\text{HH}}=7.6\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_3\text{C=CH-CH}_2$); 5.48 (H_2 , m, 1H, CH=CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm): 14.3 ($\text{C}_{12/12'}$, $\text{CH}_3\text{-C=CH}$); 19.8 ($\text{C}_{11/11'}$, $\text{CH}_3\text{-CH}$); 25.2 (C_5 , $\text{CH}_2\text{-CH=}$); 36.2 (C_4 , $\text{CH}_2\text{-CH}$); 37.0 (C_3 , CH-CH_3); 50.2 (C_9 , $\text{CH}_2\text{-NH}$); 57.0 (C_8 , $\text{C-CH}_2\text{-N}$); 60.1 (C_{10} , $\text{CH}_2\text{-OH}$); 112.3 (C_1 , $\text{CH}_2=\text{CH}$); 126.4 (C_6 , $\text{CH}_3\text{C=CH-CH}_2$); 132.4 (C_7 , $\text{CH}_3\text{C=CH-CH}_2$); 144.0 (C_2 , $\text{CH}_2=\text{CH}$).

Analyse élémentaire expérimental: %C= 66, %H= 10.7 et %N= 6.3 (théorique : %C= 73, %H= 11,7 et %N= 7).

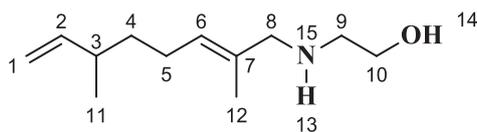


Figure 49 : Monotélomère 2A «queue-à-tête».

- Ditélomères 4

$C_{22}H_{39}N$, liquide visqueux de couleur jaune foncée (presque brune), masse molaire de 333 $g.mol^{-1}$.

Collecté dans le ballon après l'évaporation des produits plus légers.

Rendement moyen isolé (obtenu d'un mélange de 4 manipulations différentes) de 96.8%, masse isolée de 7.35 g.

GC-MS : 333 [M], (1), 302 (30-70), 166 (10-30), 81 (100), 95 (40), 55 (20-40), 41 (20-30).

1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): δ (ppm): 0.92 (H_{18} , d, $^3J_{HH}=6.7$ Hz, 3H, \underline{CH}_3 -CH), 1.27 (H_4 , dtd, $^3J_{HH}=9.0$, 7.0, $^3J_{HH}=1.6$ Hz, 2H, \underline{CH}_2 -CH), 1.45-1.37 (H_{14} , m, 2H, \underline{CH}_2), 1.47 (H_{5a} , ddd, $^3J_{HH}=7.9$, $^3J_{HH}=6.8$, $^2J_{HH}=1.7$ Hz, 1H, \underline{CH}_aH_b -CH=), 1.55 (H_{19} , brs, 3H, \underline{CH}_3 -C=CH), 1.57 (H_{21} , brs, 3H, \underline{CH}_3 -C=CH), 1.67-1.60 (H_{20} , brs, 3H, \underline{CH}_3 -C=CH $_2$), 1.98-1.88 ($H_{5b/15/13}$, m, 6H, \underline{CH}_aH_b -CH=; \underline{CH}_2 -C=; \underline{CH}_2 -C=), 2.05 (H_3 , p, $^3J_{HH}=7.1$ Hz, 1H, \underline{CH} -CH $_3$), 2.40 (H_{10a} , m, 1H, N- \underline{CH}_aH_b -C), 2.47 (H_{8a} , m, 1H, N- \underline{CH}_aH_b -C), 2.79 ($H_{22a/24}$, *pseudo*-d, $^3J_{HH}=3.6$ Hz, 2H, \underline{CH}_aH_b -N, OH), 2.86 (H_{22b} , q, $^3J_{HH}=3.4$ Hz, 1H, \underline{CH}_aH_b -N), 2.96 (H_{10b} , m, 1H, N- \underline{CH}_aH_b -C), 3.11-3.05 (H_{8b} , m, 1H, N- \underline{CH}_aH_b -C), 3.48 (H_{23} , dt, $^3J_{HH}=7.0$, $^3J_{HH}=3.5$ Hz, 2H, \underline{CH}_2 -OH), 4.61 (H_{17} , d, $^2J_{HH}=14.7$, 2H, \underline{CH}_2 =C), 4.93-4.82 (H_1 , m, 2H, \underline{CH}_2 =CH), 5.30 – 5.19 ($H_{6/12}$, m, 2H, \underline{CH}_3 C= \underline{CH} -CH $_2$), 5.62 (H_2 , ddd, $^3J_{HH}=17.6$, $^3J_{HH}=10.3$, $^3J_{HH}=7.6$ Hz, 1H, \underline{CH} =CH $_2$).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ (ppm) : 14.9 and 15.0 ($C_{19/21}$, \underline{CH}_3 -C=CH), 20.2 (C_{20} , \underline{CH}_3 -CH), 22.4 (C_{18} , \underline{CH}_3 -CH), 25.6 (C_5 , \underline{CH}_2 -CH=), 27.5 (C_{14} , \underline{CH}_2), 27.6 (C_{13} , \underline{CH}_2 -CH=), 36.5 (C_4 , \underline{CH}_2 -CH), 37.4 (C_3 , \underline{CH} -CH $_3$), 37.5 (C_{15} , \underline{CH}_2 -C), 50.6-54.0 ($C_{8/10}$, \underline{CH}_2 -N-C), 58.3 (C_{23} , \underline{CH}_2 -OH), 62.8 (C_{22} , \underline{CH}_2 - \underline{CH}_2 -N), 109.8 (C_{17} , \underline{CH}_2 =CH), 112.6 (C_1 , \underline{CH}_2 =CH), 128.7 (C_6 , \underline{CH}_3 C= \underline{CH} -CH $_2$), 128.9 (C_{12} , \underline{CH}_3 C= \underline{CH} -CH $_2$), 132.6 (C_{11} , \underline{CH}_3 C= \underline{CH} -CH $_2$), 132.9 (C_7 , \underline{CH}_3 C= \underline{CH} -CH $_2$), 144.5 (C_2 , \underline{CH}_2 = \underline{CH}), 145.8 (C_{16} , \underline{CH}_2 = \underline{CCH}_3).

Analyse élémentaire expérimentale: %C= 77,46, %H= 11,4 et %N= 4.84 (théorique : %C= 79.22, %H= 11.79 et %N= 4.2).

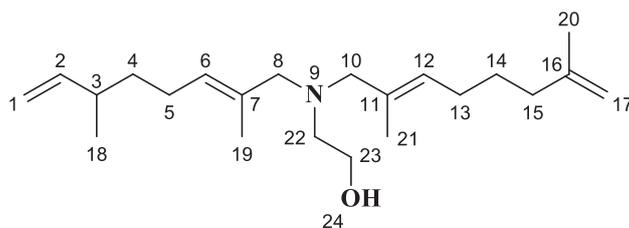


Figure 50 : Ditélomères 4.

b) Télomérisation du chitosane avec le butadiène

- Chitosane initial

DDA = 84%, poudre jaune claire, masse molaire moyenne de l'unité monomérique de 167.7 g.mol⁻¹.

¹H NMR (D₂O/DCl, 400MHz): δ (ppm): 2.4 (s, 3H, CH₃-C), 3.54 (t, H₂, 1H, CH-NH), 3.8-4.4 (m, 12H, proton du cycle), 5.24 (d, H₁, 1H, CH-CH-O).

¹³C NMR (D₂O/DCl, 100 MHz): δ (ppm) : 22.73 (CH₃-C), 56.39 (C₂), 56.45 (C_{2'}), 60.38 (C₆), 60.85 (C₆'), 70.45 (C₃), 70.51 (C_{3'}), 75.21 (C₅), 75.62 (C_{5'}), 77.46 (C₄, C_{4'}), 97.93 (C₁), 101.63 (C_{1'}), 174.98 (CO).

Analyse élémentaire expérimentale : %C=40.49, %H=6.83 et %N=7.25 (théorique : %C=40.48, %H=7.18 et %N=7.56).

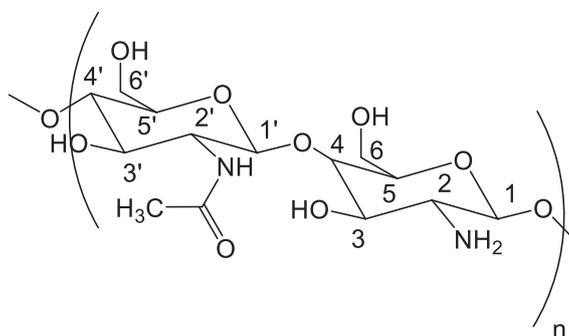


Figure 51 : Chitosane.

- Chitosane modifié par télomérisation

DDA = 84%, solide jaune foncée, masse molaire moyenne de l'unité monomérique varie selon le DS. Rendement isolé (DS de 0.61) de 94.4%, masse obtenue de 1.256 g

RMN ¹H (D₂O/DCl, 400MHz): δ (ppm): 1.87 (m, H_e, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 2.41 (m, H_f, CH₂-CH₂-CH), 2.48 (3H, CH₃-C), 2.51 (m, H_d, 2H, CH-CH₂-CH₂), 3.48 (s, 1H, CH-NH-CH₂), 3.6 (t, H₂, 1H, CH-NH), 3.88 (m, H_a', 1H, CH-CH_aH_a'-NH), 4.1- 4.35 (m, 12H, protons du cycle), 4.36 (m, H_a, 1H, CH-CH_aH_a'-NH), 5.31 (m, H₁, 1H, CH-CH-O), 5.31 ; 5.43 (m, H_h, 2H,

CH'H''=CH), 5.96 (m, H_b, 1H, CH₂-CH=CH), 6.27 (m, H_g, 1H, CH-CH=CH₂), 6.43 (m, H_c, 1H, CH₂-CH=CH).

RMN ¹³C (D₂O/DCI, 100 MHz): δ (ppm) : 21.63 (CH₃-C), 27.76 (C_e, CH₂-CH₂-CH₂), 31.87 (C_f, CH₂-CH₂-CH), 33.14 (C_d, CH-CH₂-CH₂), 56.67 (C₁, CH-CO), 60.96 ; 61.92 ; 69.9 (carbones du cycle), 70.72 (C_a, NH-CH₂-CH), 74.19 ; 76.94 (carbones du cycle), 96.76 (C₁, CH-CH-O), 97.56 (C_h, CH₂=CH), 120.86 (C_b, CH₂-CH=CH), 142.75 (C_g, CH₂-CH=CH₂), 144.82 (C_c, CH₂-CH=CH).

Les analyses élémentaires expérimentales et théoriques sont données dans le tableau 35.

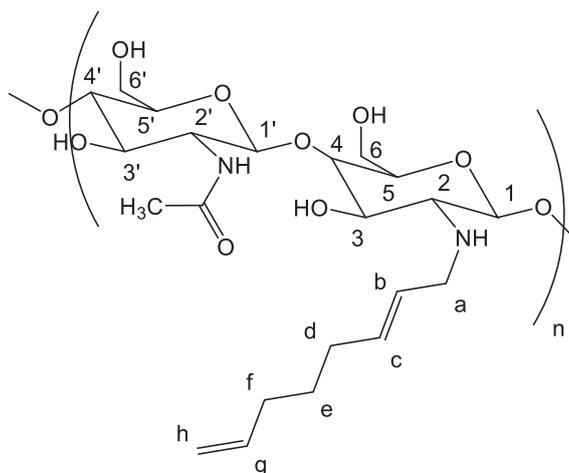


Figure 52 : N-alkylchitosane.

c) Télomérisation de la gomme de guar avec le butadiène

- Gomme de guar initiale

Poudre blanche, masse molaire moyenne du monomère de la gomme de guar de 162 g.mol⁻¹.

¹H NMR (D₂O/DMSO/DCI, 400MHz): δ (ppm): 3.1-3.7 (m, 17H, proton du cycle), 4.29 (d, H_{G1B}, 1H, O-CH-O), 4.62 (d, H_{M1B}, 1H, CH-O), 4.9 (d, H_{M1a}, 1H, O-CH-O), 4.98 (d, H_{G1a}, 1H, O-CH-O).

¹³C NMR (D₂O/DMSO/DCI, 100 MHz): δ (ppm): 60.26 (M_{6a}), 60.72 (M_{6B}), 60.96 (G_{6B}), 66.42 (M_{4B}), 66.58 (M_{4a}), 68.14 (G_{2a}), 68.42 (G_{4a}), 68.54 (G_{4B}), 68.91 (M_{2a}), 69.93 (M_{2B}), 70.33 (G_{2B}), 71.00 (M_{5a}), 71.61 (G_{3B}), 72.06 (M_{3B}), 72.48 (G_{5B}), 72.72 (M_{5B}), 72.98 (G_{1a}), 92.02 (M_{1B}), 93.37 (M_{1a}), 98.41 (G_{1B}), 99.82 (G_{1B}).

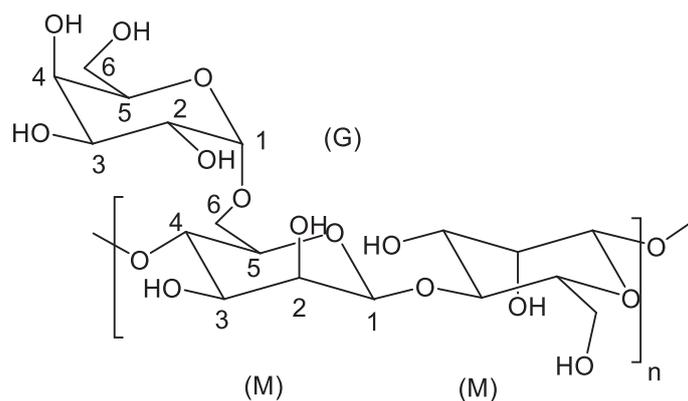


Figure 53 : Gomme de guar.

- Gomme de guar modifiée par télomérisation

Solide jaune, masse molaire moyenne du monomère du O- octadiényle gomme de guar varie selon le DS. Rendement isolé (DS de 0.25) de 77.3%, masse obtenue de 1.805 g.

RMN ^1H ($\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}/\text{DCI}$, 400MHz): δ (ppm): 0.98 (m, H_e , 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.3 (m, H_f , $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$), 1.87 (m, H_d , 2H, $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2$), 3-3.9 (m, 17 H, protons du cycle), 4.29 (d, $\text{H}_{\text{G1}\beta}$, 1H, O- CH-O), 4.48 (d, $\text{H}_{\text{M1}\beta}$, 1H, O- CH-O), 4.62 (m, $\text{H}_{\text{M1}\alpha}$, 1H, O- CH-O), 4.85 (H_a , 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}$), 4.9 (m, $\text{H}_{\text{G1}\alpha}$, 1H, O- CH-O), 7.57 (m, H_h , 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 7.59 (m, H_c , 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$), 7.8 (m, H_b , 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$), 7.87 (m, H_g , 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$),

RMN ^{13}C ($\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}/\text{DCI}$, 100 MHz): δ (ppm) : 27.04 (C_e , $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 32.59 (C_f , $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$), 32.98 (C_d , $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2$), 66.6; 66.75; 69.2; 70.28; 70.94; 71.89; 72.76, 74.82 (carbones des cycles glucosidiques), 93.53 ($\text{C}_{\text{M1}\alpha}$), 93.81 ($\text{C}_{\text{G1}\alpha}$), 96.52 ($\text{C}_{\text{G1}\beta}$), 100.4 ($\text{C}_{\text{M1}\beta}$), 111.16 (C_a , O- $\text{CH}_2\text{-CH}$), 128.13 (C_b , $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$), 130.17 (C_g , $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 130.29 (C_h , $\text{CH}_2=\text{CH}$), 133.85 (C_c , $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$).

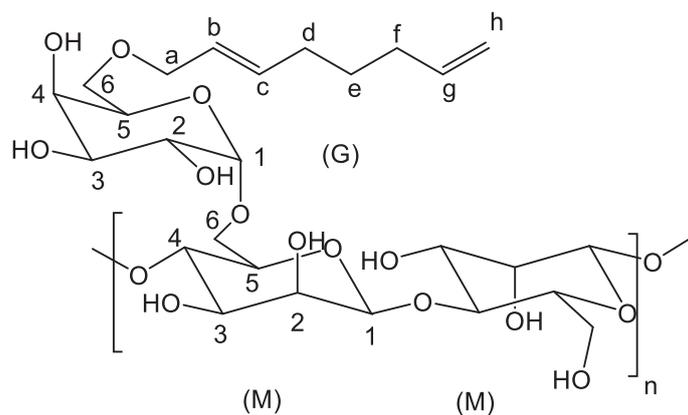


Figure 54 : O-octadiényle gomme de guar

Conclusion générale

Cette thèse présente la première télomérisation du butadiène avec des polysaccharides naturels non alimentaires comme le chitosane et la gomme de guar (une hémicellulose). Elle décrit aussi la synthèse de nouveaux terpénoïdes par télomérisation de l'isoprène avec l'éthanolamine, ce qui constitue, à notre connaissance, la première réaction de télomérisation d'un aminoalcool primaire avec l'isoprène.

Les activités et sélectivités des réactions ont été déterminées par des analyses de chromatographie gazeuse (GC) pour les terpénoïdes dérivés de l'éthanolamine, et par des analyses RMN (1D et 2D) pour les terpénoïdes et les polysaccharides modifiés. Ainsi, nous avons pu accéder aux conversions et aux degrés de substitution (DS) des polysaccharides modifiés. Des analyses élémentaires {C, H, N} ont été réalisées pour homologuer les structures et la pureté des produits obtenus. La stabilité thermique des télomères des carbohydrates (chitosane et gomme de guar) a été étudiée par analyse thermogravimétrique.

L'influence des paramètres réactionnels, tels que le solvant, le précurseur de palladium, la charge en catalyseur, le rapport ligand /palladium, la nature des ligands phosphines, la température et le temps de la réaction, la quantité de diène, la quantité de la base et l'utilisation ou non d'un surfactant ont été étudiés. Ainsi, les conditions réactionnelles ont pu être optimisées afin d'obtenir des rendements en produits visés optimaux (terpénoïdes), ou avec une grande gamme de degrés de substitution (DS) pour les dérivés des polysaccharides.

La télomérisation de l'isoprène avec l'éthanolamine conduit à l'obtention de nouveaux terpénoïdes bifonctionnalisés intéressants en présence d'un système catalytique Pd(acac)₂/phosphines, à 90 °C, sous 20 bar d'argon. La réaction a lieu exclusivement au niveau de la fonction amine primaire et aboutit à la formation de quatre familles de produits bien identifiés : les produits d'hydroamination (1), les monotélomères (2), les sesquiterpènes (3) et les ditélomères (4). Le rendement total et la sélectivité des produits varient avec le rapport isoprène/éthanolamine ainsi qu'en fonction du rapport ligand/palladium. Un compromis entre les propriétés stériques, électroniques et chélatantes des ligands (mono et diphosphines) doit toujours être pris en compte pour obtenir des meilleures performances catalytiques en fonction de l'objectif visé. Lors de l'étude, différents solvants ont été utilisés. Bien que le méthanol conduise aux meilleurs résultats, l'utilisation de l'isopropanol semble plus intéressante afin de limiter la toxicité du milieu réactionnel mais aussi développer cette réaction en milieu aqueux H₂O/*i*-PrOH par l'utilisation de phosphines hydrosolubles (TPPMS, TPPTS). Dans tous les cas, les monotélomères (2) sont les produits majoritaires formés.

La fonctionnalisation du chitosane et de la gomme de guar a permis la production des nouveaux bio-polymères modifiés par formation de nouvelles fonctions éthers et alkylamines par greffage d'une chaîne octadiényle sur les fonctions alcools et amines primaires de ces deux polysaccharides naturels sans enjeux alimentaires, respectivement. Cette réaction est catalysée par des complexes palladium/phosphine formés *in situ* à partir de Pd(acac)₂, Pd(OAc)₂ ou [Pd(allyl)Cl]₂ avec des phosphines hydrosolubles (TPPTS, TPPMS), et réalisée en présence ou en absence de base et/ou d'un surfactant (CTAB) dans un solvant aqueux (eau, eau/*i*-PrOH). L'eau, « solvant vert », s'est révélé être le meilleur solvant à utiliser pour la télomérisation du butadiène avec le chitosane et la gomme de guar. Cela permet de renforcer la protection de l'environnement en minimisant l'utilisation des solvants organiques (*i*-PrOH).

Avec le chitosane, comme dans le cas de l'éthanolamine, c'est l'amine primaire qui réagit alors que les fonctions hydroxyles restent intactes. Avec la gomme de guar, les techniques d'analyses utilisées n'ont pas permis de déterminer la régiosélectivité de la réaction entre les hydroxyles des unités mannose ou galactose. Aussi, nous n'avons pas donné dans les caractérisations la distribution des chaînes octadiényles entre ces deux monomères constitutifs du bio-polymère. Cependant, compte tenu de la structure de ce bio-polymère, il est raisonnable de proposer que la réaction a lieu au niveau de l'hydroxyle primaire de l'unité mannose ramifié pour des raisons stériques.

La télomérisation du chitosane a conduit à des degrés de substitution compris entre 0.03 et 0.6 tandis que ceux obtenus pour la télomérisation de la gomme de guar sont compris entre 0.01 et 0.31. Ainsi les DS peuvent être contrôlés en fonction des conditions expérimentales appliquées. La large gamme des DS obtenus dans la télomérisation du chitosane démontrent l'efficacité de la méthodologie. Avec un degré de substitution de 0.61, le plus élevé atteint pour la télomérisation du butadiène avec un polysaccharide, et un TON de 889, le chitosane se révèle être très réactif dans cette réaction de télomérisation, une réactivité plus élevée que celle observée pour la gomme de guar ou de l'amidon (DS de 0.3 et 0.31, respectivement). Malgré cette réactivité, la télomérisation de l'isoprène avec le chitosane en milieux aqueux (eau, eau/isopropanol) ou organique (méthanol) n'a pas abouti à ce jour.

Lors des travaux avec le chitosane, nous avons observé que la solubilité du polysaccharide dans le milieu réactionnel influait l'aspect des produits finaux obtenus soit sous forme de poudre ou de film polymère ce qui peut se révéler intéressant pour la fabrication des nouveaux biomatériaux.

Aussi, nous avons commencé à étudier les propriétés des matériaux obtenus (N-alkylchitosane et des O-octadiényle gomme de guar), en initiant cette étude par la stabilité thermique à l'aide

de l'analyse thermogravimétrique. Cette étude a montré que les polysaccharides modifiés présentent une stabilité thermique jusqu'à 200 °C dans la plupart des cas. Des études relatives à d'autres propriétés physico-chimiques telles que l'angle de contact, la viscosité, caractère hydrophile-hydrophobe, seront réalisées. Elles sont nécessaires afin de déterminer les domaines d'applications potentielles de ces produits.