



**HAL**  
open science

# Etude de la réaction Carbamate / Aldéhyde et son application vers de nouveaux matériaux thermodurcissables

David Gérard

► **To cite this version:**

David Gérard. Etude de la réaction Carbamate / Aldéhyde et son application vers de nouveaux matériaux thermodurcissables. Matériaux. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LY-SEI105 . tel-03210609

**HAL Id: tel-03210609**

**<https://theses.hal.science/tel-03210609>**

Submitted on 28 Apr 2021

**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 : 2020LYSEI105

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

**Ecole Doctorale N° 034**  
**Matériaux de Lyon**

**Spécialité/ discipline de doctorat :**  
Sciences des matériaux

Soutenue publiquement le 27/11/2020, par :  
**David GERARD**

---

**Etude de la réaction Carbamate /  
Aldéhyde et son application vers de  
nouveaux matériaux thermodurcissables**

---

Devant le jury composé de :

GUILLAUME, Sophie  
ZINCK, Philippe  
POPOWYCZ, Florence

Directrice de Recherche  
Professeur des Universités  
Professeur des Universités

Université Rennes 1  
Université de Lille  
INSA-Lyon

Rapporteuse  
Rapporteur  
Présidente

FLEURY, Etienne  
MECHIN, Françoise  
SAINT-LOUP, René

Professeur des Universités  
Chargée de recherche  
Docteur

INSA-Lyon  
INSA-Lyon  
Roquette Frères

Directeur de thèse  
Encadrante  
Encadrant



**Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020**

<b>SIGLE</b>	<b>ECOLE DOCTORALE</b>	<b>NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE</b>
<b>CHIMIE</b>	<b><u>CHIMIE DE LYON</u></b> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a> INSA : R. GOURDON	<b>M. Stéphane DANIELE</b> Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b><u>ÉLECTRONIQUE,</u></b> <b><u>ÉLECTROTECHNIQUE,</u></b> <b><u>AUTOMATIQUE</u></b> <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a> Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN <a href="mailto:ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr">ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr</a>	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 <a href="mailto:gerard.scorletti@ec-lyon.fr">gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b><u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME,</u></b> <b><u>MICROBIOLOGIE,</u></b> <b><u>MODÉLISATION</u></b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a> Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES <a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Philippe NORMAND</b> UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:philippe.normand@univ-lyon1.fr">philippe.normand@univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b><u>INTERDISCIPLINAIRE</u></b> <b><u>SCIENCES-SANTÉ</u></b> <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a> Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE <a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Sylvie RICARD-BLUM</b> Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 <a href="mailto:sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr">sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<b><u>INFORMATIQUE ET</u></b> <b><u>MATHÉMATIQUES</u></b> <a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Hamamache KHEDDOUCI</b> Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 <a href="mailto:hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr">hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<b><u>MATÉRIAUX DE LYON</u></b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a> Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction <a href="mailto:ed.materiaux@insa-lyon.fr">ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIÈRE</b> INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 <a href="mailto:jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b><u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE,</u></b> <b><u>GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u></b> <a href="http://edmega.universite-lyon.fr">http://edmega.universite-lyon.fr</a> Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jocelyn BONJOUR</b> INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr">jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<b><u>ScSo*</u></b> <a href="http://ed483.univ-lyon2.fr">http://ed483.univ-lyon2.fr</a> Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 <a href="mailto:veronique.cervantes@univ-lyon2.fr">veronique.cervantes@univ-lyon2.fr</a>	<b>M. Christian MONTES</b> Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 <a href="mailto:christian.montes@univ-lyon2.fr">christian.montes@univ-lyon2.fr</a>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



# Remerciements

---

Ce manuscrit est le témoignage de nombreux mois de thèses réalisés au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères à l'INSA de Lyon (IMP, UMR CNRS 5223). Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de thèse, Etienne FLEURY, directeur de l'IMP@INSA, ainsi qu'à mes encadrants, Françoise MECHIN côté IMP@INSA et René Saint-Loup côté Roquette Frères, pour leurs conseils, leur soutien et leur disponibilité tout au long de ce projet. Je tiens également à remercier Jean-Pierre PASCAULT, qui nous a quitté en avril 2020, dont la rigueur et l'implication resteront toujours pour moi un exemple.

Je voudrais remercier les membres de mon jury de thèse, Florence POPOWYCZ, Sophie GUILLAUME et Philippe ZINCK pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'IMP pour leur aide et leurs conseils au jour le jour, et notamment Isa et Mallou pour leur gentillesse et sans qui le côté administratif serait un vrai casse-tête. Un grand merci à Catherine LADAVIERE pour sa collaboration en MALDI-TOF, qui a pris le temps de répondre à mes nombreuses questions. Je remercie également Fernande DA CRUZ, Carlos FERNANDEZ de ALBA et Patrick GOETINCK pour leur aide précieuse en RMN.

Je remercie évidemment tous les doctorants, post-docs et autres non-permanents de l'IMP@INSA pour leur accueil et pour avoir participé à forger cette expérience inoubliable. Je remercie tout particulièrement mes co-bureaux du 2<sup>ème</sup> étage pour leurs conseils (plus ou moins) scientifiques et surtout pour tout le reste. Merci donc à Guillaume, Emma, Jérémy et Marc, (sans oublier Titus, Bobby, Willy et toutes les autres plantes) pour tous les bons moments passés en votre compagnie.

J'ai une pensée pour mes camarades de feu IFMAS à Lille, et notamment ceux de la « Polym de l'ambiance », Sarah, Imen, Andy, Mathilde et Papy, pour cette première année de thèse pour le moins mouvementée !

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes parents et toute ma famille pour leur soutien sans faille. Mes amis, ceux de longue date jusqu'aux plus récents, pour ces moments de détente trop rares, mais toujours bienvenus.

Et enfin, je voudrais te remercier Ketty, ton amour m'a donné la force de traverser les moments les plus difficiles, et je n'en serais sûrement pas ici sans toi.



# Sommaire générale

---

<b>Introduction générale</b> .....	10
------------------------------------	----

## **Chapitre 1 : Etat de l'art : principales voies de synthèse vers les polyuréthanes sans isocyanate**

Introduction.....	17
1. Réaction de transuréthanisation .....	20
1.1. Synthèse de précurseurs carbamatés sans phosgène ni isocyanate .....	20
1.1.1. Synthèse des bis-alkylcarbammates .....	21
1.1.2. Synthèse des bis-hydroxyalkylcarbammates .....	22
1.1.3. Synthèse des précurseurs difonctionnels carbamate-alcool (de type A-B).....	23
1.2. Des carbammates aux polyuréthanes .....	23
1.2.1. Polycondensation des bis-alkylcarbammates avec des polyols.....	25
1.2.2. Polycondensation des bis-hydroxyalkylcarbammates (BHC) .....	27
1.2.3. Polycondensation des précurseurs difonctionnels carbamate-alcool (type A-B)	29
1.3. Options à partir de composés biosourcés .....	30
2. Les Poly(hydroxyuréthanes) (PHU) .....	33
2.1. Précurseurs des PHU .....	33
2.1.1. Routes principales pour la synthèse des carbonates cycliques .....	34
2.1.2. Synthèse de bis-carbonates cycliques (bis-CC) .....	37
2.2. Réaction modèle amine / carbonate cyclique.....	38
2.2.1. Mécanisme de la réaction d'aminolyse .....	39
2.2.2. Cinétique et conditions réactionnelles .....	40
2.2.3. Sélectivité de la réaction .....	41

2.3.	Synthèse de PHUs.....	43
2.3.1.	Conditions réactionnelles.....	44
2.3.2.	Limite de masse molaire des PHU.....	46
2.3.3.	Propriétés thermomécaniques et applications des matériaux.....	47
2.4.	PHU à partir de ressources biosourcées.....	48
2.4.1.	Précurseurs à partir d'huiles végétales et dérivés .....	49
2.4.2.	Précurseurs à partir de dérivés de sucres .....	51
2.4.3.	Précurseurs à partir du bois .....	53
2.4.4.	Relation entre origine des ressources et propriétés des matériaux PHU.....	55
	Conclusion et perspectives.....	59

## ***Chapitre 2 : Une nouvelle voie de synthèse de fonctions uréthane : la réaction Carbamate / Aldéhyde***

	Introduction.....	75
1.	Présentation de la réaction Carbamate / Aldéhyde .....	77
1.1.	Les Carbamates et leurs synthèses.....	77
1.1.1.	Synthèses de carbamates primaires sans phosgène.....	78
1.1.2.	La transcarbamation : vers des carbamates primaires moins nocifs.....	80
1.2.	La réaction Carbamate / Aldéhyde, une réaction peu étudiée .....	81
2.	Synthèse de nouveaux précurseurs carbamates primaires.....	85
2.1.	Matériel et méthodes.....	86
2.1.1.	Produits utilisés .....	86
2.1.2.	Protocoles expérimentaux .....	86
2.1.3.	Méthodes d'analyse .....	88
2.2.	Résultats et discussion.....	89
2.2.1.	Synthèse du précurseur dihydroxyuréthane.....	89

2.2.2.	Synthèse du dicarbamate à partir du DHU .....	91
2.2.3.	Détermination de la structure réelle de DHU-C.....	92
3.	Réaction carbamate / aldéhyde modèle.....	94
3.1.	Matériel et méthodes.....	94
3.1.1.	Produits utilisés .....	95
3.1.2.	Protocole de synthèse classique .....	97
3.1.3.	Méthode d'analyse (RMN) .....	98
3.2.	Etude de paramètres .....	98
3.2.1.	Influence de l'aldéhyde (IA) .....	99
3.2.2.	Influence du catalyseur (IC).....	107
3.2.3.	Rôle de l'anhydride acétique.....	111
4.	Etude mécanistique de la réaction carbamate / aldéhyde.....	114
4.1.	Proposition d'un mécanisme réactionnel .....	114
4.1.1.	Le mécanisme proposé.....	114
4.1.2.	Justification du mécanisme .....	115
4.2.	Observation de l'intermédiaire réactionnel .....	118
4.2.1.	Observation directe.....	119
4.2.2.	Observation indirecte.....	120
	Conclusion .....	125

### ***Chapitre 3 : Polymérisation linéaire et tridimensionnelle : vers de nouveaux PU thermodurcissables***

	Introduction.....	135
1.	La réaction carbamate / aldéhyde dans les brevets DOW Chemicals .....	137
1.1.	Les revendications .....	137

1.2.	Cadre de notre projet .....	140
2.	Polymérisation linéaire .....	143
2.1.	Matériel et méthodes .....	143
2.1.1.	Produits utilisés .....	143
2.1.2.	Protocoles expérimentaux .....	145
2.1.3.	Méthodes d'analyse .....	147
2.2.	Résultats et discussion.....	150
2.2.1.	Premiers essais et premières problématiques.....	151
2.2.2.	Calcul de DP par RMN <sup>13</sup> C quantitative .....	155
2.2.3.	Etude par spectrométrie de masse MALDI-TOF.....	157
2.2.4.	Remplacement de l'anhydride acétique .....	160
2.2.5.	Stabilité en température .....	168
3.	Formation d'un réseau PU sans isocyanate ni phosgène .....	172
3.1.	Matériel et méthodes .....	172
3.1.1.	Produits utilisés .....	173
3.1.2.	Protocoles de synthèse classique.....	174
3.1.3.	Méthode d'analyse : taux d'insoluble .....	175
3.2.	Résultats et discussion.....	176
3.2.1.	Influence du rapport entre fonction aldéhyde et carbamate.....	177
3.2.2.	Influence du catalyseur acide.....	179
3.2.3.	Influence de la température .....	182
3.2.4.	Influence de l'atmosphère .....	183
	Conclusion .....	187
	<b>Conclusion générale</b> .....	190
	<b>Annexes</b> .....	194

# Introduction générale

---

Un matériau thermodurcissable est un matériau polymère pouvant subir des réactions de réticulation entre ses chaînes par l'action de la chaleur ou d'un rayonnement, résultant alors en la formation d'un réseau tridimensionnel infusible et insoluble. Ces matériaux peuvent être utilisés pour de nombreuses applications allant des objets de dimension macroscopique finis aux mousses isolantes en passant par les adhésifs ou encore les revêtements.

Parmi les polymères utilisés pour faire des matériaux thermodurcissables, les polyuréthanes (PU) occupent une place de choix et trouvent des applications dans de multiples domaines de la vie courante. Cependant, la synthèse de ces matériaux PU thermodurcissables nécessite encore aujourd'hui des composés toxiques, tels que les isocyanates et le phosgène, dont l'utilisation est de plus en plus réglementée.

De nombreuses équipes de recherche se sont ainsi penchées sur cette problématique, en vue d'apporter des voies alternatives économiques, industrialisables et plus respectueuses de l'environnement et de la santé. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de thèse dont l'objectif est de développer une voie originale pour accéder à des réseaux PU sans isocyanate ni phosgène. Cette thèse a été réalisée avec le soutien de l'Agence Nationale de Recherche dans le cadre du projet d'investissement d'avenir ANR « NEW CURE » en partenariat entre le laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'INSA de Lyon (UMR 5223), l'entreprise Roquette Frères et l'ex Institut Français des Matériaux AgroSourcés (IFMAS), fermé en 2018.

La stratégie initiale de ce projet était l'utilisation d'un système réticulant « carbamate / aldéhyde » pour obtenir un réseau PU. Cette voie de synthèse peu décrite devait ainsi se dérouler en deux étapes :

- La synthèse de nouveaux précurseurs porteurs de fonctions carbamate latérales
- La réticulation de ces composés avec un dialdéhyde biosourcé : le DiFormylFurane (DFF)

Cependant, le manque de connaissances sur ce système réactionnel lié au nombre très faible d'études sur le sujet nous a obligé à réviser notre stratégie, et ainsi commencer par nous pencher sur la compréhension de cette réaction peu connue avant de pouvoir l'utiliser dans des systèmes polymérisables. Le présent manuscrit se divise ainsi en trois chapitres détaillant les différentes étapes de nos travaux :

- Le premier chapitre propose une étude bibliographique sur les différentes voies de synthèse de polyuréthanes sans isocyanate ni phosgène étudiées à ce jour. Nous avons particulièrement axé cette étude sur deux voies principales, à savoir la transuréthanisation et la synthèse de polyhydroxyuréthanes.
  
- Le second chapitre propose une présentation de la réaction d'intérêt, la réaction carbamate / aldéhyde, avec notamment la synthèse de nouveaux précurseurs polycarbamate, mais surtout un système de réactions modèles permettant par la suite de mettre en place une étude mécanistique de cette réaction.
  
- Enfin, le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit s'attachera à transposer les méthodes de synthèse acquises dans le chapitre précédent à des systèmes multifonctionnels pour l'élaboration de PU linéaires et de réseaux PU par réaction carbamate / aldéhyde.

# Chapitre 1 - Etat de l’art : principales voies de synthèse vers les polyuréthanes sans isocyanate

---

## Table des matières

Liste des figures.....	14
Liste des tableaux.....	16
Introduction.....	17
1. Réaction de transuréthanisation .....	20
1.1. Synthèse de précurseurs carbamatés sans phosgène ni isocyanate .....	20
1.1.1. Synthèse des bis-alkylcarbammates .....	21
1.1.2. Synthèse des bis-hydroxyalkylcarbammates .....	22
1.1.3. Synthèse des précurseurs difonctionnels carbamate-alcool (de type A-B).....	23
1.2. Des carbammates aux polyuréthanes .....	23
1.2.1. Polycondensation des bis-alkylcarbammates avec des polyols .....	25
1.2.2. Polycondensation des bis-hydroxyalkylcarbammates (BHC) .....	27
1.2.3. Polycondensation des précurseurs difonctionnels carbamate-alcool (type A-B)	29
1.3. Options à partir de composés biosourcés .....	30
2. Les Poly(hydroxyuréthanes) (PHU) .....	33
2.1. Précurseurs des PHU .....	33
2.1.1. Routes principales pour la synthèse des carbonates cycliques .....	34
2.1.2. Synthèse de bis-carbonates cycliques (bis-CC) .....	37
2.2. Réaction modèle amine / carbonate cyclique.....	38

2.2.1.	Mécanisme de la réaction d’aminolyse .....	39
2.2.2.	Cinétique et conditions réactionnelles .....	40
2.2.3.	Sélectivité de la réaction .....	41
2.3.	Synthèse de PHUs .....	43
2.3.1.	Conditions réactionnelles.....	44
2.3.2.	Limite de masse molaire des PHU .....	46
2.3.3.	Propriétés thermomécaniques et applications des matériaux.....	47
2.4.	PHU à partir de ressources biosourcées.....	48
2.4.1.	Précurseurs à partir d’huiles végétales et dérivés .....	49
2.4.2.	Précurseurs à partir de dérivés de sucres .....	51
2.4.3.	Précurseurs à partir du bois .....	53
2.4.4.	Relation entre origine des ressources et propriétés des matériaux PHU.....	55
Conclusion et perspectives.....		59
Bibliographie : .....		60

## Liste des figures

Figure 1 - Réaction de polyaddition entre un diol et un diisocyanate donnant un polyuréthane .....	17
Figure 2 - Bilan des principales voies de synthèses de PU classées en fonction des quantités de phosgène et d'isocyanate mises en œuvre <sup>5,6</sup> .....	18
Figure 3 - Schéma de la réaction de transuréthanisation .....	20
Figure 4 - Les principales voies pour accéder aux PU par transuréthanisation en fonction du précurseur utilisé.....	21
Figure 5 - Synthèse d'un bis-méthylcarbamate à partir de diamine et de CDM .....	21
Figure 6 - Synthèse d'un bis-hydroxyéthylcarbamate à partir de diamine et de carbonate d'éthylène.....	22
Figure 7 - Préparation d'un précurseur de type A-B (carbamate-alcool) à partir d'une diamine et d'ε-Caprolactone (i) ou d'un amino alcool et d'ε-Caprolactame (ii) <sup>33</sup> .....	23
Figure 8 - Voies de synthèses de PEU sans et avec isocyanate selon Shen <i>et al.</i> <sup>37</sup> .....	26
Figure 9 - Formation de groupements urée par métathèse <sup>36</sup> .....	27
Figure 10 - Formation de groupements urée et carbonate par réaction entre un carbamate et un groupement hydroxyle <sup>37</sup> .....	27
Figure 11 - Réaction secondaire de transfert intramoléculaire donnant lieu à la formation d'une fonction urée interne <sup>39</sup> .....	28
Figure 12 - Exemples de précurseurs de type AB trouvés dans la littérature.....	29
Figure 13 – Synthèse de précurseurs de type AB à partir d'acides gras <sup>7,8</sup> .....	32
Figure 14 - Schéma réactionnel de la synthèse d'oligomères PU par Groszos <i>et al.</i> <sup>49</sup> .....	33
Figure 15 - Structures de quelques 5CC commerciaux .....	34
Figure 16 - Voies principales pour la synthèse des 5CC <sup>17</sup> .....	34
Figure 17 - Schéma réactionnel de la synthèse d'un 5CC à partir d'un diol et d'urée <sup>17,57</sup> .....	35
Figure 18 - Cycle catalytique proposé par Aoyagi <i>et al.</i> pour le mécanisme de synthèse d'un 5CC à partir d'époxyde et de CO <sub>2</sub> <sup>59</sup> .....	36
Figure 19 - Synthèse d'un 6CC à partir d'oxétane .....	37
Figure 20 - Stratégies principales pour la synthèse des bis-5CC.....	38
Figure 21 - Réaction modèle donnant des hydroxyuréthanes (HU) à partir de 5CC et 6CC....	38
Figure 22 – Mécanisme en trois étapes de la réaction d'aminolyse des carbonates cycliques, proposé par Garipov <i>et al.</i> <sup>63</sup> .....	39
Figure 23 - Structure de la thio-urée et du TBD .....	41
Figure 24 - Synthèse de PHU à partir de bis-5CC et de diamine .....	43
Figure 25 - Réactions secondaires sur les hydroxyuréthanes menant à la formation d'urées et d'oxazolidinones <sup>79</sup> .....	46
Figure 26 - Structure d'un triglycéride, où R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> et R <sub>3</sub> sont des chaînes d'acides gras comportant différents nombres d'insaturations en fonction de l'huile végétale d'origine ....	49

Figure 27 - Epoxydation de l’huile de soja suivie de sa carbonatation par le CO <sub>2</sub> en présence de tetra-n-butylammonium bromide (TBAB) pour obtenir l’huile de soja carbonatée (HSC).	50
Figure 28 - Synthèse du carbonate de glycérol (CG) à partir du glycérol et de CO <sub>2</sub> .....	51
Figure 29 - Synthèse d'un PHU à partir de carbonate de glycérol et de chlorure de sébacoylène par réaction de couplage <sup>64</sup> .....	51
Figure 30 - Synthèse d'un bis-5CC à partir du diglycérol <sup>103</sup> .....	51
Figure 31 - Exemples de poly-5CC issus de différents dérivés de sucres <sup>104-108</sup> .....	52
Figure 32 - Structure chimique d'une lignine .....	53
Figure 33 - Synthèse de PHU à partir d'huile de soja carbonatée et de lignine <sup>109</sup> .....	54
Figure 34 - Synthèse d'un bis-5CC renouvelable à partir de créosol <sup>111</sup> .....	54
Figure 35 - Synthèse d'un bis-5CC renouvelable à partir de vanilline <sup>112</sup> .....	55
Figure 36 - Synthèses de bis-5CC et de diamine à partir du limonène <sup>17</sup> .....	55

## Liste des tableaux

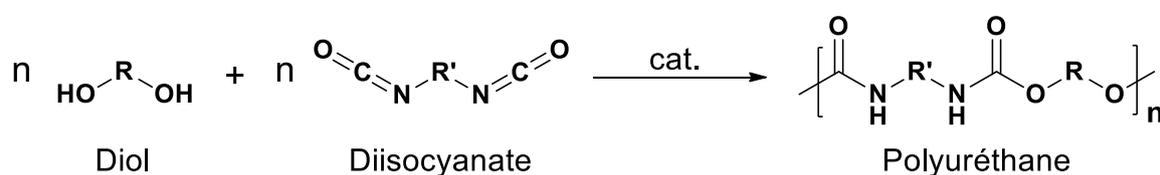
Tableau 1 - Synthèses de PU sans isocyanate par transuréthanisation décrites dans la littérature .....	24
Tableau 2 - Synthèses de PU sans isocyanate par transuréthanisation à partir de précurseurs biosourcés .....	30
Tableau 3 - Résultats de la réaction du 5CC (R = CH <sub>2</sub> OPh dans la Figure 21-(i)) avec différentes amines <sup>15,69</sup> .....	42
Tableau 4 - Résultats de la réaction de différents 5CC avec l'hexylamine à 70°C <sup>15,69</sup> .....	42
Tableau 5 - Résumé des synthèses de PHU disponibles dans la littérature .....	43
Tableau 6 - Compositions en acides gras des triglycérides issus de différentes huiles végétales (en pourcentage massique) <sup>89-91</sup> .....	49
Tableau 7 - Synthèses de PHU obtenus à partir de poly-5CC issus de différentes ressources naturelles.....	56

## Introduction

Dans le contexte actuel de développement d'une chimie durable en accord avec les nouvelles réglementations en matière d'environnement et de sécurité des travailleurs, les groupes de recherche académiques et industriels cherchent des solutions de remplacement des produits dangereux et/ou issus de ressources fossiles.

Les polyuréthanes (PU) sont des polymères polyvalents dont les propriétés peuvent être ajustées en fonction de l'application visée. Pour cette raison, depuis la première synthèse de PU en 1947 par Otto Bayer *et al.*<sup>1</sup>, ces polymères sont utilisés dans de nombreux domaines en tant que mousse, adhésif, revêtement, résine ou élastomère. Ces produits présentent ainsi un intérêt grandissant pour l'industrie. En effet, la production globale de PU atteignait 16 millions de tonnes en 2016 pour un marché de plus de 56 milliards de dollars.<sup>2</sup> De plus, d'après *Mordor Intelligence*, le marché des PU pourrait atteindre plus de 79 milliards de dollars d'ici 2021.<sup>3</sup>

Classiquement, les PU sont produits par la réaction de polyaddition entre un groupement hydroxyle (-OH) d'un diol ou d'un polyol avec un groupement isocyanate (-NCO) provenant d'un diisocyanate ou d'un polyisocyanate (*Figure 1*). La réaction est généralement opérée en présence d'une amine tertiaire comme catalyseur basique, en particulier le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) ou le dilaurate de dibutylétain (DBTDL).



**Figure 1 - Réaction de polyaddition entre un diol et un diisocyanate donnant un polyuréthane**

L'utilisation de ces composés isocyanate est le cœur de la problématique actuelle des PU. En effet, les isocyanates sont très toxiques et peuvent causer de sévères irritations, des problèmes respiratoires pouvant aller jusqu'à la mort.<sup>4</sup> De plus, ces composés sont directement produits à partir de leur amine correspondante et de phosgène lui-même très toxique.

Le développement de voies de synthèses alternatives utilisant des précurseurs de PU moins dangereux et potentiellement biosourcés présente alors un intérêt de plus en plus important, tant pour l'industrie que pour le monde académique. La *Figure 2* présente les principales voies de synthèse de PU en fonction de leur dépendance en phosgène et en isocyanate.

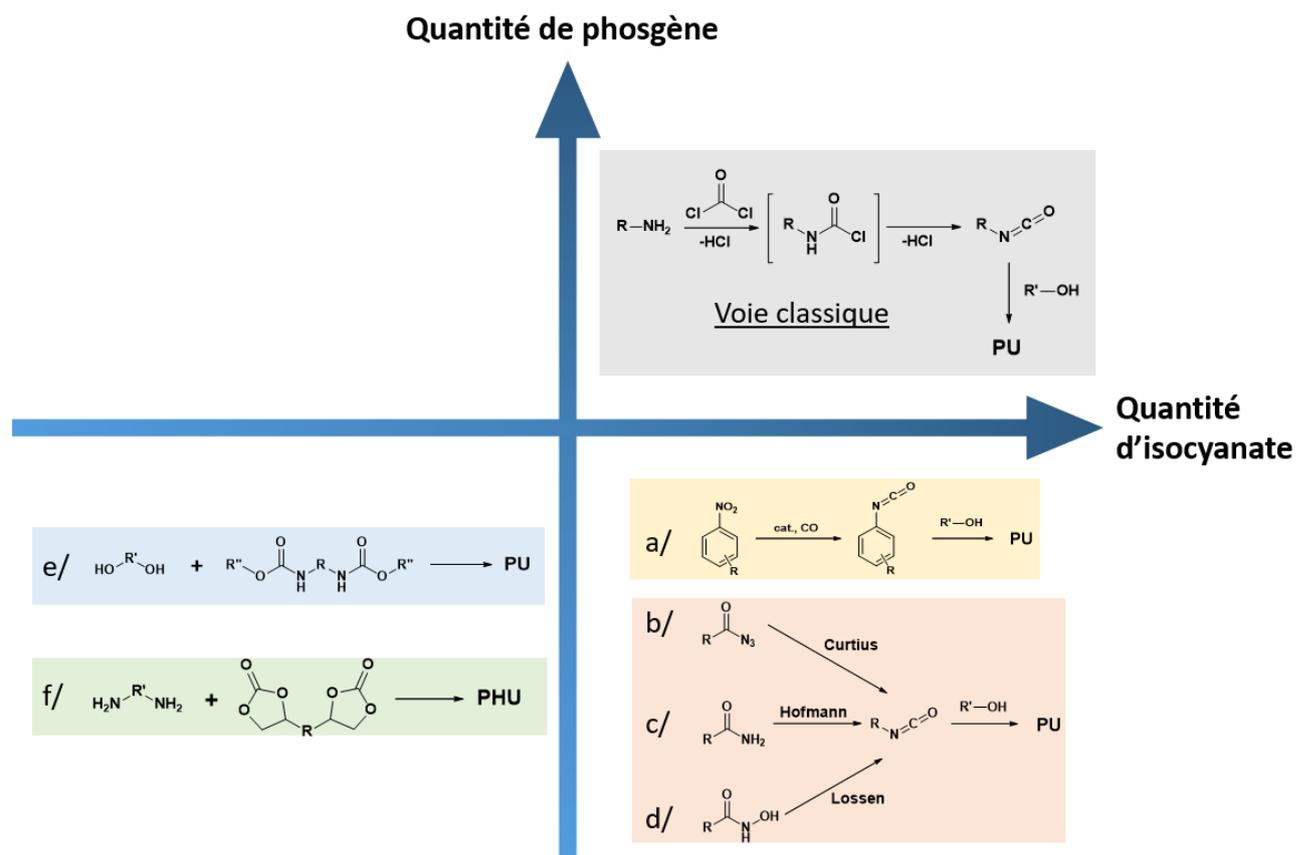


Figure 2 - Bilan des principales voies de synthèses de PU classées en fonction des quantités de phosgène et d'isocyanate mises en œuvre<sup>5,6</sup>

De nombreuses équipes se sont intéressées tout d'abord au développement de nouveaux isocyanates comme précurseurs de PU, sans utiliser de phosgène pour leur synthèse.<sup>5,6</sup> On peut ainsi citer la réaction de carbonylation réductrice de composés nitroaromatiques (Cf. **Figure 2.a**) permettant d'obtenir des isocyanates aromatiques de manière simple à partir de monoxyde de carbone CO. Cependant, des traces de catalyseur métallique très toxique restent présentes dans le produit final, rendant cette voie non applicable pour des applications industrielles.<sup>5</sup> Des réactions de réarrangement bien connues ont également été envisagées pour obtenir des PU sans utilisation de phosgène par la polycondensation de polyols avec des polyisocyanates obtenus *in situ* (Cf. **Figure 2.b, c et d**).<sup>7,8</sup> Toutes ces voies, bien que permettant de s'affranchir de l'utilisation de phosgène, ne sont pas des options acceptables pour remplacer la voie classique dans la mesure où plusieurs réactifs mis en jeu lors de ces synthèses restent très dangereux à manipuler.<sup>9</sup> Deux voies de synthèse ne présentant pas ces inconvénients sortent du lot et s'avèrent être les voies les plus étudiées et les plus prometteuses vers des PU sans isocyanate ni phosgène. Il s'agit de la polycondensation par transuréthanisation entre un diol et un bis-carbamate (Cf. **Figure 2.e**)<sup>10-13</sup> et de la réaction de polyaddition entre des amines et des carbonates cycliques pour donner des poly(hydroxyuréthanes) (PHU) (Cf. **Figure 2.f**).<sup>14-18</sup>

La première partie de ce chapitre va s’intéresser au procédé de transuréthanisation, à commencer par la synthèse, sans phosgène ni isocyanate, des précurseurs carbamate, suivie de leur polycondensation avec des polyols pour finir avec des alternatives biosourcées pour cette voie. Par la suite, nous détaillerons l’obtention de PHU *via* la réaction entre des carbonates cycliques et des amines, en nous intéressant à la synthèse de ces précurseurs et aux options biosourcées que cette voie nous propose.

## 1. Réaction de transuréthanisation

Les carbamates sont une famille de composés organiques porteurs de la fonction R-NH-COOR'. Ils correspondent aux esters N-substitués de l'acide carbamique. Ils peuvent être synthétisés en utilisant de nombreuses voies différentes, la plus classique étant par phosgénation d'une amine en présence d'un alcool. Il est également possible de les obtenir *via* les réactions de réarrangement de Curtius, Hofmann et Lossen (*Figure 2 b,c,d*).<sup>6</sup> Ion *et al.* ont également obtenu des carbamates à partir de CO<sub>2</sub>, d'une amine et d'un alcool en présence d'un catalyseur au césium (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).<sup>19</sup>

Les carbamates sont très étudiés en tant qu'intermédiaires clés dans la synthèse d'isocyanates sans phosgène<sup>5</sup> mais ils peuvent aussi réagir directement avec un alcool pour former un uréthane par une réaction de transuréthanisation, aussi appelée transcarbamoylation (*Figure 3*). Le sous-produit généré par cette réaction est un alcool, souvent de faible masse molaire.

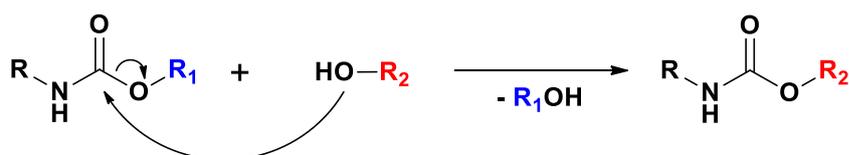


Figure 3 - Schéma de la réaction de transuréthanisation

L'utilisation de réactifs multifonctionnels permet ainsi d'obtenir un PU par polycondensation, ayant une structure similaire à celle des PU produits par voie classique, ouvrant ainsi la voie au développement de PU sans isocyanate ayant les mêmes caractéristiques que les PU classiques. C'est dans cette optique que de nombreux monomères bis-carbamates ont été synthétisés afin d'étudier leur polycondensation avec différents polyols.

### 1.1. Synthèse de précurseurs carbamatés sans phosgène ni isocyanate

Comme indiqué précédemment, les carbamates peuvent être synthétisés de nombreuses manières.<sup>5,6</sup> Néanmoins, nous allons ici uniquement nous intéresser aux voies de synthèses pour obtenir des monomères bis-carbamate en ne mettant en œuvre ni phosgène, ni isocyanate. Il est intéressant de noter que plusieurs voies existent en fonction du précurseur carbamate utilisé (*Figure 4*). On différencie alors trois types de précurseurs pouvant ensuite donner des PU : les bis-alkylcarbamates, les bis-hydroxyalkylcarbamates et les précurseurs difonctionnels carbamate-alcool, aussi appelés précurseurs de type A-B.

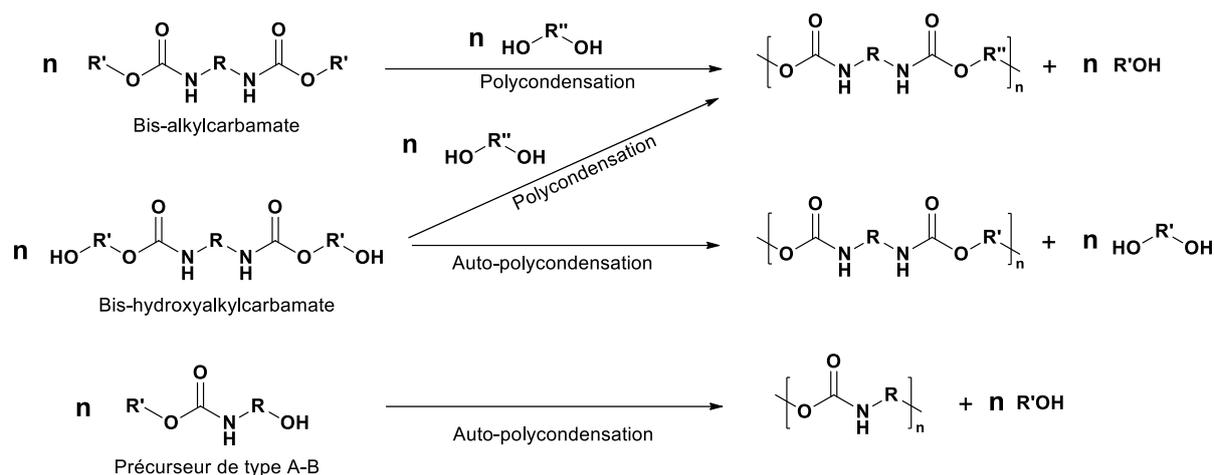


Figure 4 - Les principales voies pour accéder aux PU par transuréthanisation en fonction du précurseur utilisé

### 1.1.1. Synthèse des bis-alkylcarbamates

Les bis-alkylcarbamates peuvent être facilement synthétisés à partir de diisocyanate et d'un alcool simple comme par exemple le méthanol ou le phénol. Mais pour s'affranchir de l'utilisation d'isocyanate, la méthode privilégiée est celle faisant réagir, en présence d'un catalyseur, une diamine avec un excès de dialkylcarbonate, généralement le carbonate de diméthyle (CDM) (Figure 5).<sup>13,20</sup> Ce dernier est classiquement obtenu par une réaction entre le méthanol et le phosgène. Cependant plusieurs voies sans phosgène sont décrites en utilisant du monoxyde de carbone, du dioxygène et du méthanol<sup>21</sup> ; ou encore à partir de dioxyde de carbone et de méthanol.<sup>22</sup>

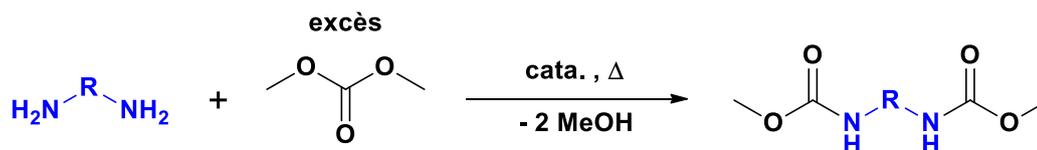


Figure 5 - Synthèse d'un bis-méthylcarbamate à partir de diamine et de CDM

La réaction, dite de méthoxycarbonylation, entre la diamine et le CDM se fait généralement en excès de CDM, liquide à température ambiante ( $T_{\text{eb}} = 90^\circ\text{C}$ ), afin de solubiliser la diamine et ainsi éviter d'utiliser un solvant organique supplémentaire.<sup>9</sup> Différents catalyseurs pour cette réaction peuvent être trouvés dans la littérature. Les catalyseurs métalliques furent les premiers à être développés pour cette réaction, souvent à base de plomb, titane ou zirconium.<sup>23</sup> Baba *et al.* ont pour leur part utilisé l'acétate de zinc  $\text{Zn(OAc)}_2$  pour obtenir le diméthyltoluène-2,4-dicarbamate et le diméthyl-4,4'-méthylènediphényldicarbamate en 2 h avec un rendement supérieur à 96 %.<sup>24</sup>

Les catalyseurs métalliques ont cependant rapidement été remplacés par des catalyseurs organiques. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont utilisé le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) et mené la réaction à 80°C pendant 6 h avec d'excellents résultats.<sup>13,20,25,26</sup> De même, Deepa *et al.* ont obtenu le diméthyl-1,6-hexaméthylènedicarbamate avec du méthoxyde de sodium en tant que catalyseur, à reflux pendant 6 h.<sup>27,28</sup> Toujours en présence de catalyseurs organiques, Kumar et Jain ont réalisé la synthèse de différents méthylcarbammates à partir de différentes amines et de CDM, catalysée par un mélange de L-Proline et de bromure de tétrabutylammonium (TBAB), après 3 h à température ambiante.<sup>29</sup> Une autre route, envisagée par Zhou *et al.*, est l'utilisation de liquides ioniques en tant que catalyseurs. Ce groupe a ainsi étudié plusieurs liquides ioniques imidazolium et a notamment pu obtenir la méthoxycarbonylation totale de l'hexaméthylène diamine en quelques heures à moins de 100°C avec le liquide ionique [MIm(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]TfO.<sup>30</sup>

### 1.1.2. Synthèse des bis-hydroxyalkylcarbammates

La synthèse des bis-hydroxyalkylcarbammates est très similaire à celle de leurs homologues non hydroxylés vue précédemment. Ici, la diamine est ajoutée sur un carbonate cyclique, tel que le carbonate d'éthylène (*Figure 6*). Cette réaction a l'avantage d'être exothermique et de ne pas avoir impérativement besoin de catalyseur, permettant ainsi d'utiliser des conditions réactionnelles douces telles que la température ambiante. De plus, le carbonate d'éthylène peut être obtenu facilement à partir d'oxyde d'éthylène et de CO<sub>2</sub>, ce qui en fait un précurseur intéressant pour la synthèse de PU plus propres.

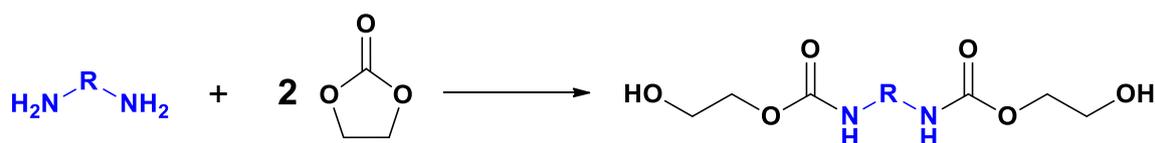


Figure 6 - Synthèse d'un bis-hydroxyéthylcarbamate à partir de diamine et de carbonate d'éthylène

Rokicki *et al.* ont ainsi réalisé cette réaction à température ambiante dans le dichlorométhane, avec un rendement supérieur à 94 % au bout de 40 min.<sup>31</sup> Plus tard, Deng *et al.* ont fait cette même réaction en masse, mais en augmentant la température jusqu'à 120°C.<sup>32</sup>

Cette réaction sera étudiée plus en détail dans la suite de ce chapitre étant donné qu'elle est à la base de la synthèse des poly(hydroxy uréthane)s (PHU).

### 1.1.3. Synthèse des précurseurs difonctionnels carbamate-alcool (de type A-B)

Une approche intéressante pour obtenir des PU originaux et sans isocyanates ni phosgène est l'utilisation de monomères difonctionnels de type A-B, c'est-à-dire portant deux fonctionnalités différentes. En l'occurrence, les précurseurs qui nous intéressent portent à la fois une fonction carbamate et une fonction alcool. Sharma *et al.* ont réussi à obtenir ce type de composé *via* une synthèse en deux étapes, à partir d'une diamine, d' $\epsilon$ -caprolactone et de dialkylcarbonate, ou encore à partir d'un amino alcool et d' $\epsilon$ -caprolactame en présence là aussi d'un dialkylcarbonate avec des rendements de plus de 80 % (Figure 7).<sup>33,34</sup>

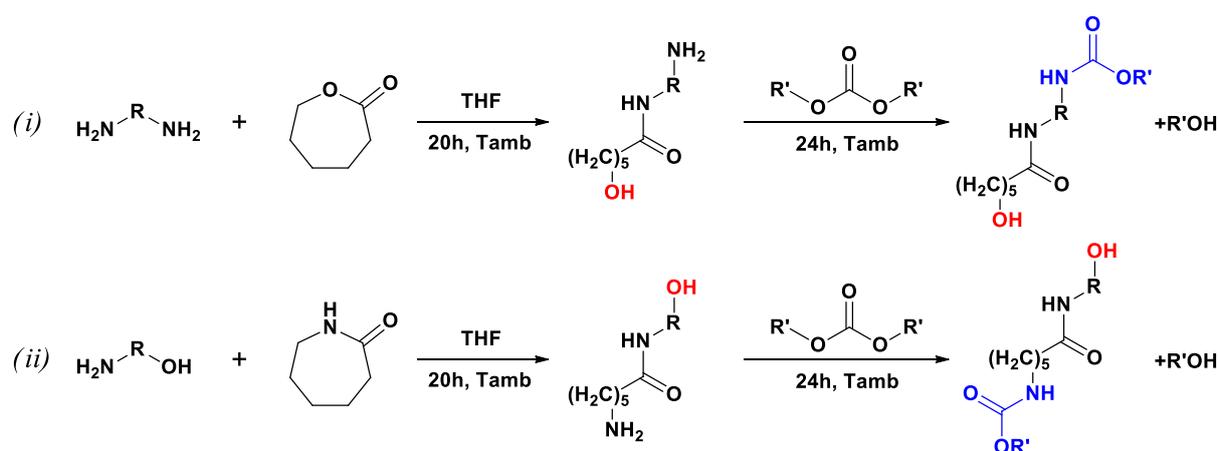


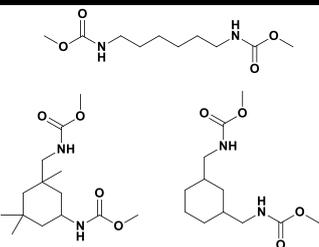
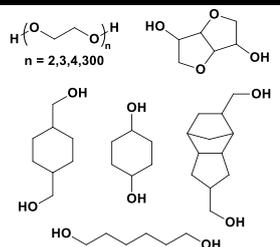
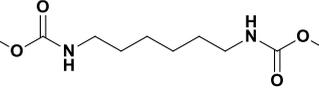
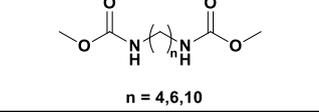
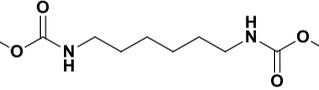
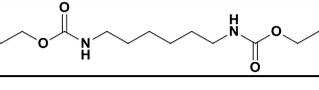
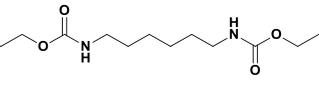
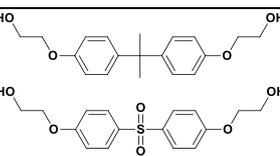
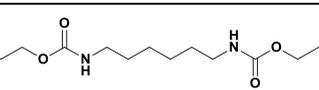
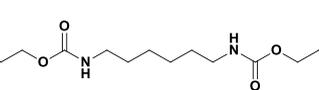
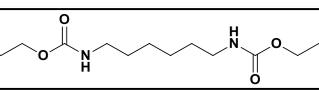
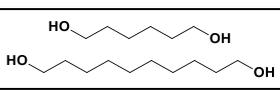
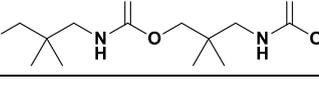
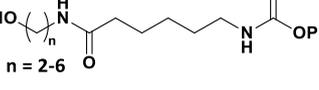
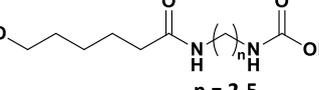
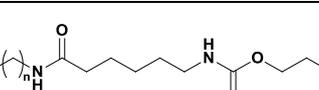
Figure 7 - Préparation d'un précurseur de type A-B (carbamate-alcool) à partir d'une diamine et d' $\epsilon$ -Caprolactone (i) ou d'un amino alcool et d' $\epsilon$ -Caprolactame (ii)<sup>33</sup>

## 1.2. Des carbamates aux polyuréthanes

Une fois les précurseurs carbamatés obtenus, il est possible de les faire réagir entre eux, ou avec des polyols afin d'obtenir un PU sans isocyanate ni phosgène. Cette polycondensation est généralement opérée à haute température (supérieure à 140°C) en présence d'un catalyseur. L'alcool généré comme sous-produit de la réaction doit être éliminé du milieu réactionnel pour déplacer l'équilibre de la réaction et conduire à des masses molaires élevées.

Le **Tableau 1** ci-après présente différents procédés décrits dans la littérature pour obtenir des PU par transuréthanisation à partir des différents précurseurs obtenus précédemment.

Tableau 1 - Synthèses de PU sans isocyanate par transuréthanisation décrites dans la littérature

Bis-carbamates	Diols	Conditions réactionnelles	$\bar{M}_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> ) [dispersité]	Propriétés thermique	Ref.
		Ti(OBu) <sub>4</sub> , 150°C, 4 h, N <sub>2</sub> Puis 150°C, 2 h, pression réduite	3,2 – 20 [1.3 – 3.1]	T <sub>g</sub> = -31 – 118°C	27,28
	HO-R-OH R = chaîne polycarbonate aliphatique	Bu <sub>2</sub> SnO, 100°C, 1 h Puis 160-185°C, 2,5-4 h, pression réduite	35 – 51 [1.3 – 1.7]	-	35
	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -OH n = 4,6,10	TBD ou K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 120-160°C, 22 h	-	T <sub>g</sub> = 40-44°C T <sub>m</sub> = 129-188°C	20,25,36
	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -OH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 165°C, 5 h Puis 165°C, 1 h, 20 Pa	66 – 74 [1.9 – 2.2]	T <sub>g</sub> = -79°C T <sub>m</sub> = 15-19°C	37
	-	BaO, 220°C, 50 h pression réduite	-	-	38
		BaO, 220°C, 50 h pression réduite	-	-	38
	-	SnCl <sub>2</sub> , 170°C, 4 h Puis 180°C, 5 h à pression réduite	29,2 [1.4]	T <sub>g</sub> = 30°C T <sub>m</sub> = 154°C	39
	-	Xylène, BuSnO, 145-150°C, 6-24 h, air ou N <sub>2</sub>	Air : 2,2 [1.3] N <sub>2</sub> : 3,2 – 5,3 [1.4 – 2.0]	T <sub>g</sub> = 26°C T <sub>m</sub> = 166°C	40
		Xylène, BuSnO, 145-150°C, 5-6 h	1,6 – 3,5 [1.8 – 1.9]	T <sub>g</sub> = 18,5°C T <sub>m</sub> = 141,5°C	31
	-	Bu <sub>2</sub> Sn(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 120°C, 10 h, pression réduite	-	-	41
	-	Bu <sub>2</sub> Sn(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 120°C, 1 h, N <sub>2</sub> Puis 120°C, 3-6h, pression réduite	3,3 – 11,5 [1.2 – 1.6]	T <sub>m</sub> = 151-190°C	33
	-	Bu <sub>2</sub> Sn(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 120°C, 1 h, N <sub>2</sub> Puis 120°C, 4 h, pression réduite	5,7 – 7,9 [1.3 – 1.4]	T <sub>m</sub> = 148-188°C	33
	-	Bu <sub>2</sub> Sn(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 150°C, 1 h, N <sub>2</sub> Puis 150°C, 4 h, pression réduite	7,5 – 10,9 [1.5 – 1.8]	T <sub>m</sub> = 138-175°C	34

### 1.2.1. Polycondensation des bis-alkylcarbamates avec des polyols

Généralement, les bis-alkylcarbamates les plus utilisés sont les bis-méthylcarbamates (BMC), formé à partir du carbonate de diméthyle, ou les bis-phénylcarbamates (BPC). En effet, le méthanol et le phénol sont tous les deux des alcools pouvant facilement être éliminés par évaporation. Dès 2007, Deepa *et al.* ont étudié la polycondensation de différents BMC avec des polyols.<sup>27,28</sup> Les BMC utilisés ont été synthétisés à partir de diamines variées.

Ces BMC ont ensuite été polymérisés avec de nombreux diols, pouvant être aliphatiques, cycliques ou polymères. Cela a permis à ce groupe d'étudier les différences de réactivité en fonction des monomères utilisés. Leur procédé de polymérisation se déroule comme suit : les monomères sont chauffés à 150°C, pendant 4 h sous flux constant d'azote, en présence de  $Ti(BuO)_4$  en tant que catalyseur. Par la suite, la réaction est prolongée de 2 h, toujours à 150°C, mais en appliquant un vide poussé. Les PU obtenus ont ensuite été caractérisés et présentent, de manière logique, des propriétés très différentes en fonction des monomères utilisés. Le groupe a ainsi obtenu des polymères avec des valeurs de  $T_g$  comprises entre -31°C, lorsque le PEG300 était utilisé, et 118°C pour un PU fortement cyclique. Ils ont observé que, pour les mêmes conditions, les alcools primaires réagissaient plus facilement que les alcools secondaires, donnant lieu à des masses molaires plus importantes (jusqu'à 20 kg.mol<sup>-1</sup>). Cependant, aucune différence de réactivité n'a été observée entre les différents BMC lorsqu'ils étaient polymérisés avec le même diol.

Il est intéressant de noter que, jusqu'à maintenant, aucun exemple de transuréthanisation sans catalyseur n'est décrit dans la littérature. Néanmoins, le choix du catalyseur est large. Jousseau *et al.* ont ainsi étudié l'efficacité de nombreux catalyseurs métalliques (à base de Bi, Sn, Sc, Sm, Yb, et La) pour la réaction modèle entre le N-hexyl O-méthyl carbamate et l'octanol.<sup>42</sup> Il est ressorti de leur étude que le catalyseur à base de bismuth  $Bi(O_3SCF_3)_3$  se montre le plus efficace dans leur réaction modèle, étant à la fois plus actif et plus sélectif que les autres catalyseurs testés. Les catalyseurs à base d'étain présentent également une très bonne activité pour cette réaction, comme décrit plus tard par Ichikawa *et al.* avec le maléate de dibutylétain (DBTM).<sup>43</sup> De même, c'est le  $Bu_2SnO$  (DBTO) que Pan *et al.* ont choisi pour faire réagir un BMC avec un poly(carbonate macrodiol) pour obtenir un polycarbonate polyuréthane.<sup>35</sup> Plus récemment, l'équipe de Burel *et al.* a réalisé la synthèse de nombreux PU sans isocyanate par transuréthanisation en utilisant des catalyseurs comme le TBD ou encore le  $K_2CO_3$ .<sup>20,25,36</sup> Dans ces publications, les auteurs présentent les synthèses de PU très variés en utilisant plusieurs amines pour la synthèse de leur BMC, qu'ils font ensuite réagir avec des diols aliphatiques de différentes tailles, en présence du catalyseur. Ils ont également montré au passage qu'ils pouvaient obtenir des polyurées avec un procédé identique, en remplaçant simplement le diol par une diamine.

La réaction de transuréthanisation mise en jeu ici permet donc bien d’obtenir des PU sans isocyanate. Cependant, la température de ce procédé est plus élevée que pour la voie classique avec isocyanate. Or nous savons que la liaison uréthane est réversible en température, il est donc possible que des réactions secondaires viennent perturber la structure chimique des chaînes de PU réalisées sans isocyanate. C’est en tout cas la question soulevée par Shen *et al.* qui se sont attachés à comparer les structures et propriétés de poly(éther uréthane)s, ou PEU, similaires, mais réalisés soit par transuréthanisation, soit par voie classique.<sup>37</sup> Pour la voie sans isocyanate, ils ont fait réagir le BMC avec l’hexane diol (HDO) en présence de  $K_2CO_3$  en quantité catalytique, à 165°C. Une fois la transuréthanisation finie, une seconde étape de polycondensation avec le poly(tétra méthylène éther)glycol, ou PTMEG, en présence du catalyseur  $Ti(BuO)_4$  a lieu afin d’obtenir le PEU désiré. Ce même PEU a été ensuite synthétisé en une étape *via* la voie classique en mélangeant directement le diisocyanate d’hexaméthylène (HDI) avec le HDO et le PTMEG à 110°C pendant 12 h puis 100°C pendant 24h (**Figure 8**).

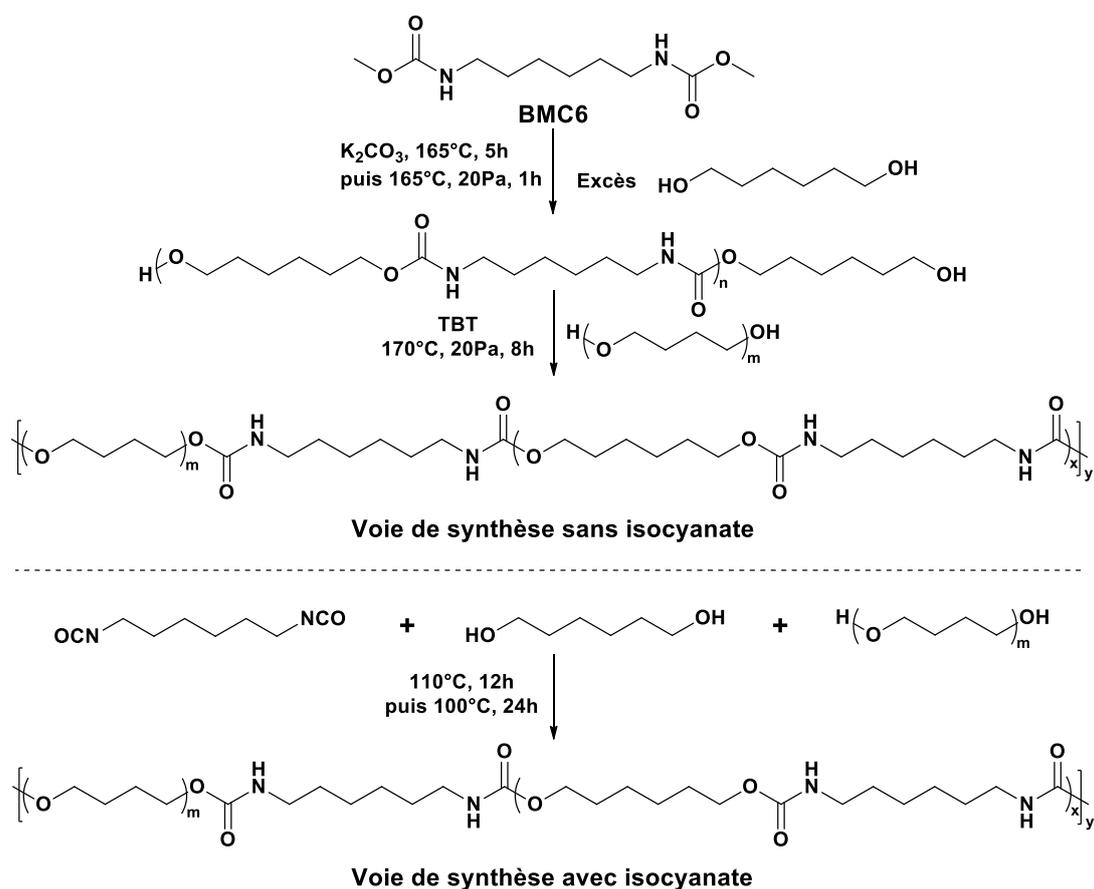


Figure 8 - Voies de synthèses de PEU sans et avec isocyanate selon Shen *et al.*<sup>37</sup>

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par résonance magnétique nucléaire (RMN) des deux PEU ainsi obtenus ont montré des différences de structure sur le segment uréthane du PEU sans isocyanate. Ce dernier contenait en effet une proportion plus importante de fonctions urée que le PEU synthétisé avec isocyanate.

Ces fonctions urée peuvent provenir de différentes réactions secondaires lors de l'étape de transuréthanisation. En effet, deux bouts de chaînes méthylcarbamate peuvent réagir entre eux par métathèse pour former une fonction urée interne avec libération de carbonate de diméthyle, comme décrit par Kébir *et al* (Figure 9).<sup>36</sup>

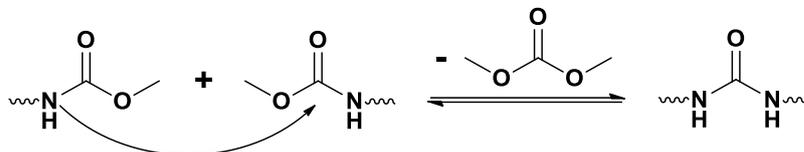


Figure 9 - Formation de groupements urée par métathèse<sup>36</sup>

Une autre possibilité est la réaction entre un hydroxyle terminal et un groupement carbamate pour former une amine terminale (Figure 10.a) qui va ensuite réagir avec un autre groupement carbamate pour former une urée (Figure 10.b). Ce mécanisme a également l'avantage d'expliquer la présence de groupements carbonate observés dans les spectres des PEU sans isocyanate (Figure 10.c).<sup>37</sup>

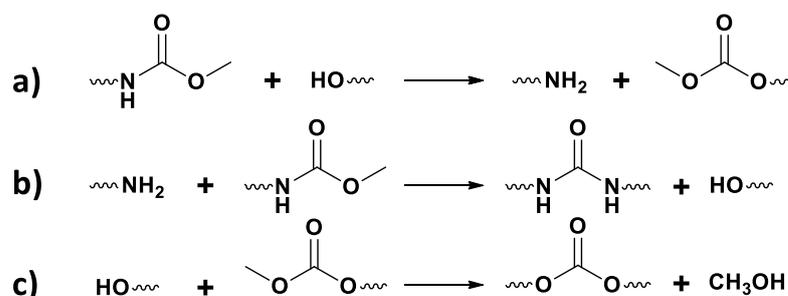


Figure 10 - Formation de groupements urée et carbonate par réaction entre un carbamate et un groupement hydroxyle<sup>37</sup>

### 1.2.2. Polycondensation des bis-hydroxyalkylcarbamates (BHC)

Les BHC ont l'avantage de pouvoir s'auto-polymériser dans la mesure où ils présentent à la fois les fonctions bis-alcool et bis-carbamate nécessaires à la polycondensation par transuréthanisation. Cette auto-polymérisation libère un diol simple, généralement de l'éthylène glycol, qui peut par la suite être éliminé par évaporation sous vide. Dès 1957, Dyer et Scott ont obtenu un PU directement à partir de bis-(2-hydroxyéthyl)-1,6-hexanedicarbamate (BHC6) en présence d'oxyde de baryum (BaO) en quantité catalytique. Cette réaction a été opérée sous vide à 220°C pendant une durée pouvant aller jusqu'à 50 h.<sup>38</sup> Plus récemment, Yang *et al.* ont réalisé une synthèse similaire mais en utilisant un catalyseur à base d'étain (SnCl<sub>2</sub>), tout d'abord à 170°C pendant 4 h à pression atmosphérique, puis à 180°C pendant 5 h à pression réduite pour éliminer l'éthylène glycol ainsi formé.<sup>39</sup> Le PU ainsi obtenu avait une masse molaire  $\bar{M}_n$  de 29,2 kg.mol<sup>-1</sup> pour une dispersité de 1.4.

Les auteurs ont observé une réaction secondaire, favorisée à haute température, donnant lieu à la formation de fonctions urée dans la chaîne. Le mécanisme avancé pour expliquer la présence de ces fonctions urée est très similaire à celui décrit dans la partie précédente, mais implique un transfert intramoléculaire entre la fonction hydroxyle et la fonction carbamate d'un même BHC (*Figure 11*).

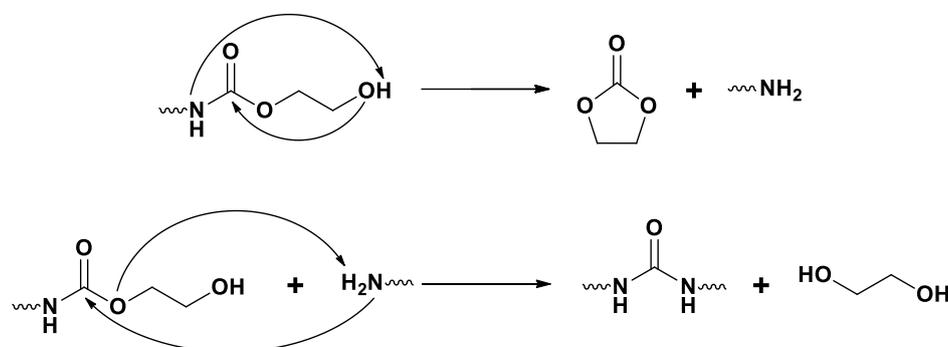


Figure 11 - Réaction secondaire de transfert intramoléculaire donnant lieu à la formation d'une fonction urée interne<sup>39</sup>

Ochiai *et al.* ont étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'auto-polycondensation du BHC6, et notamment l'influence de l'atmosphère.<sup>40</sup> En effet, les auteurs ont utilisé un catalyseur à l'étain ( $\text{Bu}_2\text{SnO}$ ) à une température de 145-150°C dans le xylène sous air ou sous azote. Il résulte de leur étude que la réaction sous azote est plus efficace, permettant d'obtenir un rendement ainsi qu'une masse molaire plus élevée pour la même durée de réaction (rendement de 71,3 % pour une valeur de  $\bar{M}_n$  de 3,2  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  sous azote contre 57 % de rendement et un  $\bar{M}_n$  de 2,2  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  sous air). En outre, le produit obtenu sous air était coloré (brun), alors que son homologue sous azote était parfaitement blanc. La structure des deux produits étant identique d'après les analyses RMN, cette différence de coloration est expliquée par les auteurs comme étant due à une possible oxydation des groupes fonctionnels amine ou uréthane en présence du catalyseur. Les auteurs ont également comparé le comportement thermique des PU obtenus à partir du BHC6 avec des PU identiques obtenus *via* la voie classique avec isocyanate. Il est apparu que la décomposition thermique ainsi que les transitions thermiques des deux polymères sont presque identiques, ce qui conduit les auteurs à affirmer que là aussi les structures des deux PU sont similaires.

En plus de pouvoir s'auto-polymériser comme vu précédemment, les BHC peuvent également réagir avec différents diols. Cela permet donc d'ajuster à façon les propriétés des PU obtenus en fonction des diols choisis. Dyer et Scott ont ainsi réalisé la polycondensation du BHC6 avec différents diols.<sup>38</sup> Les conditions choisies étant assez dures (température allant jusqu'à 220°C sous pression réduite), il était nécessaire de choisir des diols à haut point d'ébullition tels que le 2,2-bis-(4- $\beta$ -hydroxyéthyl phényl)-propane et la 4,4'-bis-(2-hydroxyéthoxy) phényl sulfone. Les auteurs ont noté la présence d'une compétition entre la réaction de polycondensation du BHC avec les diols, et l'auto-polycondensation du BHC, les deux structures ayant été observées par RMN.

Par la suite, Rokicki *et al.* ont réalisé la polycondensation du BHC6 avec le 1,6-hexanediol ou le 1,10-décanediol en présence de  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  à  $150^\circ\text{C}$ .<sup>31</sup> L'utilisation de xylène comme solvant azéotropique permet une élimination plus aisée de l'éthylène glycol formé au cours de la réaction. Des polymères de faible masse molaire ont ainsi pu être obtenus ( $\bar{M}_n = 3500 \text{ g.mol}^{-1}$  pour une dispersité de 1.8). Nous pouvons également noter les travaux de Deepa *et al.* et de Li *et al.* qui ont obtenu des PU à partir de différents BHC associés avec plusieurs diols tels que des oligomères glycolés, ou de l'isosorbide par exemple.<sup>27,28,32,39</sup>

### 1.2.3. Polycondensation des précurseurs difonctionnels carbamate-alcool (type A-B)

Il est possible de trouver plusieurs précurseurs de type A-B dans la littérature, principalement dans des études de l'équipe de Keul et Höcker.<sup>33,34,41</sup> Ils peuvent être différenciés en fonction du substituant du groupement carbamate. Les précurseurs les plus communs sont alors soit des phénylcarbamates (PC) ou des hydroxycarbamates (HC) (Figure 12).

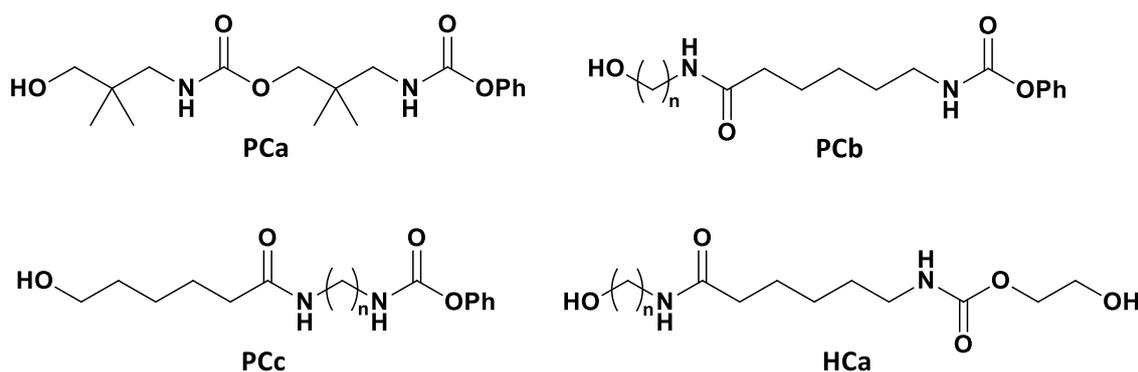


Figure 12 - Exemples de précurseurs de type AB trouvés dans la littérature

L'auto-polycondensation de PCa décrite dès 1998 par ces auteurs est réalisée en masse à  $120^\circ\text{C}$  avec un catalyseur à base d'étain et sous pression réduite.<sup>41</sup> Les auteurs ont ainsi pu obtenir des valeurs de  $\bar{M}_w$  supérieures à  $50 \text{ kg.mol}^{-1}$ . Cependant, des réactions secondaires de dégradation menant à des masses molaires plus faibles ont été observées pour des temps de réaction trop longs. Cette réaction de polycondensation est présentée par les auteurs comme une alternative viable à la réaction de polymérisation par ouverture de cycle du 2,2-diméthyltriméthylène uréthane, défavorisée thermodynamiquement.

Dans une étude suivante, Sharma *et al.* ont ainsi étudié l'auto polymérisation des phénylcarbamates PCb et PCc en masse, à  $120^\circ\text{C}$ , en présence de  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$  en quantité catalytique.<sup>33</sup> Après 1h à pression atmosphérique, le phénol généré par la réaction est éliminé, sous vide pendant 3 à 6 h. Cela a permis aux auteurs d'obtenir différents polymères avec des blocs uréthane et amide alternés. Dans le cas de PCb, les polymères obtenus ont des  $\bar{M}_n$  allant jusqu'à  $11,5 \text{ kg.mol}^{-1}$  contre des  $\bar{M}_n$  maximales de  $7,9 \text{ kg.mol}^{-1}$  avec PCc.

Les polymères des deux séries ont montré des propriétés thermiques très similaires, ce qui est cohérent compte tenu de leur forte ressemblance structurale. De la même façon, l’auto polycondensation de HCa a été menée par cette équipe, avec l’obtention au final d’un polymère très similaire à son homologue obtenu à partir de PCb, si ce n’est la présence plus importante de fonctions urée dans la chaîne principale.<sup>34</sup> Cette plus grande proportion de fonctions urée est expliquée par le fait que l’éthylène glycol libéré par HCa va subir plus facilement la réaction secondaire vue précédemment (**Figure 9**) que le phénol libéré par PCb. Ainsi, si on prend comme exemple un polymère à partir de PCb avec  $n = 4$  (**Figure 12**), le ratio uréthane sur amine est de 94:6, alors qu’il est de 81:19 pour son équivalent à partir de HCa.

### 1.3. Options à partir de composés biosourcés

La recherche de PU renouvelables est d’un intérêt grandissant notamment pour la communauté scientifique pour répondre à des questions de développement durable et de mise en place d’une chimie plus verte. C’est pourquoi de nombreuses équipes intègrent de plus en plus des composés biosourcés dans leurs voies de synthèse. Yan *et al.* ont par exemple réalisé la synthèse d’un PU-vitrimère à partir d’huile de ricin.<sup>44</sup> Cependant, cette voie de synthèse met en jeu le diisocyanate d’hexaméthylène (HDI), classiquement utilisé dans la synthèse des PU.

Comme vu précédemment, la plupart des précurseurs sont synthétisés à partir de carbonate de diméthyle (CDM) et de diamines. Si le premier est déjà souvent considéré comme un composé « écologique »<sup>45</sup>, il est également possible d’utiliser des diamines biosourcées. On peut ainsi noter la 1,4-butanediamine (Putrescine) (DA4) qui peut être obtenue à partir de l’acide succinique<sup>46</sup>, ou encore par voie métabolique de la bactérie *E. Coli*.<sup>47</sup> De même, la 1,6-hexanediamine (DA6) peut être préparée à partir de glucose ou encore d’amidon, et la 1,10-décanediamine (DA10) est pour sa part dérivée de l’huile de ricin.<sup>46</sup>

Dans la continuité de ce chapitre, il paraît donc intéressant de partir de précurseurs pouvant être d’origine biosourcée pour la réaction de transuréthanisation, comme ceux présentés dans le **Tableau 2** ci-après.

**Tableau 2 - Synthèses de PU sans isocyanate par transuréthanisation à partir de précurseurs biosourcés**

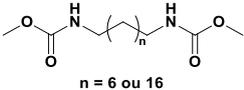
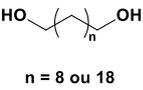
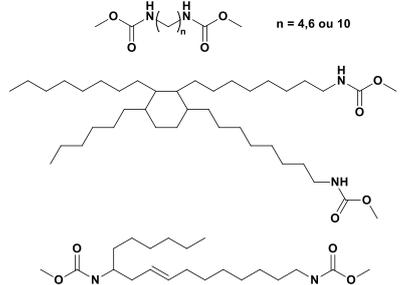
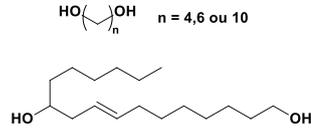
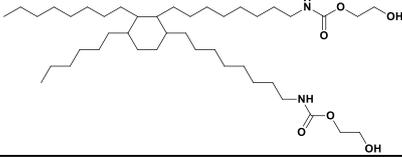
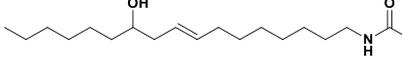
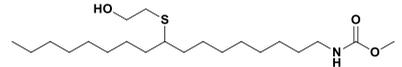
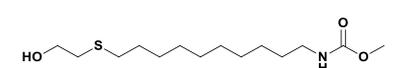
Bis-carbamates biosourcés	Diols biosourcés	Conditions réactionnelles	$\bar{M}_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> ) [dispersité]	Propriétés thermiques	Ref.
 <p><math>n = 6</math> ou <math>16</math></p>	 <p><math>n = 8</math> ou <math>18</math></p>	TBD 120 < T < 160°C 14 h, pression réduite	7,1 – 24,6 [1.2 – 2.1]	$T_m = 121 - 145^\circ\text{C}$	13

Tableau 2 - Suite

Bis-carbamates biosourcés	Diols biosourcés	Conditions réactionnelles	$\bar{M}_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> ) [dispersité]	Propriétés thermiques	Ref.
		TBD ou K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 120 < T < 160°C 22 h	1,5 – 13,9 [1.3 – 2.7]	T <sub>g</sub> = -38 – 44°C T <sub>m</sub> = 61 – 188°C	20,25,36
	-	150°C, 9 h, pression réduite	7,7 [2.2]	T <sub>g</sub> = -10°C T <sub>m</sub> = 73°C	48
	-	Ti(BuO) <sub>4</sub> , 4 h, N <sub>2</sub> Puis 2 h pression réduite	5 – 6,9 [1.4 – 2]	T <sub>g</sub> = -44°C	7
	-	Ti(BuO) <sub>4</sub> , 4 h, N <sub>2</sub> Puis 2 h pression réduite	2,8 [1.1]	T <sub>g1</sub> = -39,4°C T <sub>g2</sub> = 25,3°C	8
	-	Ti(BuO) <sub>4</sub> , 4 h, N <sub>2</sub> Puis 2 h pression réduite	2,1 [1]	T <sub>g1</sub> = -39,4°C T <sub>g2</sub> = 25,3°C	8

Unverferth *et al.* ont réalisé différents BMC à partir d'acide ricinoléique issu de l'huile de ricin qu'ils ont ensuite fait réagir avec plusieurs diols linéaires, obtenant alors des PU avec des  $\bar{M}_n$  allant jusqu'à 24,6 kg.mol<sup>-1</sup>.<sup>13</sup> Par la suite, l'équipe de Burel *et al.* a fait varier la structure de leur BMC en utilisant plusieurs diamines biosourcées.<sup>20,25,36</sup> Ils ont choisi des diamines linéaires (DA4, DA6 et DA10) ainsi que deux diamines ramifiées dérivées d'acides gras : la Priamine 1074 issue de l'acide linoléique et oléique ; ainsi que la (9Z)-9-octadécène-1,12-diamine issue de l'huile de ricin. Les précurseurs BMC ainsi formés sont ensuite mis en jeu dans une réaction de transuréthanisation avec différents diols également biosourcés pour obtenir un PU non seulement sans isocyanate, mais surtout entièrement renouvelable. Cette diversité dans le choix des précurseurs permet aux auteurs de présenter des PU avec des propriétés très variées, conduisant à des  $\bar{M}_n$  comprises entre 1,5 et 13,9 kg.mol<sup>-1</sup> pour des valeurs de T<sub>g</sub> allant de -38°C à 44°C, en fonction des monomères utilisés.

L'équipe de Cramail *et al.* a pour sa part choisi d'utiliser la stratégie d'auto-polycondensation des précurseurs de type AB issus d'acides gras pour obtenir des PU renouvelables.<sup>7,8</sup> La fonction hydroxyle du précurseur de type AB est déjà présente dans l'acide ricinoléique, ou a été rajoutée par chimie « click » de type addition thiol-ène sur la double liaison de l'acide oléique. La fonction carbamate quant à elle est apportée par la transformation de l'acide carboxylique des acides gras en azoture d'acyle par réaction avec l'azoture de sodium (NaN<sub>3</sub>).

L'azoture d'acyle peut ensuite réagir avec le méthanol pour former le méthylcarbamate désiré (Figure 13). Bien qu'originale, cette voie présente un inconvénient majeur car elle implique l'utilisation de l'azoture de sodium fortement toxique.

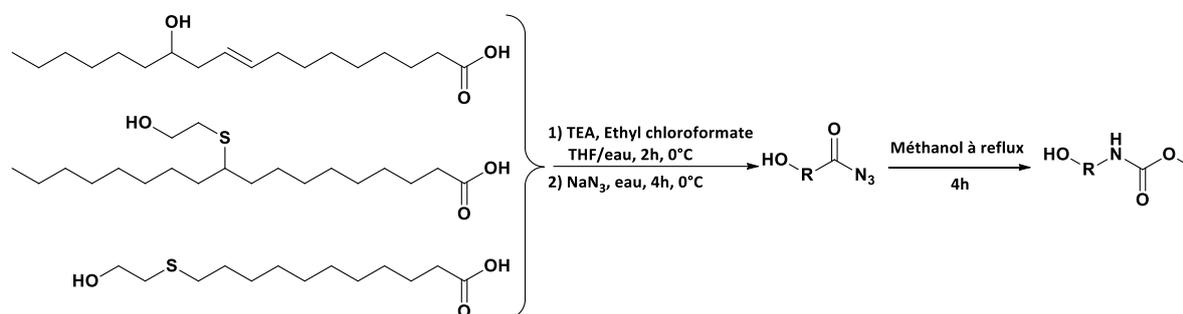


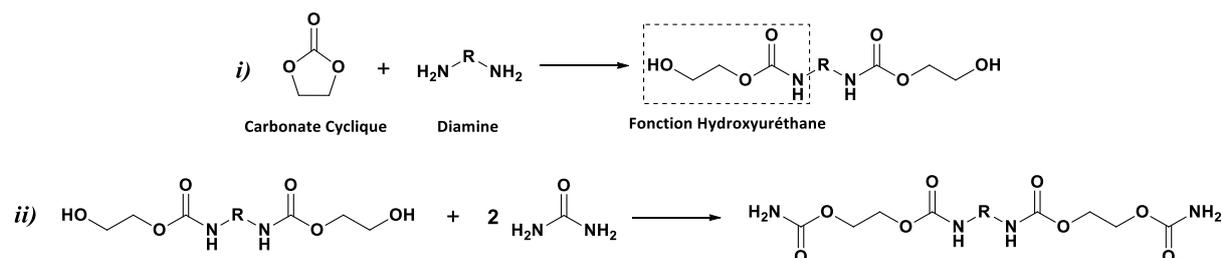
Figure 13 – Synthèse de précurseurs de type AB à partir d'acides gras<sup>7,8</sup>

L'auto-polycondensation de ces précurseurs est ensuite réalisée à 130°C en présence de Ti(BuO)<sub>4</sub>, sous atmosphère inerte pendant 4 h, puis sous vide pendant 2 h. Les PU ainsi obtenus présentent des masses molaires faibles, avec des  $\bar{M}_n$  ne dépassant pas 6,9 kg.mol<sup>-1</sup>. Les auteurs ont également noté la présence de deux températures de transition vitreuse dans le cas des PU obtenus à partir des précurseurs soufrés, qu'ils ont expliquées par une morphologie avec séparation de phase.<sup>8</sup>

La transuréthanisation est une première voie intéressante pour obtenir des PU sans isocyanate ni phosgène. Elle peut être appliquée à une large variété de monomères de départ, qu'ils soient d'origine pétrolière ou renouvelable. La diversité des précurseurs utilisés permet ainsi de former par transuréthanisation des PU dont la structure peut être ajustée en fonction de l'application visée. La synthèse des précurseurs carbamate est relativement simple, potentiellement renouvelable et peut être aisément transposée à une échelle industrielle. Néanmoins, le procédé de transuréthanisation implique l'élimination d'un alcool simple, généralement le méthanol, ce qui peut présenter un premier frein à son industrialisation. De plus, les conditions réactionnelles nécessitent une température élevée (généralement entre 100 et 200°C) ainsi que l'utilisation de catalyseurs. Pour toutes ces raisons, la transuréthanisation, bien que prometteuse dans le cadre des recherches académiques, n'a pas encore trouvé d'applications industrielles.

## 2. Les Poly(hydroxyuréthanes) (PHU)

Parmi les différentes stratégies réactionnelles permettant d'obtenir des PU sans isocyanate ni phosgène, la voie la plus étudiée est très certainement celle mettant en jeu la réaction entre carbonates cycliques (CC) et amines. Cette réaction a été décrite dès 1957 dans un brevet de Groszos *et al.* revendiquant la préparation d'oligomères PU par la réaction entre un carbonate cyclique, une diamine et de l'urée (*Figure 14*).<sup>49</sup>



Par la suite, de nombreuses études ont porté sur la première partie de ce procédé pour développer la synthèse de poly(hydroxyuréthanes) (PHU). Cette réaction, aussi appelée aminolyse, met en jeu l'ouverture d'un CC par une amine, donnant lieu à une fonction hydroxyuréthane. Les PHU obtenus par cette méthode présentent de nombreux avantages, le principal étant le fait de s'affranchir totalement de l'utilisation d'isocyanate et de phosgène. De plus, la présence des groupements hydroxyle caractéristiques des PHU offrent des propriétés uniques au polymère, ce qui sera développé plus en détail par la suite.

### 2.1. Précurseurs des PHU

La synthèse des CC, utilisés comme précurseurs dans la synthèse de PHU, est étudiée depuis de longues années, comme en témoignent les travaux de Carothers *et al.* datant du début des années 1930.<sup>50,51</sup> Néanmoins, ces composés n'ont trouvé d'application industrielle que depuis les 15 dernières années, généralement en tant que précurseurs réactionnels.<sup>17</sup> Les CC les plus communément utilisés sont ceux formés par un cycle à 5 atomes, aussi appelés carbonates cycliques à 5 centres (5CC), dont les exemples présentés en *Figure 15* sont disponibles commercialement. Il est également possible d'utiliser des CC comportant 6, 7 ou même 8 atomes dans leur cycle, ce qui a pour avantage principal d'accélérer grandement la réaction d'aminolyse, comme nous le verrons par la suite.

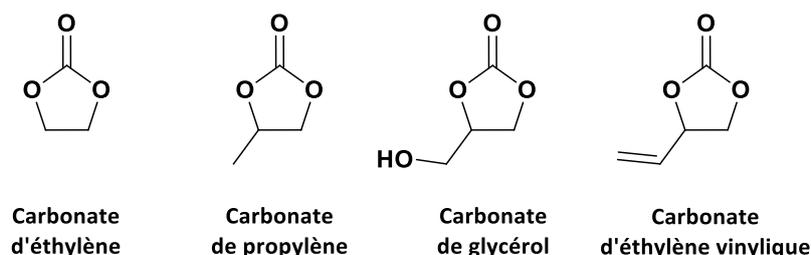


Figure 15 - Structures de quelques 5CC commerciaux

### 2.1.1. Routes principales pour la synthèse des carbonates cycliques

De nombreuses méthodes ont été développées au cours du temps pour synthétiser les 5CC dont l'intérêt en tant qu'intermédiaires de nombreux autres produits est grandissant. La **Figure 16** ci-dessous présente les principales réactions utilisées pour la synthèse des 5CC.<sup>17</sup>

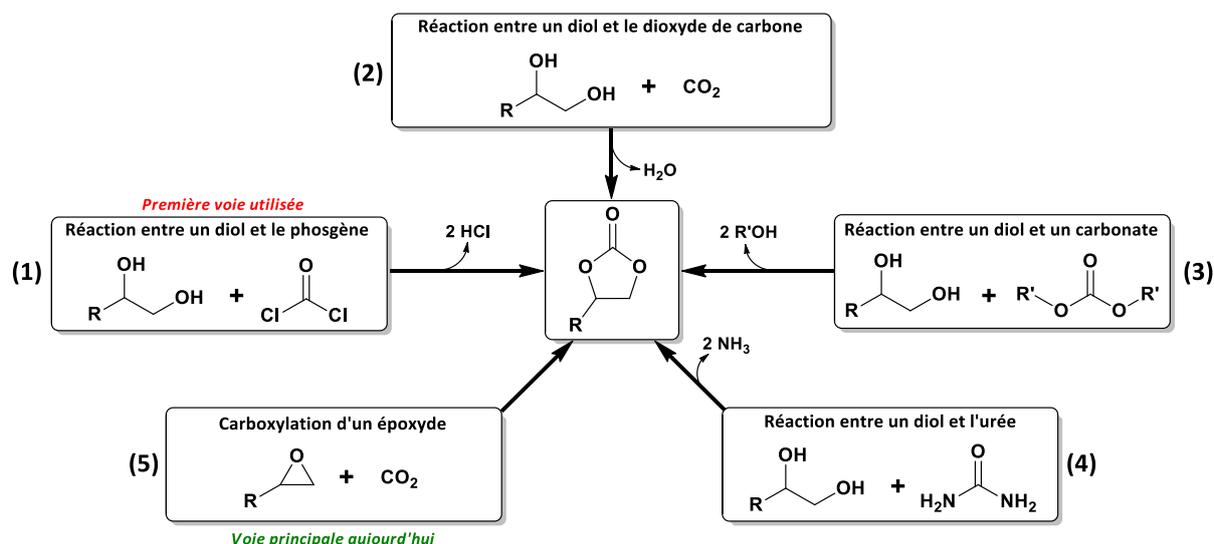


Figure 16 - Voies principales pour la synthèse des 5CC<sup>17</sup>

#### Réaction entre un diol et le phosgène

Traditionnellement, les 5CC étaient synthétisés par phosgénation d'un diol, dont les premières descriptions datent de 1883 avec les travaux de Nemirowsky (**Figure 16-(1)**).<sup>52</sup> Cette réaction, utilisant le phosgène, profite de la grande réactivité de ce dernier pour obtenir le dérivé souhaité avec des rendements importants. Cependant, l'inquiétude grandissante concernant la toxicité du phosgène et de ses dérivés a poussé au développement de voies alternatives.

#### Réaction entre un diol et le CO<sub>2</sub>

Plusieurs auteurs décrivent la réaction de diols directement avec le CO<sub>2</sub> afin de former le 5CC correspondant (**Figure 16-(2)**).

Pour cela, il est possible de catalyser la réaction avec des acétates métalliques dans l'acétonitrile<sup>53</sup>, ou encore par électrosynthèse dans des liquides ioniques.<sup>54</sup> Du *et al.* utilisent quant à eux directement le CO<sub>2</sub> supercritique comme solvant réactif afin d'obtenir du carbonate de propylène, en présence d'une quantité catalytique de Bu<sub>2</sub>SnO ou Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>.<sup>55</sup> Ces différents systèmes ont l'avantage de présenter une haute sélectivité dans l'obtention du CC visé, mais les rendements restent trop faibles pour une possible utilisation industrielle. En outre, l'élimination de l'eau formée au cours de cette réaction reste un défi important.

#### Réaction entre un diol et un carbonate

Il est également possible d'arriver aux SCC en faisant réagir des carbonates sur les diols par transestérification (**Figure 16-(3)**). Cette méthode a permis à l'équipe d'Ochoa-Gómez *et al.* d'obtenir du carbonate de glycérol à partir de glycérol et de carbonate de diméthyle avec un rendement supérieur à 95 %.<sup>56</sup> De nombreux catalyseurs ont été étudiés par cette équipe, mais il semblerait que les catalyseurs basiques hétérogènes présentent les meilleurs résultats. Nous pouvons noter que la nature du diol va induire la structure du SCC, donnant ainsi la possibilité d'obtenir des composés multiples, dont les substituants vont dépendre du diol utilisé.<sup>9</sup>

#### Réaction entre un diol et l'urée

Une autre synthèse très utilisée est la réaction entre l'urée et des diols (**Figure 16-(4)**). Menée en deux étapes, elle génère de l'ammoniac qui peut facilement être récupéré et recyclé pour former à nouveau de l'urée en présence de CO<sub>2</sub>, ce qui limite grandement son impact environnemental (**Figure 17**).<sup>17</sup> Néanmoins, à cause de la température élevée du procédé (150°C), une cyclisation du carbonate intermédiaire menant à la formation d'oxazolidone est observée, ce qui constitue une réaction secondaire limitant ainsi le rendement de cette réaction.<sup>57</sup>

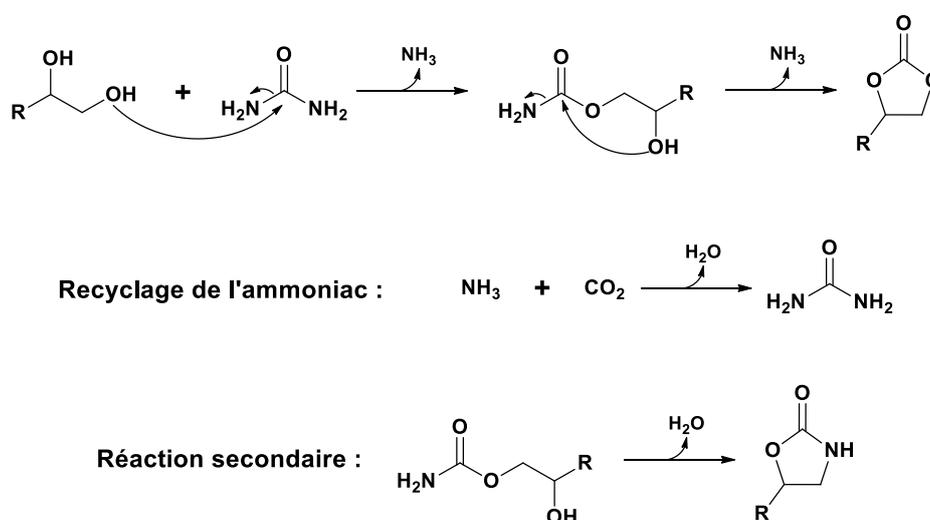


Figure 17 - Schéma réactionnel de la synthèse d'un 5CC à partir d'un diol et d'urée<sup>17,57</sup>

### Carboxylation d'un époxyde

Aujourd'hui, le procédé de synthèse industriel d'un CC correspond à la réaction directe entre le  $\text{CO}_2$  et un éther cyclique tendu, tel qu'un époxyde, à haute température (80-100°C) et sous pression (10-60 atm) (Figure 16-(5)).<sup>58</sup> Cette réaction nécessite en outre l'utilisation d'un catalyseur, généralement un acide de Lewis ou un catalyseur basique. Aoyagi *et al.* ont proposé un mécanisme pour décrire le cycle catalytique de cette réaction catalysée par un composé basique avec un contre-ion halogénure tel qu'un halohydrate d'amines primaires ou secondaires (Figure 18).<sup>59</sup>

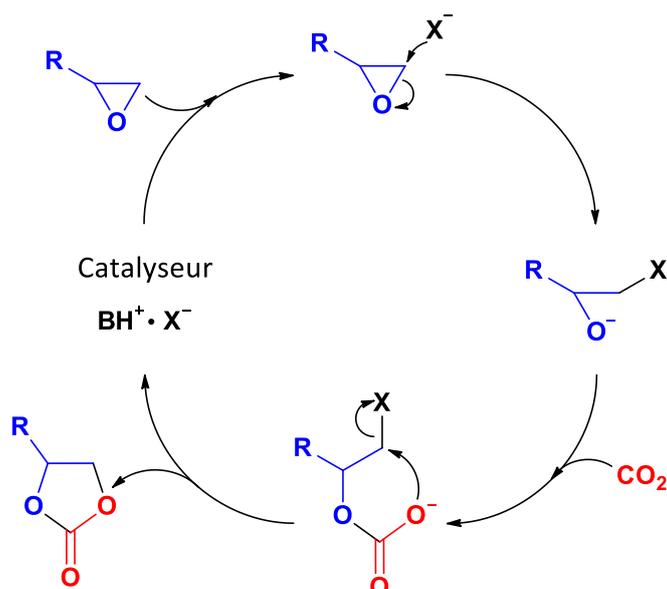
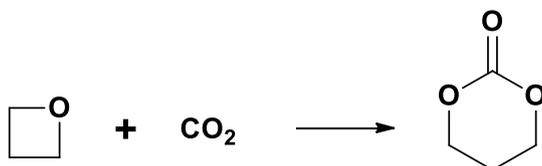


Figure 18 - Cycle catalytique proposé par Aoyagi *et al.* pour le mécanisme de synthèse d'un SCC à partir d'époxyde et de  $\text{CO}_2$ <sup>59</sup>

Cette voie présente l'avantage d'avoir une économie d'atome de 100 % ce qui la rend particulièrement intéressante pour l'industrie.<sup>58</sup> De plus, le  $\text{CO}_2$  est une ressource entièrement renouvelable qui peut être obtenue de nombreuses manières tant naturelles qu'industrielles.<sup>17</sup> Généralement, cette réaction est opérée sans solvant, en faisant buller le  $\text{CO}_2$  directement dans l'époxyde, à cause de la faible solubilité du  $\text{CO}_2$  dans la plupart des solvants usuels. Il est cependant possible d'utiliser le  $\text{CO}_2$  supercritique comme solvant réactif, mais cela nécessite de travailler avec des pressions très élevées. Une autre solution proposée par plusieurs auteurs est l'usage de liquides ioniques tels que le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ( $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ) en tant que solvant et catalyseur. En effet, utilisant la grande solubilité du  $\text{CO}_2$  dans certains liquides ioniques, et la forte conductivité de ces derniers, une méthode d'électrochimie mise en place par Yang *et al.* permet d'obtenir du carbonate de propylène avec une conversion de 92 % en travaillant à pression atmosphérique et à température ambiante.<sup>60</sup>

### Synthèse de carbonates cycliques à plus de 5 centres

En plus des 5CC vus précédemment, des CC avec des cycles plus grands peuvent également être synthétisés grâce aux mêmes réactions chimiques décrites précédemment. Ainsi, des CC à 6 centres (6CC) peuvent être obtenus par réaction entre un éther cyclique à 4 centres (oxétane) et le CO<sub>2</sub> (**Figure 19**).



**Figure 19 - Synthèse d'un 6CC à partir d'oxétane**

Les oxétanes sont, grâce à la plus grande taille de leur cycle, plus stables que leurs homologues époxydes à 3 centres. Par conséquent, l'addition de CO<sub>2</sub> sur ces composés est moins efficace, et la synthèse des 6CC est donc moins aisée. L'équipe de Honda *et al.* a néanmoins obtenu de nombreux 6CC substitués avec de très bons rendements par cette méthode en utilisant différents catalyseurs métalliques.<sup>61</sup> Ils ont également fait réagir le CO<sub>2</sub> sur plusieurs 1,3-diols, catalysés par CeO<sub>2</sub> pour obtenir des 6CC avec là aussi des rendements particulièrement élevés (>99 %). Augmenter encore la taille du cycle des carbonates se révèle être encore plus difficile car les CC ainsi obtenus sont beaucoup moins stables. Cependant, on trouve dans la littérature des exemples de synthèse de 7CC en faisant réagir des 1,4-diols sur des dérivés du phosgène.<sup>62</sup>

Bien que les 6CC ou 7CC soient plus réactifs que leurs homologues 5CC, la réactivité augmentant avec la taille du cycle, leur préparation d'autant plus difficile que leur cycle est grand fait qu'ils sont plus onéreux et donc bien moins employés que les 5CC.<sup>17</sup>

#### 2.1.2. Synthèse de bis-carbonates cycliques (bis-CC)

La synthèse de PHU linéaires par polyaddition n'est possible qu'à partir de précurseurs difonctionnels. Ainsi deux techniques principales permettent d'obtenir les précurseurs bis-carbonate cycliques (bis-CC) nécessaires (**Figure 20**).<sup>9</sup>

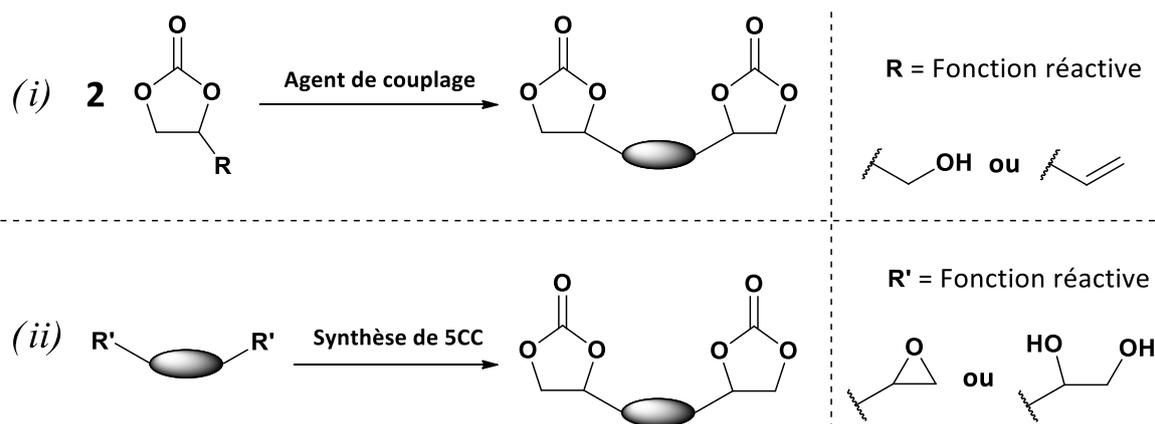


Figure 20 - Stratégies principales pour la synthèse des bis-5CC

La première méthode est le couplage de deux 5CC présentant une fonction réactive, généralement un hydroxyle ou une double liaison, pouvant ensuite réagir avec un ou des agents de couplage capable de réagir avec cette fonction réactive.

La seconde méthode utilise les techniques décrites précédemment pour la synthèse de 5CC classiques, en les appliquant à des précurseurs déjà difonctionnels tels que des diépoxydes ou encore des bis(1,2-diols).

## 2.2. Réaction modèle amine / carbonate cyclique

Préalablement à la synthèse de PHU, il est intéressant d'étudier la réactivité des CC avec des amines au travers de réactions modèles. Cela permet en effet d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme et des paramètres clés de cette réaction d'addition nucléophile, telle qu'illustrée dans la **Figure 21**.

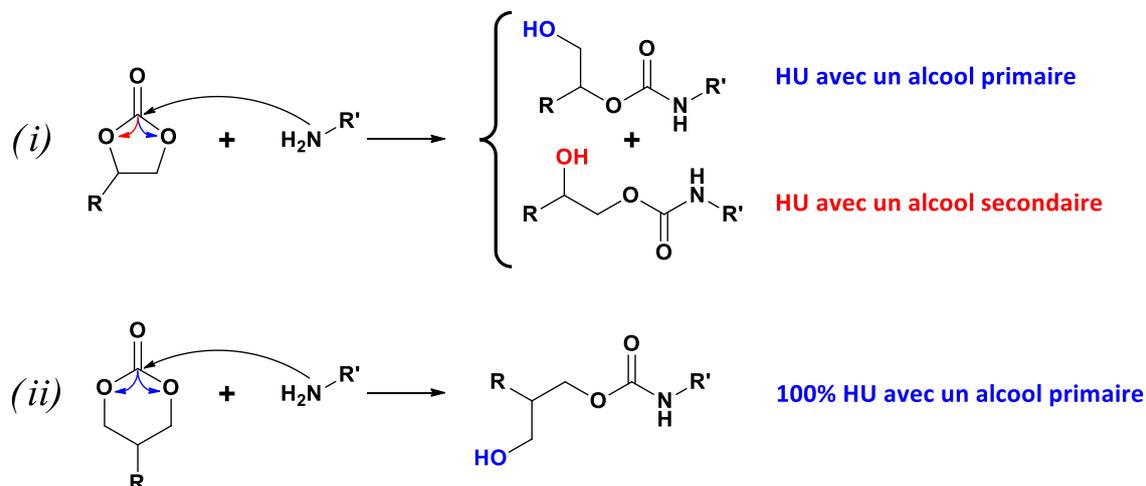


Figure 21 - Réaction modèle donnant des hydroxyuréthanes (HU) à partir de 5CC et 6CC

Il est important de noter que, dans le cas des 5CC, l'ouverture du carbonate cyclique entraîne la formation soit d'un alcool primaire, soit d'un alcool secondaire, alors que les 6CC possèdent l'avantage de ne former que des alcools primaires lorsque le groupement R est en position *para* du cycle, ce qui est généralement le cas. Les paramètres affectant la proportion de chacun des alcools seront discutés par la suite.

### 2.2.1. Mécanisme de la réaction d'aminolyse

La compréhension de cette réaction d'aminolyse a été au cœur de nombreuses études s'intéressant à l'aspect mécanistique de cette addition nucléophile. La plupart des auteurs s'accordent sur le passage par un intermédiaire tétraédrique ainsi que sur l'utilisation d'une seconde molécule d'amine dans le mécanisme. C'est le cas notamment de Garipov *et al.* qui ont proposé un mécanisme en trois étapes présenté en **Figure 22**.<sup>63</sup>

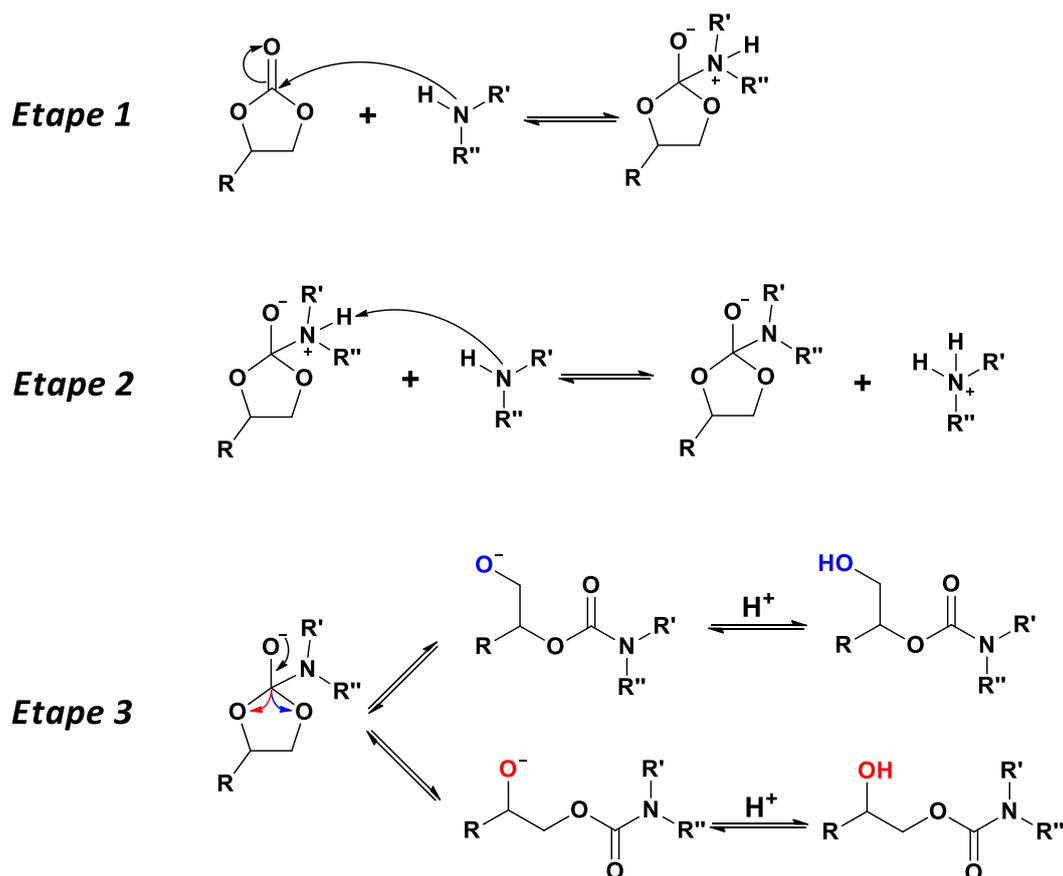


Figure 22 – Mécanisme en trois étapes de la réaction d'aminolyse des carbonates cycliques, proposé par Garipov *et al.*<sup>63</sup>

La première étape du mécanisme est l'attaque nucléophile de l'amine sur le groupe carbonyle du CC, conduisant à la formation d'un intermédiaire tétraédrique. Par la suite, l'intermédiaire ainsi formé se retrouve déprotoné par une seconde molécule d'amine.

Enfin, lors de la dernière étape, la liaison carbone-oxygène du CC est rompue, ce qui conduit à l'ouverture du cycle et à la formation d'un ion alcoolate qui se recombine rapidement avec un proton pour former le produit de la réaction, à savoir une fonction HU avec soit un alcool primaire, soit un alcool secondaire. Cette dernière étape est largement favorisée par la forte densité électronique de l'atome d'azote lié au CC.

### 2.2.2. Cinétique et conditions réactionnelles

La cinétique de cette réaction a été étudiée par de nombreuses équipes de recherches. Pour cela, les effets de plusieurs paramètres ont été pris en compte, notamment les conditions expérimentales (température, solvant...) ou encore les monomères utilisés.

#### *Conditions expérimentales générales*

En ce qui concerne les conditions expérimentales, la réaction d'aminolyse des CC a le grand avantage de pouvoir s'opérer à température ambiante et en masse, le plus souvent en atmosphère inerte (N<sub>2</sub> ou Ar) pour éviter la carbonatation de l'amine.<sup>64</sup> La vitesse de réaction pouvant être lente à température ambiante, il est possible de chauffer le milieu. Cependant, il est conseillé de ne pas dépasser une température de 120°C afin d'éviter l'apparition de produits secondaires tels que des urées.<sup>65</sup> Il est important de noter la nature exothermique de cette réaction, nécessitant ainsi un contrôle de l'ajout des réactifs.

#### *Structure de l'amine*

La réactivité de l'amine va être dépendante de sa structure chimique et de sa masse molaire. En effet, une amine aliphatique courte sera beaucoup plus réactive qu'une amine très substituée ou aromatique.<sup>66</sup> De plus, les amines secondaires sont bien moins réactives que les amines primaires, et on peut noter qu'aucune réaction n'est observée, comme attendu, dans le cas des amines tertiaires.<sup>67</sup>

#### *Structure du carbonate cyclique*

Les substituants du CC vont également avoir une grande influence sur la réactivité de ce dernier envers l'amine. Ainsi, un groupement très électroattracteur va accélérer la réaction en diminuant la densité électronique sur le carbone du carbonyle, ce qui va favoriser l'attaque nucléophile de l'amine sur ce dernier.<sup>15</sup> En plus des effets électroniques, l'encombrement stérique va également jouer un rôle, bloquant plus ou moins la disponibilité du CC pour l'attaque nucléophile. Enfin, comme évoqué précédemment, la taille du CC est également un paramètre clé dans la vitesse de la réaction car un cycle plus grand sera moins stable, et donc plus facile à ouvrir par l'amine. Néanmoins, même si les 5CC sont les moins réactifs, ils sont les plus simples à synthétiser et restent donc les plus utilisés.<sup>17</sup>

### Effet du solvant de réaction

Comme montré par Garipov *et al.*, la réaction d'aminolyse est favorisée dans un solvant protique tel qu'un alcool court.<sup>63</sup> Cependant, il est beaucoup plus commun de trouver dans la littérature cette réaction opérée dans un solvant aprotique comme le dichlorométhane.<sup>17</sup> La tendance actuelle est néanmoins de réaliser la synthèse de PHU en masse pour des raisons écologiques.

### Catalyseurs et additifs

La réaction d'ouverture de cycle d'un 5CC par une amine ne nécessite pas de catalyseur particulier. Il est cependant possible d'ajouter dans le milieu des additifs ayant pour but l'activation des monomères afin d'augmenter la vitesse de réaction. Pour cela, des acides de Lewis ou des composés oxophiles peuvent être rajoutés afin d'augmenter l'électrophilie du groupe carbonate du 5CC. De même, des composés alcalins peuvent être utilisés afin d'augmenter la nucléophilie de l'amine.<sup>14,15,68,69</sup> Parmi les nombreux catalyseurs proposés par la littérature, le bis(trifluorométhyl)phénylcyclohexyl (thio-urée) et le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD) (*Figure 23*) sont les plus efficaces pour catalyser l'aminolyse des CC.<sup>65</sup>

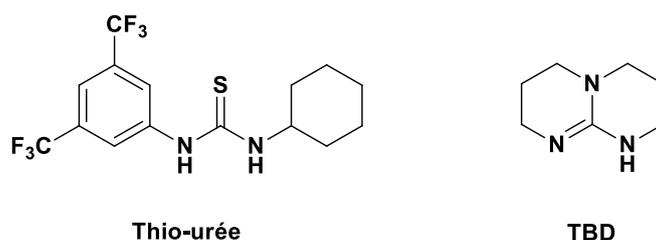


Figure 23 - Structure de la thio-urée et du TBD

### Cinétique

La plupart des auteurs s'accordent à dire que la réaction obéit à une cinétique du second ordre par rapport à la concentration des réactifs, même si quelques études rapportent des cinétiques d'ordre supérieur par rapport à l'amine, ainsi qu'un effet autocatalytique de la réaction.<sup>9,14,16</sup>

#### 2.2.3. Sélectivité de la réaction

Tomita *et al.* ont étudié les effets influant sur la sélectivité et l'activité de la réaction présentée dans la *Figure 21-(j)*.<sup>15,69</sup> Les résultats de leurs études sont regroupés dans les *Tableaux 3 et 4*.

Tableau 3 - Résultats de la réaction du 5CC (R = CH<sub>2</sub>OPh dans la Figure 21-(i)) avec différentes amines<sup>15,69</sup>

Amine	Solvant	Température (°C)	Temps (jours)	Conversion (%)	Rendement (%)	Ratio OH II : OH I
Hexylamine	Toluène	30	40	98	95	85 : 15
Hexylamine	Toluène	50	40	99	98	85 : 15
Hexylamine	Toluène	70	30	99	98	86 : 14
Benzylamine	Toluène	70	30	91	88	79 : 21
Hexylamine	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	70	30	94	94	79 : 21
Benzylamine	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	70	30	90	90	73 : 27

Tableau 4 - Résultats de la réaction de différents 5CC avec l'hexylamine à 70°C<sup>15,69</sup>

Substituant R du 5CC	Solvant	Temps (Jours)	Conversion (%)	Rendement (%)	<i>k</i> (L/mol.h)	Ratio OH II : OH I
CF <sub>3</sub>	Toluène	1 h	100	98	-	100 : 0
CF <sub>3</sub>	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	1 h	100	98	64	100 : 0
PhOCH <sub>2</sub>	Toluène	12	96	95	-	83 : 17
PhOCH <sub>2</sub>	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	17	92	90	0.42	81 : 19
Ph	Toluène	21	94	93	-	69 : 31
Ph	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	17	92	89	0.38	68 : 32
H	Toluène	31	93	92	-	-
H	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	31	91	88	0.23	-
Me	Toluène	50	75	73	-	55 : 45
Me	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	50	75	72	0.05	55 : 45

Il ressort de cette étude que la sélectivité de cette réaction est légèrement dépendante du solvant, mais surtout de l'amine et du substituant R du 5CC. Elle est cependant indépendante de la température du procédé. De plus, l'isomère avec le groupement hydroxyle secondaire est majoritaire quelles que soient les conditions employées dans ces essais.<sup>15,69</sup> Steblyanko *et al.* ont réalisé des calculs théoriques pour la réaction entre un 5CC et la benzylamine et ont confirmé que le produit avec un groupement hydroxyle secondaire était thermodynamiquement plus stable que son homologue primaire.<sup>70</sup> L'obtention d'un seul des deux isomères est difficile, sauf avec un groupement très électroattracteur en R du 5CC (ici CF<sub>3</sub> par exemple), permettant d'obtenir 100 % de l'isomère avec le groupement hydroxyle secondaire.

Indépendamment de cette étude, Nohra *et al.* ont cependant réussi à obtenir les deux isomères en proportions équivalentes en utilisant des amines secondaires.<sup>71</sup> Les auteurs expliquent ces résultats par la gêne stérique plus importante des amines secondaires par rapport aux amines primaires qui va favoriser la formation de l'alcool primaire.

### 2.3. Synthèse de PHUs

La réaction d’aminolyse telle que présentée précédemment peut par la suite être transposée à des systèmes difonctionnels afin d’obtenir un PHU. Nous allons ici particulièrement nous intéresser aux PHU thermoplastiques linéaires issus de la réaction entre un bis-CC et une diamine.

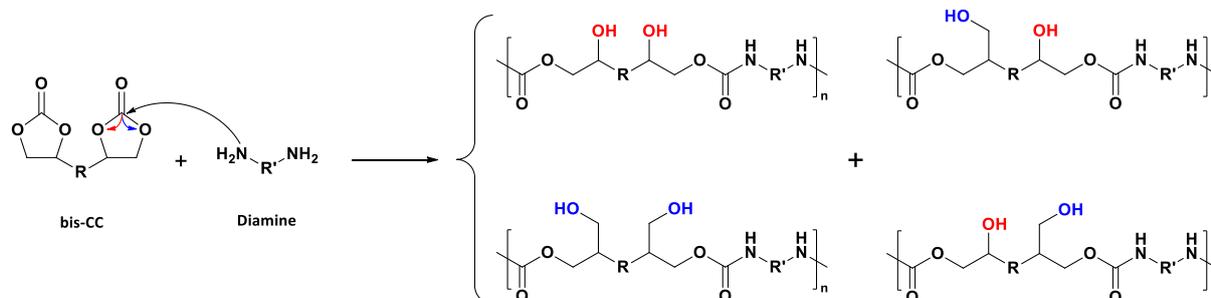


Figure 24 - Synthèse de PHU à partir de bis-5CC et de diamine

Comme la **Figure 24** le montre, le fait que le CC puisse s’ouvrir de deux manières pour former deux isomères implique la formation de 4 isomères différents pour chaque unité de répétition, ce qui rend la caractérisation de la structure des PHU particulièrement difficile. Une sélection de différentes synthèses de PHU trouvées dans la littérature est présentée dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 - Résumé des synthèses de PHU disponibles dans la littérature

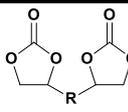
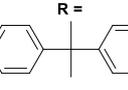
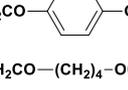
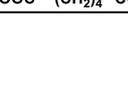
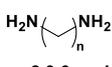
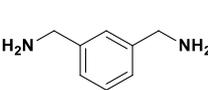
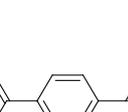
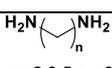
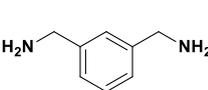
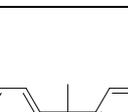
Bis-carbonate cycliques	Diamines	Conditions réactionnelles	$\bar{M}_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> ) [dispersité]	Propriétés thermiques	Ref.
   	 	DMSO, 24 h, 70°C ou 100°C	13 – 28 [1.4 – 2.2]	T <sub>g</sub> = 24 – 34°C T <sub>d10%</sub> = 310 – 312°C	72
	 	DMF, T <sub>amb</sub> , 72 h	6,3 – 13,2 [1.5 – 1.8]	T <sub>g</sub> = 3 – 29°C T <sub>d10%</sub> = 177 – 277°C	70
		NMP, LiCl, 70°C, 6 h	7,2 – 9,2 [1.4 – 1.8]	T <sub>g</sub> = 14 – 26°C	73

Tableau 5 - Suite

Bis-carbonate cycliques	Diamines	Conditions réactionnelles	$\bar{M}_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> ) [dispersité]	Propriétés thermique	Ref.
	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$	DMSO, LiCl, 70°C, 24 h	26,2 [1.7]	$T_g = 46^\circ$	74
	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$	DMSO, 70°C, 6 h + différents sels (sels de Li, NaCl, CaCl <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ...)	- Sans sels : 19,3 [1.9] - Avec sels : 14,6 – 36,7 [1.7 – 1.8]	-	75
	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 	Eau, 50-100°C, 24-48 h	0,5 – 4,4 [1.0 – 2.2]	-	76
	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ n = 6 ou 12 	Liquide ionique ([BMI][BF <sub>4</sub> ] ou [BMI][PF <sub>6</sub> ]), 70°C, 24 h	- [BMI][BF <sub>4</sub> ] 20,8 [1.8] - [BMI][PF <sub>6</sub> ] 4,2 – 11,5 [1.7 – 2.1]	$T_g = 1,2^\circ\text{C}$	77
	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ n = 2, 3 ou 6	En masse, 60°C pendant 20 min puis 80°C pendant 2 h, sous azote	25,4 – 30,2 [1.2]	$T_g = -2 - 9^\circ\text{C}$ $T_{d5\%} = 206 - 266^\circ\text{C}$	78
	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$	DMF, 80°C, 6 jours	10,3 [2.2]	-	79

### 2.3.1. Conditions réactionnelles

La polyaddition des bis-5CC avec des diamines est généralement opérée dans des solvants polaires aprotiques tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le N,N-diméthylformamide (DMF). La raison pour cela est que les PHU présentent des problèmes de solubilité dans la plupart des solvants non polaires.

En effet, il a été montré que les PHU sont moins solubles dans les solvants organiques que leurs homologues PU.<sup>72</sup> Cela est très certainement dû aux groupements hydroxyle pendants le long de la chaîne principale donnant au PHU une forte hydrophilie.

Cette réaction peut se faire à température ambiante mais nécessite alors plusieurs jours<sup>70</sup>, c'est pourquoi la plupart des équipes accélèrent la réaction en chauffant entre 50 et 100°C afin d'obtenir des PHU en 24 h ou moins. Kihara et Endo ont réalisé dès 1993 les synthèses de nombreux PHU à partir de bis-5CC et diamines de différentes structures.<sup>72</sup> Leur étude montre bien la polyvalence de cette réaction permettant d'obtenir des PHU de structures variées dans des conditions très simples (DMSO, 24 h à 70°C ou 100°C). Les auteurs ont noté en outre que l'augmentation de température du procédé permettait d'obtenir des valeurs de  $\bar{M}_n$  plus importantes.

Comme indiqué lors de l'étude des réactions modèles, des additifs peuvent être utilisés pour améliorer la cinétique de la réaction. C'est justement ce que l'équipe d'Ochiai *et al.* a voulu étudier en testant de nombreux sels (sels de lithium, NaCl, Bu<sub>4</sub>NCl, CaCl<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>Sn(OAc)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CaH<sub>2</sub>) tous solubles dans le solvant du milieu réactionnel.<sup>75</sup> Il est apparu que l'utilisation de ces additifs permet d'augmenter drastiquement la cinétique de la réaction, en fonction de la force de leur acidité de Lewis, par activation du groupement carbonyle du CC. Cela donne également lieu à des valeurs de  $\bar{M}_n$  beaucoup plus importantes (19 300 g.mol<sup>-1</sup> sans sels contre 36 700 g.mol<sup>-1</sup> avec LiCl dans les mêmes conditions).

Cette même équipe a également essayé d'utiliser de l'eau et des liquides ioniques comme solvant pour cette réaction. Lorsque l'eau est utilisée, les auteurs observent que la réaction est bien possible après 24 h à 48 h à des températures allant de 50 à 100°C, mais que les bis-5CC utilisés subissent tous une hydrolyse limitant fortement la taille des chaînes de PHU obtenues ( $\bar{M}_n \leq 4\,400$  g.mol<sup>-1</sup>,  $D = 1.9$  ; en DMF/LiBr, étalon PS).<sup>76</sup> Dans le cas des liquides ioniques, et notamment pour le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([BMI][BF<sub>4</sub>]), les PHU obtenus sont très similaires à ceux obtenus dans un solvant classique tel que le DMSO, à l'exception de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) significativement plus faible dans le cas où le liquide ionique est utilisé comme solvant.<sup>77</sup> Cette forte différence ( $T_g = 1,2^\circ\text{C}$  avec [BMI][BF<sub>4</sub>] contre 62,8°C dans le DMSO) a été attribuée par les auteurs à une plastification du PHU par le liquide ionique, ce qui pose la question de l'élimination du liquide ionique.

Cette polymérisation est principalement décrite en voie solvant, mais il est néanmoins possible de trouver certaines études présentant la synthèse de PHU en masse, comme celle de Sheng *et al.*<sup>78</sup> Ce procédé présente non seulement l'avantage de n'utiliser aucun solvant organique, mais il permet également d'atteindre des masses molaires globalement plus élevées qu'en voie solvant dans les mêmes conditions, jusqu'à 30 200 g.mol<sup>-1</sup> pour cette étude.

### 2.3.2. Limite de masse molaire des PHU

D'après la littérature, il semblerait que les PHU aient de grandes difficultés à atteindre des masses molaires élevées, avec des valeurs de  $\bar{M}_n$  dépassant rarement les 20 kg.mol<sup>-1</sup>. Pour ce type de polyaddition, il est bien connu qu'un contrôle parfait de la stœchiométrie de chaque réactif est nécessaire pour optimiser la réaction. Cependant, dans ce cas précis, cela ne semble pas être suffisant. D'autres facteurs semblent alors entrer en jeu pour limiter la croissance des chaînes. Ochiai *et al.* ont ainsi montré que la présence d'eau entraîne une hydrolyse des CC, perturbant ainsi la stœchiométrie et donnant lieu à des PHU de très faible masse molaire dans un milieu fortement aqueux.<sup>76</sup>

Mais même ces facteurs ne sont pas suffisants pour expliquer les faibles masses molaires des PHU. Besse *et al.* se sont alors intéressés aux réactions secondaires pouvant entrer en jeu lors de la polyaddition entre bis-5CC et diamines et qui seraient alors à l'origine de cette limite de masse molaire des PHU.<sup>79</sup> Ils ont ainsi réussi à isoler et déterminer la structure de nombreux produits secondaires non désirés lors de la réaction de polyaddition, tels que des urées, des alcools ou encore des oxazolidinones. Les urées et les alcools proviennent d'une réaction d'échange intermoléculaire entre un groupement hydroxyuréthane et une fonction amine. Les oxazolidinones pour leur part sont formées lors de la déshydratation des fonctions hydroxyuréthane dans les conditions de réaction classique (Figure 25).

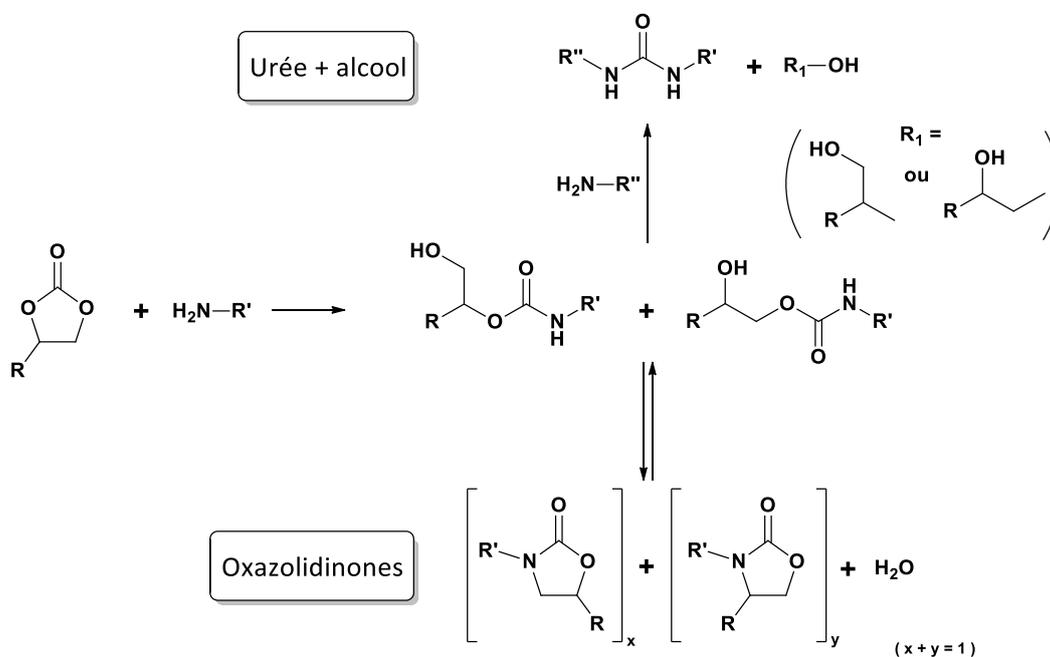


Figure 25 - Réactions secondaires sur les hydroxyuréthanes menant à la formation d'urées et d'oxazolidinones<sup>79</sup>

Les auteurs ont ainsi pu montrer que la réaction entre amine et PHU s'opère dans les mêmes conditions que la synthèse des PHU, et est ainsi responsable de la scission des chaînes de polymère. De plus, cette réaction va perturber la stœchiométrie initiale en consommant plus de fonctions amine que prévu. Toutes ces réactions secondaires expliquent alors la difficulté à atteindre de fortes masses molaires pour les PHU.

Afin de défavoriser ces réactions secondaires, les auteurs conseillent de travailler à des températures plus faibles (<80°C) avec un catalyseur capable d'activer le carbonate et non l'amine pendant la réaction.

Plus récemment, Blain *et al.* ont révélé par DSC la présence de deux enthalpies de réaction distinctes lors d'un balayage en température d'un mélange réactif entre un bis-5CC et une diamine.<sup>80</sup> La première correspond à la réaction attendue alors que la seconde correspond en partie à la formation des produits secondaires évoqués précédemment. Cependant, ces réactions secondaires ne sont pas suffisantes pour expliquer cette seconde enthalpie. Les auteurs avancent alors l'explication que les PHU, du fait de la présence de nombreuses fonctions hydroxyle, vont former des liaisons hydrogène qui vont empêcher le système d'atteindre la conversion complète des monomères, et ainsi expliquer la faible masse molaire des PHU obtenus.

Cette limitation des masses molaires atteignables pour les PHU est aujourd'hui encore l'obstacle principal pour le développement de cette voie à l'échelle industrielle. Cependant, on peut voir apparaître de plus en plus d'applications où les faibles masses molaires ne sont pas un inconvénient. Les PHU sont ainsi décrits comme pouvant répondre à des usages en tant que mousses, hydrogels, latex ou encore adhésifs.<sup>17,81</sup>

### 2.3.3. Propriétés thermomécaniques et applications des matériaux

Les PHU décrits dans la littérature sont très généralement linéaires et amorphes. En effet, les unités de répétition des PHU contiennent des groupements hydroxyle primaires et secondaires disposés de manière aléatoire, empêchant ainsi l'alignement des chaînes en phase cristalline. De plus, ces groupements hydroxyle ont également une influence importante sur les propriétés des PHU obtenus. En effet, la présence de ces fonctions alcool rend les PHU beaucoup plus hydrophiles, pouvant ainsi augmenter la prise en eau de ces polymères jusqu'à un facteur de 35 par rapport aux PU commerciaux.<sup>82</sup> Cette forte hydrophilie peut donc être un frein pour de nombreuses applications industrielles.

En ce qui concerne la stabilité thermique des PHU, ceux-ci n'ont rien à envier aux PU commerciaux. En effet, Kihara et Endo ont montré qu'un PHU avait la même température de décomposition initiale (autour de 310°C) que son homologue PU.<sup>72</sup>

Même s'il est possible de trouver dans la littérature des PHU avec des températures de dégradation variées, celle-ci est principalement dépendante de la structure de la chaîne principale du PHU. Ainsi, l'une des plus hautes températures de dégradation trouvées dans la littérature a été rapportée par Kim *et al.* comme atteignant 388°C dans le cas d'un PHU fortement aromatique.<sup>83</sup>

A l'inverse, Prömpers *et al.* ont pour leur part rapporté la décomposition d'un PHU linéaire très peu ramifié à partir de seulement 180°C.<sup>82</sup> Lorsque l'on s'intéresse aux températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), on peut voir que celles des PHU sont très souvent supérieures à celles des PU de structure proche.<sup>81</sup> Cela peut s'expliquer par les nombreuses interactions inter et intramoléculaires que les groupements hydroxyle forment entre eux par liaisons hydrogène. Ces interactions limitent grandement la mobilité des chaînes, d'où une valeur plus élevée de  $T_g$  pour un PHU que pour son homologue PU.

L'intérêt des liaisons hydrogène formées par les groupements hydroxyle pendants des PHU ne s'arrête pas là. En effet, Cornille *et al.* ont utilisé le fait que de nombreuses liaisons hydrogène pouvaient se former et venir fixer le milieu pour obtenir une mousse de PHU.<sup>84</sup> De nombreuses autres applications sont ainsi possibles grâce à cette propriété des PHU malgré leur faible masse molaire. On peut ainsi trouver dans la littérature des PHU utilisés en tant que revêtement pour des propriétés barrières<sup>85</sup>, en tant qu'adhésifs<sup>81</sup> ou en tant que matériaux élastomères.<sup>86</sup> Du fait de la non toxicité des fonctions OH présentes sur les PHU, ces matériaux sont en outre parfaitement indiqués pour des applications biomédicales.<sup>12</sup>

Le choix des monomères de départ va permettre d'accorder la structure du PHU à l'application visée. Cependant, la polyvalence des PHU ne s'arrête pas à cela. En effet, la présence de groupements réactifs pendants tels que les groupements hydroxyle des PHU font de ces derniers des cibles de choix pour des réactions de réticulation, ou n'importe quelle autre post-fonctionnalisation, afin d'ajuster au mieux les propriétés du matériau final en terme de résistance chimique, d'hydrophilie ou de comportement thermomécanique.<sup>9</sup>

## 2.4. PHU à partir de ressources biosourcées

Pour répondre au problème actuel de raréfaction des ressources fossiles, de plus en plus d'équipes utilisent des composés issus de ressources renouvelables pour la synthèse de PHU. Même si, comme nous l'avons vu dans la partie 1.3 de ce chapitre, il existe aujourd'hui de nombreuses diamines biosourcées disponibles commercialement<sup>87</sup>, c'est surtout sur la synthèse de CC biosourcés que l'accent est mis pour les nouvelles générations de PHU renouvelables. Dans cette partie, nous allons ainsi nous intéresser aux différentes voies permettant d'obtenir des précurseurs biosourcés pour la synthèse de PHU, et en particulier des CC issus de différentes ressources renouvelables de la biomasse telles que les huiles végétales, les polysaccharides et dérivés de sucres, ou encore les ressources issues du bois.

### 2.4.1. Précurseurs à partir d’huiles végétales et dérivés

Les huiles végétales sont principalement composées de triglycérides dont la composition varie en fonction de l’origine végétale de chaque huile. Les chaînes d’acide gras de ces triglycérides peuvent présenter une à plusieurs insaturations, dont les proportions sont inhérentes à l’huile végétale d’origine.<sup>88</sup> La **Figure 26** présente la structure générale d’un triglycéride et le **Tableau 6** détail les compositions en acide gras des triglycérides issus de quelques huiles végétales communes.

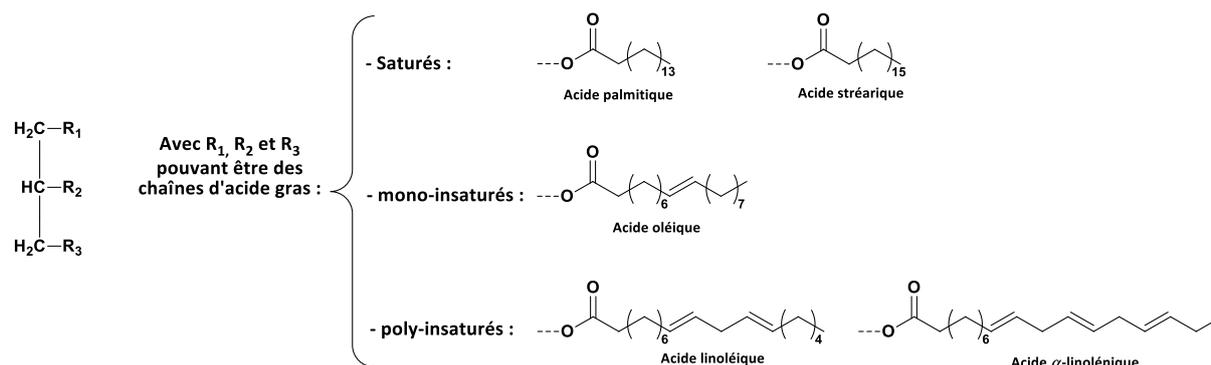


Figure 26 - Structure d’un triglycéride, où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont des chaînes d’acides gras comportant différents nombres d’insaturations en fonction de l’huile végétale d’origine

Tableau 6 - Compositions en acides gras des triglycérides issus de différentes huiles végétales (en pourcentage massique)<sup>89-91</sup>

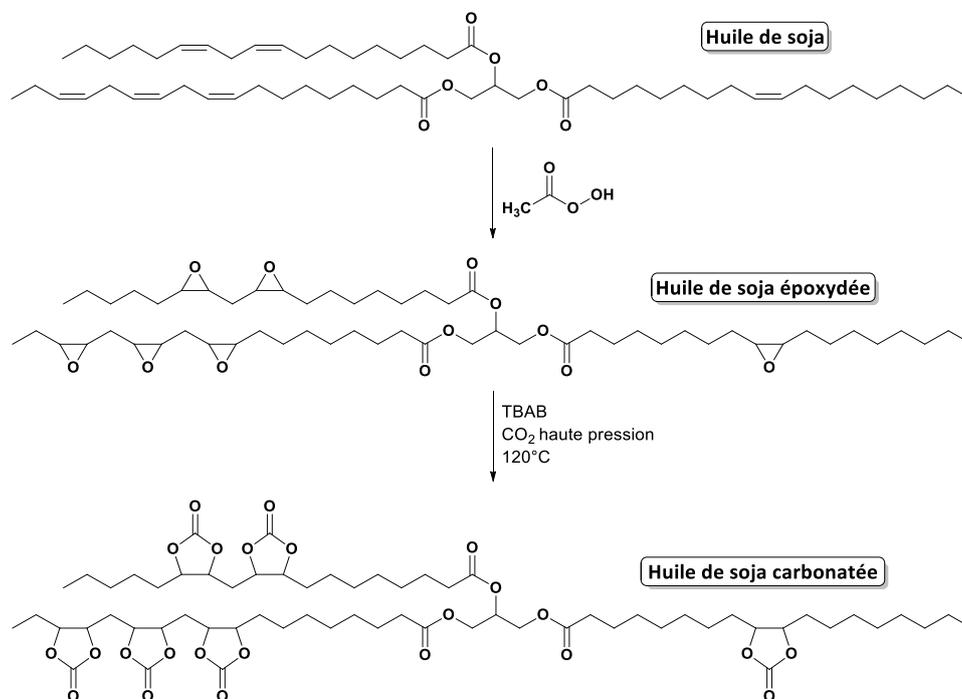
Huile végétale	Acides gras saturés	Acide oléique	Acide linoléique	Acide α - linoléique
Huile de soja	14 %	23 %	51 %	7-10 %
Huile de lin	3-5 %	19-23 %	14-17 %	52-55 %
Huile de tournesol	5-16 %	14-40 %	48-74 %	0 %

Ce tableau permet de nous rendre compte que certains triglycérides comportent ainsi plus de doubles liaisons que d’autres en fonction de leur huile végétale d’origine. A cause de cela, et comme nous le verrons par la suite, le choix de l’huile végétale aura une influence sur les propriétés finales du PHU obtenu.

#### Synthèse de poly(carbonate cyclique) à partir d’huiles végétales

Tous les poly-CC issus de triglycérides sont synthétisés *via* la carbonatation par le CO<sub>2</sub> d’huiles végétales époxydées (HVE) (Cf. partie 2.1.1.).

De nombreuses HVE sont disponibles commercialement et sont elles-mêmes obtenues aisément par l'époxydation des doubles liaisons présentes sur les chaînes d'acide gras des triglycérides, généralement avec un agent oxydant tel que l'acide peracétique. La voie de synthèse en deux étapes de l'huile de soja carbonatée est donnée en exemple dans la **Figure 27**.



**Figure 27 - Epoxydation de l'huile de soja suivie de sa carbonatation par le CO<sub>2</sub> en présence de tétra-n-butylammonium bromide (TBAB) pour obtenir l'huile de soja carbonatée (HSC)**

Il est ainsi possible d'utiliser des huiles végétales d'origines botaniques très variées pour obtenir des PHU. En effet, on trouve dans la littérature des réseaux de PHU synthétisés à partir de poly-CC issus d'huiles de différentes plantes telles que le soja<sup>92-96</sup>, le lin<sup>97,98</sup> ou encore le tournesol.<sup>99,100</sup> Il est également possible d'obtenir des triglycérides à partir d'algues, ayant l'avantage de présenter de nombreuses doubles liaisons.<sup>101,102</sup> Le choix de l'huile végétale employée aura une grande influence sur les propriétés finales du matériau comme nous le verrons par la suite. Cependant, la fonctionnalité des poly-CC issus des huiles végétales est très souvent difficile à contrôler, ce qui restreint fortement la maîtrise que l'on peut avoir sur la structure et les propriétés finales du PHU.<sup>9</sup>

#### *Synthèse de 5CC et bis-5CC à partir du glycérol et de ses dérivés*

Le glycérol, constituant l'articulation centrale de tous les triglycérides, est un composé renouvelable non toxique, biodégradable et facilement accessible en tant que sous-produit de l'industrie du biodiesel notamment.<sup>17</sup> Le carbonate de glycérol (CG), issu directement de la réaction entre le glycérol et le CO<sub>2</sub> (**Figure 28**), est un composé pouvant aisément subir des réactions de couplage grâce à sa fonction hydroxyle, tel que montré dans la partie **2.1.2** de ce chapitre.



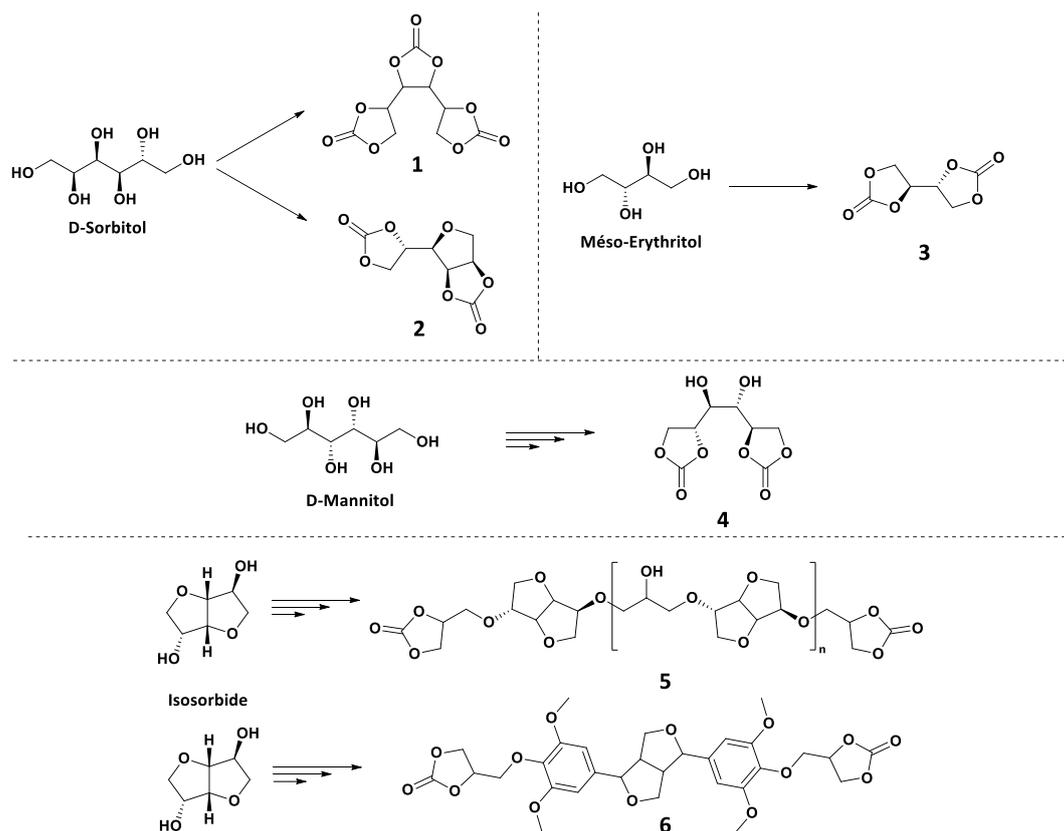


Figure 31 - Exemples de poly-5CC issus de différents dérivés de sucres<sup>104-108</sup>

Le D-sorbitol est un intermédiaire de réaction particulièrement intéressant car il permet d'obtenir un tri-5CC (1) ou un bis-5CC (2) en fonction des conditions réactionnelles, le premier pouvant ainsi aisément former un réseau par réaction avec une diamine.<sup>104,105</sup>

Le méso-érythritol quant à lui est obtenu par fermentation du glucose, un procédé renouvelable. De plus, le bis-5CC (3) issu de ce dérivé du sucre présente l'avantage de pouvoir être obtenu aisément avec un rendement de 90%, sans solvant ni sous-produit, ce qui en fait un intermédiaire particulièrement intéressant pour la synthèse de PHU renouvelables.<sup>106</sup>

Le D-Mannitol est très similaire au D-sorbitol mais présente une symétrie qui ne permet d'obtenir que la structure bis-5CC (4), contrairement à son homologue.<sup>105</sup>

Le cas de l'isosorbide est un peu plus complexe et emploie une stratégie différente. En effet, ce dérivé de l'amidon, avec ses deux fonctions OH et ses deux cycles aliphatiques apportant une grande rigidité à la chaîne polymère et ainsi au matériau final, représente un précurseur très intéressant pour la synthèse de polymères biosourcés.<sup>17</sup> Cependant, il n'est que très peu utilisé à cause de la faible réactivité de ses alcools secondaires et nécessite souvent une première étape de modification chimique. C'est pourquoi, à notre connaissance, seules deux études se sont intéressées à l'utilisation d'isosorbide dans la synthèse de PHU, utilisant des précurseurs bis-5CC de structures (5) et (6).<sup>107,108</sup> Par ailleurs, dans la première étude, les auteurs ont noté la formation d'oligomères de différentes tailles (5) au lieu du simple bis-5CC attendu.

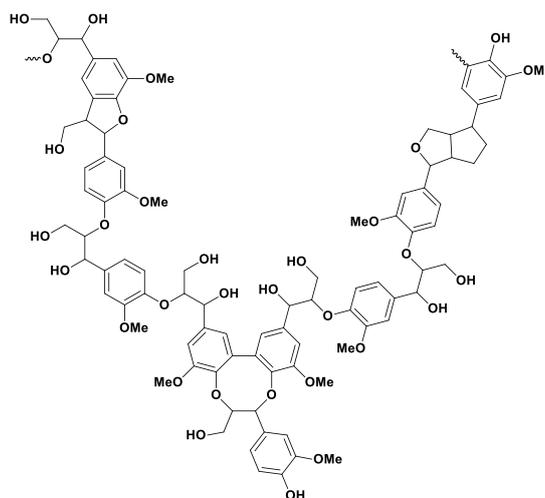
Ces oligomères, provenant d'une réaction secondaire entre l'isosorbide et l'épichlorohydrine utilisée pour l'étape de modification chimique, rendent le contrôle de la structure finale du PHU difficile. <sup>107</sup>

### 2.4.3. Précurseurs à partir du bois

Les usages du bois dédiés à la chimie sont encore aujourd'hui très anecdotiques en comparaison de ceux consacrés à l'énergie. Cependant, les nombreux composants présents dans le bois présentent un intérêt grandissant en tant que précurseurs pour de nouveaux matériaux biosourcés dont les PHU.

#### *La lignine et ses dérivés*

La lignine est un polymère aromatique fortement hydroxylé qui, avec la cellulose et les hémicelluloses, constituent l'un des principaux composants du bois (**Figure 32**). Aujourd'hui il s'agit de l'une des ressources les plus utilisées pour l'élaboration de composés aromatiques, précurseurs et polymères biosourcés.<sup>17</sup>



**Figure 32 - Structure chimique d'une lignine**

Lee et Deng ont été les premiers à utiliser la lignine directement pour former des PHU.<sup>109</sup> Pour cela, ils ont préparé dans un premier temps des monomères hydroxyuréthane en faisant réagir une huile de soja carbonatée sur un agent de couplage, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APES). Les monomères ont ensuite été polymérisés sur la lignine pour former des PHU avec des forts taux de composés issus de la biomasse (jusqu'à 85 %) et présentant des masses molaires entre 1 100 et 23 000 g.mol<sup>-1</sup> et des T<sub>g</sub> comprises entre 44 et 90°C (**Figure 33**). Dans ces polymères, la structure fortement aromatique de la lignine joue le rôle de segments rigides, alors que les ponts -O-Si-O-, résultants de l'auto-condensation des molécules d'APES voisines, vont jouer le rôle de segments souples.

On peut également noter la modification directe de la lignine pour obtenir les 5CC sur celle-ci en passant par une lignine époxydée qui va subir une carbonylation par le CO<sub>2</sub>.<sup>110</sup>

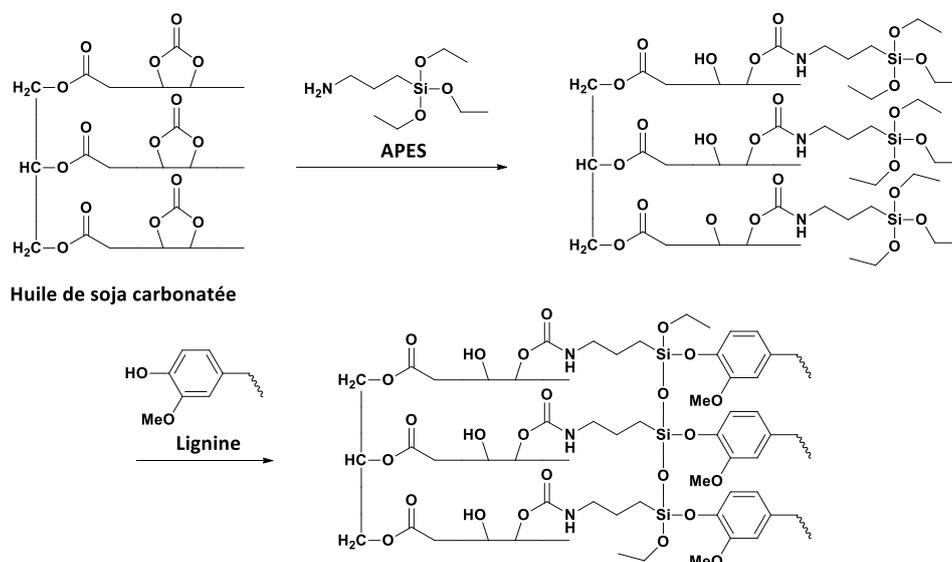


Figure 33 - Synthèse de PHU à partir d'huile de soja carbonatée et de lignine<sup>109</sup>

En plus de l'utilisation directe de la lignine, plusieurs dérivés phénoliques de ce biopolymère peuvent être vus comme des alternatives intéressantes pour la synthèse de nouveaux CC renouvelables. C'est ainsi que Chen *et al.* ont préparé un nouveau bis-5CC à partir d'un bisphénol renouvelable basé sur le créosol, un dérivé de la lignine (Figure 34).<sup>111</sup>

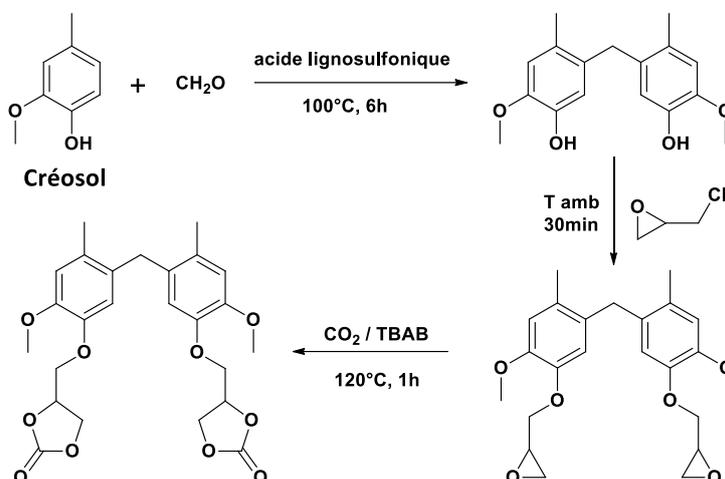


Figure 34 - Synthèse d'un bis-5CC renouvelable à partir de créosol<sup>111</sup>

La vanilline est un autre composé phénolique naturel pouvant être obtenu, entre autres, à partir de la lignine, et plus précisément des liginosulfonates, un important sous-produit de l'industrie du papier. Fache *et al.* ont été les premiers à élaborer des bis-5CC à partir de la vanilline par incorporation de CO<sub>2</sub> sur les composés époxydés de celle-ci en présence de bromure de lithium (Figure 35).<sup>112</sup>

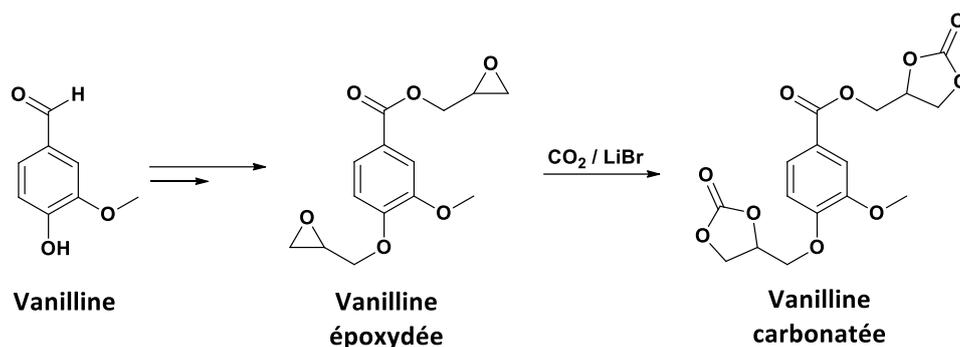


Figure 35 - Synthèse d'un bis-5CC renouvelable à partir de vanilline<sup>112</sup>

### Les terpènes

Les terpènes sont une classe importante d'hydrocarbures naturels produits par de nombreuses plantes, et en particulier les conifères. Parmi ce groupe de composés chimiques, le limonène est un précurseur particulièrement intéressant pour la synthèse de nouveaux composés biosourcés, en particulier grâce à sa structure chimique idéale pour la synthèse de monomères difonctionnels, et notamment des bis-5CC ou des diamines (Figure 36).<sup>17,113</sup>

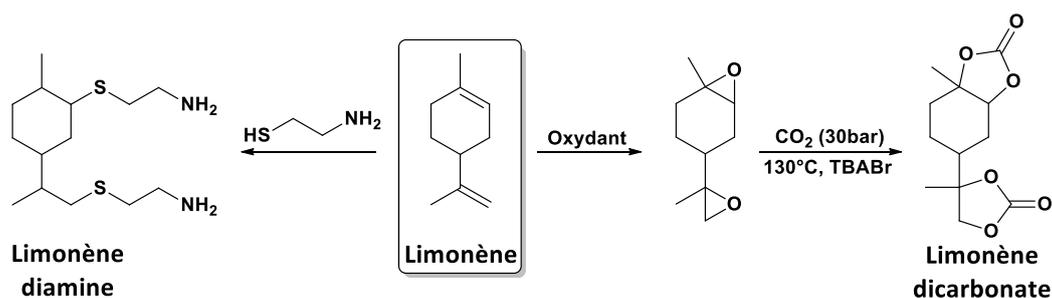
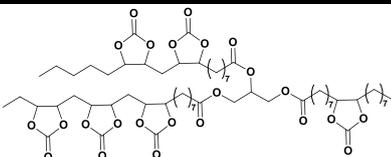
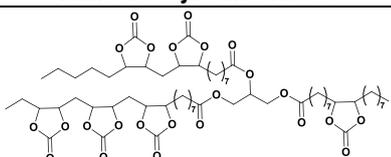
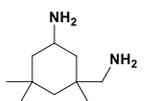
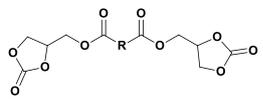
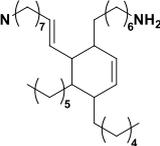
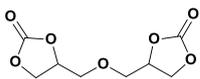
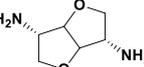
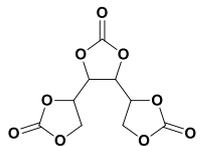
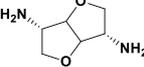
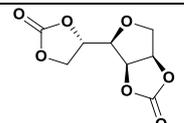
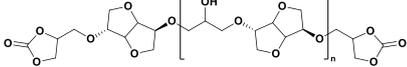
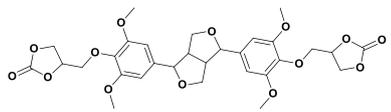
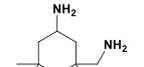
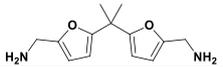
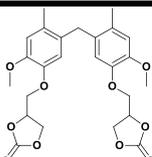
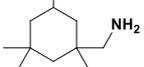
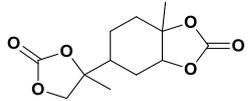
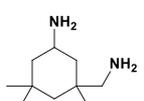


Figure 36 - Synthèses de bis-5CC et de diamine à partir du limonène<sup>17</sup>

#### 2.4.4. Relation entre origine des ressources et propriétés des matériaux PHU

Comme vu précédemment, l'utilisation de monomères biosourcés ne nécessite pas de conditions réactionnelles spécifiques. Ainsi, pour une structure équivalente à un monomère issu des ressources fossiles, il n'y aura aucune différence en termes de cinétique ou propriétés finales du matériau. Cependant, les précurseurs biosourcés, du fait de leurs structures variées, peuvent apporter aux PHU des propriétés nouvelles et spécifiques à l'origine végétale de ces précurseurs. Le **Tableau 7** présente les propriétés de différents matériaux PHU en fonction de l'origine des bis-5CC biosourcés utilisés dans leur synthèse, et notamment l'impact sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et le module de Young ( $E$ ).

Tableau 7 - Synthèses de PHU obtenus à partir de poly-5CC issus de différentes ressources naturelles

Origine de la ressource naturelle	Poly-5CC issus de cette ressource	Diamines	$\bar{M}_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> ) [dispersité]	Propriétés	Ref.
Huile végétale	 Huile de soja carbonatée	$H_2N(CH_2)_nNH_2$ n = 4, 7 ou 11	n.d. (polymère réticulé)	$T_g = 2 - 26^\circ C$ $E = 4 - 17$ MPa	96
	 Huile de lin carbonatée	$H_2N(CH_2)_nNH_2$ n = 2, 4 	n.d. (polymère réticulé)	$T_g = 17 - 60^\circ C$ $E = 2 - 1\ 460$ MPa	98
		$H_2N(CH_2)_7NH_2$  $(CH_2)_5$ $(CH_2)_4$	6 – 9 [2.5 – 3.1]	$T_g = -23^\circ C - -14^\circ C$ $E = 0,4$ MPa	64
		$H_2N(CH_2)_nNH_2$ n = 4, 5 ou 9 	13,1 – 4,9 [1.8 – 2.8]	$T_g = 17 - 65^\circ C$	103
Sucres et dérivés		$H_2N(CH_2)_aNH_2$ $(CH_2)_b$ $(CH_2)_c$ $(CH_2)_d$ Priamine™1074 	n.d. (polymère réticulé)	$T_g = 29 - 60^\circ C$ $E = 12 - 630$ MPa	104
		$H_2N(CH_2)_nNH_2$ n = 4 ou 6 $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_3NH_2$	0,4 – 1,2	$T_g = -13^\circ C - 14^\circ C$ $E = 411 - 5\ 000$ MPa	105
		$H_2N(CH_2)_nNH_2$ n = 10	7,8 [2,6]	$T_g = 15^\circ C$	107
		$H_2N(CH_2)_{10}NH_2$  	4,6 – 5,4 [2.9 – 4.9]	$T_g = 62 - 98^\circ C$	108
Bois		$H_2N(CH_2)_6NH_2$ 	3,3 – 46 [1.5 – 9.4]	$T_g = 44 - 90^\circ C$	111
		$H_2N(CH_2)_nNH_2$ n = 2, 4 ou 10 	0,4 – 1,8 [1.2 – 1.5]	$T_g = 33 - 70^\circ C$ $E = 24\ 000 - 41\ 000$ MPa	113

Nous avons ainsi vu trois grands groupes dans lesquels nous pouvons placer l'origine des poly-5CC utilisés dans la synthèse de matériaux PHU, chacun apportant des propriétés spécifiques au matériau final. En effet, les PHU synthétisés à partir de poly-5CC issus d'huiles végétales sont généralement des matériaux relativement souples, alors que les PHU réalisés à partir de bis-5CC issus de sucres ou de bois, grâce aux nombreux cycles dans la chaîne, sont bien plus rigides et présentent une meilleure stabilité thermique.<sup>17</sup> De plus, ce ne sont pas seulement les propriétés finales du matériau PHU, mais également la réactivité et le procédé de mise en œuvre qui sont impactés directement par la nature des monomères biosourcés. Par exemple, les poly-5CC issus d'huiles végétales sont généralement liquides, donc plus faciles à mettre en œuvre, avec de nombreuses fonctions CC. Cependant, ces fonctions CC étant internes aux chaînes aliphatiques des acides gras, elles sont moins réactives.<sup>114</sup> De leur côté, les bis-5CC issus des sucres ou du bois ont des structures rigides et courtes, et présentent une réactivité importante.<sup>115,116</sup>

Cependant, même au sein d'un même groupe, il est possible d'ajuster les propriétés des matériaux finaux en fonction du poly-5CC utilisé. En effet, à cause de leurs compositions différentes en acides gras, les poly-5CC issus d'huiles végétales carbonatées permettent d'obtenir une grande variété de propriétés des matériaux synthétisés. Ainsi, les PHU synthétisés à partir d'huile de soja carbonatée (HSC) vont généralement donner des matériaux souples avec des  $T_g < 30^\circ\text{C}$  et des modules de Young inférieurs à 20 MPa.<sup>96</sup> Mais si on utilise l'huile de lin carbonatée (HLC), de fonctionnalité plus élevée, alors la rigidité des matériaux PHU obtenus augmentera grandement avec une  $T_g$  pouvant aller jusqu'à  $60^\circ\text{C}$  et un module de Young supérieur à 1 000 MPa.<sup>98</sup> Cette différence de propriétés est liée au fait que l'huile de lin est composée des chaînes d'acide  $\alpha$ -linoléique en plus grande proportion que l'huile de soja (**Tableau 6**). Or cet acide gras apporte plus de doubles liaisons, permettant une plus grande fonctionnalisation et apportant en outre une plus grande rigidité à la chaîne.

Les PHU synthétisés à partir de poly-5CC issus du glycérol et de ses dérivés sont, pour leur part, bien différents de leurs homologues issus directement d'huile végétale carbonatée. En effet, ceux-ci donnent des matériaux PHU linéaires et de faibles masses molaires (inférieures à  $15 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et présentent des  $T_g$  faibles (inférieures à  $-14^\circ\text{C}$ ).<sup>64</sup> Néanmoins, l'utilisation d'une diamine très rigide telle que l'isolidide diamine, dérivée de l'isosorbide, permet d'augmenter la valeur de  $T_g$  du PHU final à  $65^\circ\text{C}$ .<sup>103</sup>

Dans le cas des poly-5CC dérivés de sucres, les propriétés du matériau PHU final sont impactées non seulement par l'origine du précurseur de poly-5CC, mais également du chemin réactionnel choisi à partir de ce dernier. En effet, comme vu précédemment, le D-sorbitol peut donner deux poly-5CC très différents (Cf. **2.4.2**). La première est un tri-5CC permettant d'obtenir un réseau PHU thermodurcissable avec des  $T_g$  jusqu'à  $60^\circ\text{C}$  et un module de Young jusqu'à 630 MPa.<sup>104</sup> Mais en changeant les conditions réactionnelles, on synthétise à partir du même D-sorbitol un bis-5CC avec un cycle tendu, permettant d'obtenir un PHU linéaire de  $T_g$  beaucoup plus faible (inférieure à  $14^\circ\text{C}$ ) et beaucoup plus rigide, avec un module de Young atteignant 5 000 MPa.<sup>105</sup>

De manière similaire, l’isosorbide permet d’obtenir deux bis-5CC de structures très différentes, et permettant alors de moduler la  $T_g$  du PHU obtenu entre 15 et 62°C, pour la même décane diamine, simplement en fonction du bis-5CC choisi.<sup>107,108</sup>

L’utilisation de bis-5CC issus du bois permet d’obtenir des matériaux PHU parmi les plus rigides de ceux étudiés jusqu’alors, avec un module de Young dépassant les 40 000 MPa.<sup>113</sup> De plus, les valeurs de  $T_g$  sont en moyenne plus élevées que lorsque le bis-5CC utilisé est issu d’une autre ressource, ne passant pas en dessous de 33°C, et atteignant jusqu’à 90°C.<sup>111,113</sup> Ces propriétés sont liées à la structure de ces bis-5CC souvent aromatique ou comportant de nombreux cycles tendus, se retrouvant alors dans les chaînes de PHU.

---

En conclusion de cette partie, il semble clair que les PHU ont un grand potentiel en tant qu’alternative aux PU classiques, et ce pour plusieurs raisons. En effet, non seulement ils s’affranchissent complètement de l’utilisation d’isocyanate et de phosgène, mais nous trouvons également dans la littérature récente de nombreuses alternatives pour l’élaboration de précurseurs biosourcés. De plus, à structure équivalente, les PHU ont des propriétés thermiques très similaires à leurs homologues PU classiques, tout en apportant une modularité plus importante par la présence des fonctions hydroxyle fonctionnalisables. Néanmoins, les PHU souffrent encore aujourd’hui en général d’une faible masse molaire et d’une cinétique lente, d’où une limitation d’utilisation pour une large gamme d’applications. C’est pourquoi on retrouve aujourd’hui les PHU plutôt dans des applications ne nécessitant pas de grande masse molaire telles que les adhésifs.

---

## Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons exploré les solutions les plus étudiées pour répondre à la problématique du remplacement de l’isocyanate et du phosgène dans la synthèse des polyuréthanes (PU). Deux voies principales se sont alors démarquées : la réaction de transuréthanisation, et l’ouverture de poly-(carbonates cycliques) à 5 centres (poly-5CC) par des diamines pour donner des polyhydroxyuréthanes (PHU).

Ces deux voies diffèrent grandement en termes de chimie et de propriétés finales des matériaux obtenus. D’un point de vue chimique, la transuréthanisation permet d’utiliser directement de nombreux diols (issus de ressources fossiles ou de la biomasse), et la synthèse de bis-carbamates est aisément industrialisable. Pour les PHU, la synthèse des précurseurs bis-5CC est quant à elle plus complexe et nécessite souvent plusieurs étapes. En ce qui concerne la réaction de polymérisation en elle-même, la voie par transuréthanisation nécessite des températures généralement plus élevées (entre 100 et 200°C) ainsi qu’un catalyseur alors que dans le cas des PHU, la polyaddition s’opère aisément dans des conditions bien plus douces (généralement à des températures inférieures à 100°C, sans forcément nécessiter de catalyseur).

Du point de vue de la structure finale, les PU obtenus par transuréthanisation sont identiques à ceux pouvant être obtenus par voie classique avec isocyanate, ce qui fait d’eux des alternatives de choix pour le remplacement des PU existants. Dans le cas de la voie par la réaction CC-amine, les PHU obtenus ont une structure et donc des propriétés différentes de celles de leurs homologues PU à cause des fonctions hydroxyle tout au long de la chaîne du polymère. Ces fonctions pendantes peuvent présenter un avantage dans certaines applications spécifiques, ou même être fonctionnalisées pour apporter de nouvelles propriétés aux matériaux. Cependant, les applications des PHU restent encore aujourd’hui très limitées et ils ne peuvent donc pas remplacer tous les PU de commodité utilisés.

Chacune de ces deux voies étudiées ici présente des alternatives biosourcées pour la synthèse de leurs monomères. En effet, de nombreux diols biosourcés ont été développés pour la synthèse de PU avec isocyanate, et peuvent ainsi être utilisés pour la voie par transuréthanisation. De même, plusieurs ressources naturelles permettent d’obtenir les bis-5CC nécessaires à la synthèse des PHU. Cependant il est important de garder en tête que l’origine de ces ressources a une grande influence sur les propriétés finales du matériau.

En conclusion, même si ces deux voies sont aujourd’hui les alternatives privilégiées par la communauté scientifique pour se débarrasser de l’isocyanate et du phosgène dans la synthèse des PU, elles souffrent encore de nombreuses faiblesses qui limitent encore trop leurs applications industrielles. Il semble alors intéressant de se pencher sur une autre voie originale pour l’élaboration de nouveaux PU sans isocyanate ni phosgène : la voie *via* la réaction carbamate / aldéhyde.

## Bibliographie :

- (1) Bayer, O. Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angew. Chem.* **1947**, *59* (9), 257–272. <https://doi.org/10.1002/ange.19470590901>.
- (2) Polyurethane Production, Pricing and Market Demand <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyurethane/> (accessed Aug 7, 2019).
- (3) Polyurethane Market | Growth, Trends, and Forecast (2019 - 2024) <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/polyurethane-market> (accessed Aug 8, 2019).
- (4) Peters, D. J. M. Studies of Isocyanate Toxicity. 4.
- (5) Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Sustainable Routes to Polyurethane Precursors. *Green Chem.* **2013**, *15* (6), 1431–1455. <https://doi.org/10.1039/C3GC40440D>.
- (6) Chaturvedi, D. Perspectives on the Synthesis of Organic Carbamates. *Tetrahedron* **2012**, *68* (1), 15–45. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.10.001>.
- (7) Palaskar, D. V.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Alfos, C.; Cramail, H. Synthesis of Biobased Polyurethane from Oleic and Ricinoleic Acids as the Renewable Resources via the AB-Type Self-Condensation Approach. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (5), 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/bm100233v>.
- (8) More, A. S.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. AB Type Polyaddition Route to Thermoplastic Polyurethanes from Fatty Acid Derivatives. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (6), 1594–1605. <https://doi.org/10.1039/C2PY20123B>.
- (9) Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(Hydroxy Urethane)s. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (22), 12407–12439. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00355>.
- (10) Guan, J.; Song, Y.; Lin, Y.; Yin, X.; Zuo, M.; Zhao, Y.; Tao, X.; Zheng, Q. Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (11), 6517–6527. <https://doi.org/10.1021/ie101995j>.
- (11) Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-Isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (1), 80–118. <https://doi.org/10.1021/cr300195n>.
- (12) Hahn, C.; Keul, H.; Möller, M. Hydroxyl-Functional Polyurethanes and Polyesters: Synthesis, Properties and Potential Biomedical Application. *Polym. Int.* **2012**, *61* (7), 1048–1060. <https://doi.org/10.1002/pi.4242>.
- (13) Unverferth, M.; Kreye, O.; Prohammer, A.; Meier, M. A. R. Renewable Non-Isocyanate Based Thermoplastic Polyurethanes via Polycondensation of Dimethyl Carbamate Monomers with Diols. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (19), 1569–1574. <https://doi.org/10.1002/marc.201300503>.
- (14) Kathalewar, M. S.; Joshi, P. B.; Sabnis, A. S.; Malshe, V. C. Non-Isocyanate Polyurethanes: From Chemistry to Applications. *RSC Adv.* **2013**, *3* (13), 4110–4129. <https://doi.org/10.1039/C2RA21938G>.
- (15) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Model Reaction for the Synthesis of Polyhydroxyurethanes from Cyclic Carbonates with Amines: Substituent Effect on the Reactivity and Selectivity of Ring-Opening Direction in the Reaction of Five-Membered

- Cyclic Carbonates with Amine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (21), 3678–3685. <https://doi.org/10.1002/pola.10009>.
- (16) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F.; Guerin, C.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 3771–3792. <https://doi.org/10.1021/ma400197c>.
- (17) Carré, C.; Ecochard, Y.; Caillol, S.; Avérous, L. From the Synthesis of Biobased Cyclic Carbonate to Polyhydroxyurethanes: A Promising Route towards Renewable Non-Isocyanate Polyurethanes. *ChemSusChem* **2019**, *12* (15), 3410–3430. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900737>.
- (18) Pyo, S.-H.; Persson, P.; Mollaahmad, M. A.; Sörensen, K.; Lundmark, S.; Hatti-Kaul, R. Cyclic Carbonates as Monomers for Phosgene- and Isocyanate-Free Polyurethanes and Polycarbonates. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (3), 637–661. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-11-06-14>.
- (19) Ion, A.; Van Doorslaer, C.; Parvulescu, V.; Jacobs, P.; De Vos, D. Green Synthesis of Carbamates from CO<sub>2</sub>, Amines and Alcohols. *Green Chem.* **2008**, *10* (1), 111–116. <https://doi.org/10.1039/B711197E>.
- (20) Duval, C.; Kébir, N.; Charvet, A.; Martin, A.; Burel, F. Synthesis and Properties of Renewable Nonisocyanate Polyurethanes (NIPUs) from Dimethylcarbonate. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2015**, *53* (11), 1351–1359. <https://doi.org/10.1002/pola.27568>.
- (21) Romano, U.; Fornasari, G. Process for Preparing Asymmetric Ureas from Urethans and Amines. EP0066922 A1, December 15, 1982.
- (22) Peng, W.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. Recent Progress in Phosgene-Free Methods for Synthesis of Dimethyl Carbonate. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (3), 603–620. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-11-06-02>.
- (23) Buysch, H.-J.; Krimm, H.; Richter, W. Process for the Production of N,o-Disubstituted Urethanes. CA1166649 (A), May 1, 1984.
- (24) Baba, T.; Kobayashi, A.; Yamauchi, T.; Tanaka, H.; Aso, S.; Inomata, M.; Kawanami, Y. Catalytic Methoxycarbonylation of Aromatic Diamines with Dimethyl Carbonate to Their Dicarbamates Using Zinc Acetate. *Catal. Lett.* **2002**, *82* (3/4), 193–197. <https://doi.org/10.1023/A:1020566928295>.
- (25) Martin, A.; Lecamp, L.; Labib, H.; Aloui, F.; Kébir, N.; Burel, F. Synthesis and Properties of Allyl Terminated Renewable Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs) and Polyureas (NIPUreas) and Study of Their Photo-Crosslinking. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 828–836. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.06.008>.
- (26) Tang, D.; Mulder, D.-J.; Noordover, B. A. J.; Koning, C. E. Well-Defined Biobased Segmented Polyureas Synthesis via a TBD-Catalyzed Isocyanate-Free Route. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (17), 1379–1385. <https://doi.org/10.1002/marc.201100223>.
- (27) Deepa, P.; Jayakannan, M. Solvent-Free and Nonisocyanate Melt Transurethane Reaction for Aliphatic Polyurethanes and Mechanistic Aspects. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (7), 2445–2458. <https://doi.org/10.1002/pola.22578>.
- (28) Deepa, P.; Jayakannan, M. Solvent-Induced Self-Organization Approach for Polymeric Architectures of Micropores, Hexagons and Spheres Based on Polyurethanes Prepared via Novel Melt Transurethane Methodology. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45* (12), 2351–2366. <https://doi.org/10.1002/pola.22058>.
- (29) Kumar, S.; Jain, S. L. L-Proline-TBAB-Catalyzed Phosgene Free Synthesis of Methyl Carbamates from Amines and Dimethyl Carbonate. *New J. Chem.* **2013**, *37* (9), 2935–2938. <https://doi.org/10.1039/C3NJ00643C>.

- (30) Zhou, H.; Shi, F.; Tian, X.; Zhang, Q.; Deng, Y. Synthesis of Carbamates from Aliphatic Amines and Dimethyl Carbonate Catalyzed by Acid Functional Ionic Liquids. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *271* (1/2), 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.02.017>.
- (31) Rokicki, G.; Piotrowska, A. A New Route to Polyurethanes from Ethylene Carbonate, Diamines and Diols. *Polymer* **2002**, *43* (10), 2927–2935. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00071-X).
- (32) Deng, Y.; Li, S.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Yang, W. Crystallizable and Tough Aliphatic Thermoplastic Poly(Ether Urethane)s Synthesized through a Non-Isocyanate Route. *RSC Adv.* **2014**, *4* (82), 43406–43414. <https://doi.org/10.1039/C4RA05880A>.
- (33) Sharma, B.; Keul, H.; Höcker, H.; Loontjens, T.; Benthem, R. van. Synthesis and Characterization of Alternating Poly(Amide Urethane)s from  $\epsilon$ -Caprolactone, Diamines and Diphenyl Carbonate. *Polymer* **2005**, *46* (6), 1775–1783. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.024>.
- (34) Sharma, B.; Ubaghs, L.; Keul, H.; Höcker, H.; Loontjens, T.; Benthem, R. van. Synthesis and Characterization of Alternating Poly(Amide Urethane)s from  $\epsilon$ -Caprolactam, Amino Alcohols, and Diphenyl Carbonate. *Polymer* **2004**, *45* (16), 5427–5440. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.05.046>.
- (35) Pan, D.D.; Tian, H.S. Polycarbonate Polyurethane Elastomers Synthesized via a Solvent-Free and Nonisocyanate Melt Transesterification Process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (7), 41377. <https://doi.org/10.1002/app.41377>.
- (36) Kébir, N.; Benoit, M.; Legrand, C.; Burel, F. Non-Isocyanate Thermoplastic Polyureas (NIPUreas) through a Methyl Carbamate Metathesis Polymerization. *Eur. Polym. J.* **2017**, *96*, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.046>.
- (37) Shen, Z.; Zheng, L.; Li, C.; Liu, G.; Xiao, Y.; Wu, S.; Liu, J.; Zhang, B. A Comparison of Non-Isocyanate and HDI-Based Poly(Ether Urethane): Structure and Properties. *Polymer* **2019**, *175*, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.05.010>.
- (38) Dyer, E.; Scott, H. The Preparation of Polymeric and Cyclic Urethans and Ureas from Ethylene Carbonate and Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (3), 672–675. <https://doi.org/10.1021/ja01560a045>.
- (39) Li, C.; Li, S.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Yang, W. Synthesis and Characterization of Aliphatic Poly(Amide Urethane)s Having Different Nylon 6 Segments through Non-Isocyanate Route. *J. Polym. Res.* **2014**, *21* (7), 498. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0498-0>.
- (40) Ochiai, B.; Utsuno, T. Non-Isocyanate Synthesis and Application of Telechelic Polyurethanes via Polycondensation of Diurethanes Obtained from Ethylene Carbonate and Diamines. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (3), 525–533. <https://doi.org/10.1002/pola.26418>.
- (41) Neffgen, S.; Keul, H.; Höcker, H. Polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene urethane; a disfavoured process. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (2), 197–206. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19980201\)199:2<197::AID-MACP197>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19980201)199:2<197::AID-MACP197>3.0.CO;2-U).
- (42) Jousseau, B.; Laporte, C.; Toupance, T.; Bernard, J.-M. Efficient Bismuth Catalysts for Transcarbamoylation. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (36), 6305–6307. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)01391-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)01391-6).
- (43) Ichikawa, Y.; Morishita, Y.; Kusaba, S.; Sakiyama, N.; Matsuda, Y.; Nakano, K.; Kotsuki, H. An Efficient Synthesis of Carbamates by Tin-Catalyzed Transcarbamoylation

- Reactions of Primary and Secondary Alcohols. *Synlett* **2010**, (12), 1815–1818. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1258102>.
- (44) Yan, P.; Zhao, W.; Fu, X.; Liu, Z.; Kong, W.; Zhou, C.; Lei, J. Multifunctional Polyurethane-Vitrimers Completely Based on Transcarbamoylation of Carbamates: Thermally-Induced Dual-Shape Memory Effect and Self-Welding. *RSC Adv.* **2017**, 7 (43), 26858–26866. <https://doi.org/10.1039/C7RA01711A>.
- (45) Kreutzberger, C. B. Chloroformates and Carbonates. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; American Cancer Society, 2001. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0301180204011312.a01.pub2>.
- (46) Harmsen, P. F. H.; Hackmann, M. M.; Bos, H. L. Green Building Blocks for Bio-Based Plastics. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2014**, 8 (3), 306–324. <https://doi.org/10.1002/bbb.1468>.
- (47) Qian, Z.-G.; Xia, X.-X.; Lee, S. Y. Metabolic Engineering of Escherichia Coli for the Production of Putrescine: A Four Carbon Diamine. *Biotechnol. Bioeng.* **2009**, 104 (4), 651–662. <https://doi.org/10.1002/bit.22502>.
- (48) Hablot, E.; Graiver, D.; Narayan, R. Efficient Synthesis of Bio-Based Poly(Amide Urethane)s via Non-Isocyanate Route. *PU Magazine International*. 2012, pp 255–257.
- (49) Groszos, S. J.; Drechsel, E. K. Method of Preparing a Polyurethane. US2802022 (A), August 6, 1957.
- (50) Carothers, W. H.; Van Natta, F. J. STUDIES ON POLYMERIZATION AND RING FORMATION. III. GLYCOL ESTERS OF CARBONIC ACID. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52 (1), 314–326. <https://doi.org/10.1021/ja01364a045>.
- (51) Hill, J. W.; Carothers, W. H. Studies of Polymerization and Ring Formation. XX. Many-Membered Cyclic Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55 (12), 5031–5039. <https://doi.org/10.1021/ja01339a055>.
- (52) Nemirowsky, J. Ueber Die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd Auf Aethylenglycol; Vorläufige Mittheilung. *J. Für Prakt. Chem.* **1883**, 28 (1), 439–440. <https://doi.org/10.1002/prac.18830280136>.
- (53) Huang, S.; Liu, S.; Li, J.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. Synthesis of Cyclic Carbonate from Carbon Dioxide and Diols over Metal Acetates. *J. Fuel Chem. Technol.* **2007**, 35 (6), 701–705. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(08\)60005-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(08)60005-5).
- (54) Wang, H.; Wu, L.-X.; Lan, Y.-C.; Zhao, J.-Q.; Lu, J.-X. Electrosynthesis of Cyclic Carbonates From CO<sub>2</sub> and Diols in Ionic Liquids Under Mild Conditions. *Int J Electrochem Sci* **2011**, 6, 4218-4227. [electrochemsci.org/papers/vol6/6094218](http://electrochemsci.org/papers/vol6/6094218)
- (55) Du, Y.; Kong, D.-L.; Wang, H.-Y.; Cai, F.; Tian, J.-S.; Wang, J.-Q.; He, L.-N. Sn-Catalyzed Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Glycol and CO<sub>2</sub> under Supercritical Conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, 241 (1/2), 233–237. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.030>.
- (56) Ochoa-Gómez, J. R.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Maestro-Madurga, B.; Pesquera-Rodríguez, A.; Ramírez-López, C.; Lorenzo-Ibarreta, L.; Torrecilla-Soria, J.; Villarán-Velasco, M. C. Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Dimethyl Carbonate by Transesterification: Catalyst Screening and Reaction Optimization. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 366 (2), 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.020>.
- (57) Indran, V. P.; Saud, A. S. H.; Maniam, G. P.; Yusoff, M. M.; Taufiq-Yap, Y. H.; Rahim, M. H. A. Versatile Boiler Ash Containing Potassium Silicate for the Synthesis of Organic Carbonates. *RSC Adv.* **2016**, 6 (41), 34877–34884. <https://doi.org/10.1039/C5RA26286K>.

- (58) North, M.; Pasquale, R.; Young, C. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub>. *Green Chem.* **2010**, *12* (9), 1514–1539. <https://doi.org/10.1039/C0GC00065E>.
- (59) Aoyagi, N.; Furusho, Y.; Endo, T. Convenient Synthesis of Cyclic Carbonates from CO<sub>2</sub> and Epoxides by Simple Secondary and Primary Ammonium Iodides as Metal-Free Catalysts under Mild Conditions and Its Application to Synthesis of Polymer Bearing Cyclic Carbonate Moiety. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (5), 1230–1242. <https://doi.org/10.1002/pola.26492>.
- (60) Yang, H.; Gu, Y.; Deng, Y.; Shi, F. Electrochemical Activation of Carbon Dioxide in Ionic Liquid: Synthesis of Cyclic Carbonates at Mild Reaction Conditions. *Chem. Commun.* **2002**, No. 3, 274–275. <https://doi.org/10.1039/B108451H>.
- (61) Honda, M.; Tamura, M.; Nakao, K.; Suzuki, K.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Direct Cyclic Carbonate Synthesis from CO<sub>2</sub> and Diol over Carboxylation/Hydration Cascade Catalyst of CeO<sub>2</sub> with 2-Cyanopyridine. *ACS Catal.* **2014**, *4* (6), 1893–1896. <https://doi.org/10.1021/cs500301d>.
- (62) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition of Bis(Seven-Membered Cyclic Carbonate) with Diamines: A Novel and Efficient Synthetic Method for Polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (23), 4091–4100. <https://doi.org/10.1002/pola.10058>.
- (63) Garipov, R. M.; Sysoev, V. A.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, A. I.; Deberdeev, R. Ya.; Irzhak, V. I.; Berlin, Al. Al. Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions. *Dokl. Phys. Chem.* **2003**, *393* (1–3), 289–292. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000003463.07883.c9>.
- (64) Carré, C.; Bonnet, L.; Avérous, L. Original Biobased Nonisocyanate Polyurethanes: Solvent- and Catalyst-Free Synthesis, Thermal Properties and Rheological Behaviour. *RSC Adv.* **2014**, *4* (96), 54018–54025. <https://doi.org/10.1039/C4RA09794G>.
- (65) Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A Perspective Approach to Sustainable Routes for Non-Isocyanate Polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 535–552. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027>.
- (66) Diakoumakos, C. D.; Kotzev, D. L. Non-Isocyanate-Based Polyurethanes Derived upon the Reaction of Amines with Cyclocarbonate Resins. *Macromol. Symp.* **2004**, *216* (1), 37–46. <https://doi.org/10.1002/masy.200451205>.
- (67) Camara, F.; Benyahya, S.; Besse, V.; Boutevin, G.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. Reactivity of Secondary Amines for the Synthesis of Non-Isocyanate Polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2014**, *55*, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.03.011>.
- (68) Clements, J. H. Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (4), 663–674. <https://doi.org/10.1021/ie020678i>.
- (69) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Structural Analysis of Polyhydroxyurethane Obtained by Polyaddition of Bifunctional Five-Membered Cyclic Carbonate and Diamine Based on the Model Reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (6), 851–859. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010315\)39:6<851::AID-POLA1058>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010315)39:6<851::AID-POLA1058>3.0.CO;2-3).
- (70) Steblyanko, A.; Choi, W.; Sanda, F.; Endo, T. Addition of Five-Membered Cyclic Carbonate with Amine and Its Application to Polymer Synthesis. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38* (13), 2375–2380. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000701\)38:13<2375::AID-POLA100>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000701)38:13<2375::AID-POLA100>3.0.CO;2-U).
- (71) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. Aminolysis Reaction of Glycerol Carbonate in Organic and Hydroorganic Medium. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89* (6), 1125–1133. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1995-5>.

- (72) Kihara, N.; Endo, T. Synthesis and Properties of Poly(Hydroxyurethane)s. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1993**, *31* (11), 2765–2773. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311113>.
- (73) Ochiai, B.; Inoue, S.; Endo, T. One-Pot Non-Isocyanate Synthesis of Polyurethanes from Bisepoxide, Carbon Dioxide, and Diamine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (24), 6613–6618. <https://doi.org/10.1002/pola.21103>.
- (74) Ochiai, B.; Sato, S.-I.; Endo, T. Synthesis and Properties of Polyurethanes Bearing Urethane Moieties in the Side Chain. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45* (15), 3408–3414. <https://doi.org/10.1002/pola.22093>.
- (75) Ochiai, B.; Inoue, S.; Endo, T. Salt Effect on Polyaddition of Bifunctional Cyclic Carbonate and Diamine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (24), 6282–6286. <https://doi.org/10.1002/pola.21081>.
- (76) Ochiai, B.; Satoh, Y.; Endo, T. Nucleophilic Polyaddition in Water Based on Chemo-Selective Reaction of Cyclic Carbonate with Amine. *Green Chem.* **2005**, *7* (11), 765–767. <https://doi.org/10.1039/B511019J>.
- (77) Ochiai, B.; Satoh, Y.; Endo, T. Polyaddition of Bifunctional Cyclic Carbonate with Diamine in Ionic Liquids: In Situ Ion Composite Formation and Simple Separation of Ionic Liquid. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2009**, *47* (18), 4629–4635. <https://doi.org/10.1002/pola.23514>.
- (78) Sheng, X.; Ren, G.; Qin, Y.; Chen, X.; Wang, X.; Wang, F. Quantitative Synthesis of Bis(Cyclic Carbonate)s by Iron Catalyst for Non-Isocyanate Polyurethane Synthesis. *Green Chem.* **2015**, *17* (1), 373–379. <https://doi.org/10.1039/C4GC01294A>.
- (79) Besse, V.; Camara, F.; Méchin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B. How to Explain Low Molar Masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *Eur. Polym. J.* **2015**, *71*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.020>.
- (80) Blain, M.; Cornille, A.; Boutevin, B.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Andrioletti, B.; Caillol, S. Hydrogen Bonds Prevent Obtaining High Molar Mass PHUs. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (45), 44958. <https://doi.org/10.1002/app.44958>.
- (81) Cornille, A.; Michaud, G.; Simon, F.; Fouquay, S.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. Promising Mechanical and Adhesive Properties of Isocyanate-Free Poly(Hydroxyurethane). *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 404–420. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.048>.
- (82) Prömpers, G.; Keul, H.; Höcker, H. Polyurethanes with Pendant Hydroxy Groups: Polycondensation of D-Mannitol-1,2:5,6-Dicarbonate with Diamines. *Des. Monomers Polym.* **2005**, *8* (6), 547–569. <https://doi.org/10.1163/156855505774597830>.
- (83) Kim, M.-R.; Kim, H.-S.; Ha, C.-S.; Park, D.-W.; Lee, J.-K. Syntheses and Thermal Properties of Poly(Hydroxy)Urethanes by Polyaddition Reaction of Bis(Cyclic Carbonate) and Diamines. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81* (11), 2735–2743. <https://doi.org/10.1002/app.1719>.
- (84) Cornille, A.; Guillet, C.; Benyahya, S.; Negrell, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Room Temperature Flexible Isocyanate-Free Polyurethane Foams. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 873–888. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.032>.
- (85) Matsumoto, K.; Kokai, A.; Endo, T. Synthesis and Properties of Novel Poly(Hydroxyurethane) from Difunctional Alicyclic Carbonate and m-Xylylenediamine and Its Possibility as Gas Barrier Materials. *Polym. Bull.* **2016**, *73* (3), 677–686. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1513-2>.

- (86) Beniah, G.; Liu, K.; Heath, W. H.; Miller, M. D.; Scheidt, K. A.; Torkelson, J. M. Novel Thermoplastic Polyhydroxyurethane Elastomers as Effective Damping Materials over Broad Temperature Ranges. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 770–783. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.031>.
- (87) Pelckmans, M.; Renders, T.; Van de Vyver, S.; Sels, B. F. Bio-Based Amines through Sustainable Heterogeneous Catalysis. *Green Chem.* **2017**, *19* (22), 5303–5331. <https://doi.org/10.1039/C7GC02299A>.
- (88) Gunstone, F. D. *Fatty Acid and Lipid Chemistry*; Springer, 2012.
- (89) Ivanov, D. S.; Lević, J. D.; Sredanović, S. A. Fatty Acid Composition of Various Soybean Products. *Food Feed Res.* **2010**, *Volume 37, Issue 2* 65–70.
- (90) Vereshchagin, A. G.; Novitskaya, G. V. The Triglyceride Composition of Linseed Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1965**, *42* (11), 970–974. <https://doi.org/10.1007/BF02632457>.
- (91) Nagarathna, T. K.; Shadakshari, Y. G.; Ramanappa, T. M. MOLECULAR ANALYSIS OF SUNFLOWER (*Helianthus Annuus* L.) GENOTYPES FOR HIGH OLEIC ACID USING MICROSATELLITE MARKERS. *Helia* **2011**, *34* (55), 63–68. <https://doi.org/10.2298/hel1155063n>.
- (92) Javni, I.; Zhang, W.; Petrović, Z. S. Soybean-Oil-Based Polyisocyanurate Rigid Foams. *J. Polym. Environ.* **2004**, *12* (3), 123–129. <https://doi.org/10.1023/B:JOOE.0000038543.77820.be>.
- (93) Yu, A. Z.; Setien, R. A.; Sahouani, J. M.; Docken, J.; Webster, D. C. Catalyzed Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) Coatings from Bio-Based Poly(Cyclic Carbonates). *J. Coat. Technol. Res.* **2019**, *16* (1), 41–57. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0135-7>.
- (94) Panchireddy, S.; Grignard, B.; Thomassin, J.-M.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Bio-Based Poly(Hydroxyurethane) Glues for Metal Substrates. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (19), 2650–2659. <https://doi.org/10.1039/C8PY00281A>.
- (95) Hu, S.; Chen, X.; Torkelson, J. M. Biobased Reprocessable Polyhydroxyurethane Networks: Full Recovery of Crosslink Density with Three Concurrent Dynamic Chemistries. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7* (11), 10025–10034. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01239>.
- (96) Samanta, S.; Selvakumar, S.; Bahr, J.; Wickramaratne, D. S.; Sibi, M.; Chisholm, B. J. Synthesis and Characterization of Polyurethane Networks Derived from Soybean-Oil-Based Cyclic Carbonates and Bioderivable Diamines. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (12), 6551–6561. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01409>.
- (97) Mahendran, A. R.; Aust, N.; Wuzella, G.; Müller, U.; Kandelbauer, A. Bio-Based Non-Isocyanate Urethane Derived from Plant Oil. *J. Polym. Environ.* **2012**, *20* (4), 926–931. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0491-9>.
- (98) Bähr, M.; Mülhaupt, R. Linseed and Soybean Oil-Based Polyurethanes Prepared via the Non-Isocyanate Route and Catalytic Carbon Dioxide Conversion. *Green Chem.* **2012**, *14* (2), 483–489. <https://doi.org/10.1039/C2GC16230J>.
- (99) Doley, S.; Sarmah, A.; Sarkar, C.; Dolui, S. K. In Situ Development of Bio-Based Polyurethane-Blend-Epoxy Hybrid Materials and Their Nanocomposites with Modified Graphene Oxide via Non-Isocyanate Route. *Polym. Int.* **2018**, *67* (8), 1062–1069. <https://doi.org/10.1002/pi.5612>.
- (100) Farhadian, A.; Ahmadi, A.; Omrani, I.; Miyardan, A. B.; Varfolomeev, M. A.; Nabid, M. R. Synthesis of Fully Bio-Based and Solvent Free Non-Isocyanate Poly (Ester Amide/Urethane) Networks with Improved Thermal Stability on the Basis of Vegetable

- Oils. Polym. Degrad. Stab. **2018**, 155, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.010>.
- (101) Negrell, C.; Cornille, A.; Nascimento, P. de A.; Robin, J.-J.; Caillol, S. New Bio-Based Epoxy Materials and Foams from Microalgal Oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2017**, 119 (4), 1600214. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600214>.
- (102) Arbenz, A.; Perrin, R.; Avérous, L. Elaboration and Properties of Innovative Biobased PUIR Foams from Microalgae. *J. Polym. Environ.* **2018**, 26 (1), 254–262. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0948-y>.
- (103) van Velthoven, J. L. J.; Gootjes, L.; van Es, D. S.; Noorder, B. A. J.; Meuldijk, J. Poly(Hydroxy Urethane)s Based on Renewable Diglycerol Dicarboxylate. *Eur. Polym. J.* **2015**, 70, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.011>.
- (104) Schmidt, S.; Ritter, B. S.; Kratzert, D.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Isocyanate-Free Route to Poly(Carbohydrate–Urethane) Thermosets and 100% Bio-Based Coatings Derived from Glycerol Feedstock. *Macromolecules* **2016**, 49 (19), 7268–7276. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01485>.
- (105) Mazurek-Budzyńska, M. M.; Rokicki, G.; Drzewicz, M.; Guńka, P. A.; Zachara, J. Bis(Cyclic Carbonate) Based on D-Mannitol, D-Sorbitol and Di(Trimethylolpropane) in the Synthesis of Non-Isocyanate Poly(Carbonate-Urethane)s. *Eur. Polym. J.* **2016**, 84, 799–811. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.021>.
- (106) Dannecker, P.-K.; Meier, M. A. R. Facile and Sustainable Synthesis of Erythritol Bis(Carbonate), a Valuable Monomer for Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs). *Sci. Rep.* **2019**, 9 (1), 9858. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46314-5>.
- (107) Besse, V.; Auvergne, R.; Carlotti, S.; Boutevin, G.; Otazaghine, B.; Caillol, S.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B. Synthesis of Isosorbide Based Polyurethanes: An Isocyanate Free Method. *React. Funct. Polym.* **2013**, 73 (3), 588–594. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.01.002>.
- (108) Janvier, M.; Ducrot, P.-H.; Allais, F. Isocyanate-Free Synthesis and Characterization of Renewable Poly(Hydroxy)Urethanes from Syringaresinol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5 (10), 8648–8656. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01271>.
- (109) Lee, A.; Deng, Y. Green Polyurethane from Lignin and Soybean Oil through Non-Isocyanate Reactions. *Eur. Polym. J.* **2015**, 63, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.023>.
- (110) Salanti, A.; Zoia, L.; Orlandi, M. Chemical Modifications of Lignin for the Preparation of Macromers Containing Cyclic Carbonates. *Green Chem.* **2016**, 18 (14), 4063–4072. <https://doi.org/10.1039/C6GC01028H>.
- (111) Chen, Q.; Gao, K.; Peng, C.; Xie, H.; Zhao, Z. K.; Bao, M. Preparation of Lignin/Glycerol-Based Bis(Cyclic Carbonate) for the Synthesis of Polyurethanes. *Green Chem.* **2015**, 17 (9), 4546–4551. <https://doi.org/10.1039/C5GC01340B>.
- (112) Fache, M.; Darroman, E.; Besse, V.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. Vanillin, a Promising Biobased Building-Block for Monomer Synthesis. *Green Chem.* **2014**, 16 (4), 1987–1998. <https://doi.org/10.1039/C3GC42613K>.
- (113) Bähr, M.; Bitto, A.; Mülhaupt, R. Cyclic Limonene Dicarboxylate as a New Monomer for Non-Isocyanate Oligo- and Polyurethanes (NIPU) Based upon Terpenes. *Green Chem.* **2012**, 14 (5), 1447–1454. <https://doi.org/10.1039/C2GC35099H>.
- (114) Javni, I.; Hong, D. P.; Petrović, Z. S. Soy-Based Polyurethanes by Nonisocyanate Route. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108 (6), 3867–3875. <https://doi.org/10.1002/app.27995>.

- (115) Schmidt, S.; Gatti, F. J.; Luitz, M.; Ritter, B. S.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Erythritol Dicarboxylate as Intermediate for Solvent- and Isocyanate-Free Tailoring of Bio-Based Polyhydroxyurethane Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2017**, *50* (6), 2296–2303. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02787>.
- (116) Salanti, A.; Zoia, L.; Mauri, M.; Orlandi, M. Utilization of Cyclocarbonated Lignin as a Bio-Based Cross-Linker for the Preparation of Poly(Hydroxy Urethane)s. *RSC Adv.* **2017**, *7* (40), 25054–25065. <https://doi.org/10.1039/C7RA03416D>.



# Chapitre 2 - Une nouvelle voie de synthèse de fonctions uréthane : la réaction Carbamate / Aldéhyde

---

## Table des matières

Liste des figures.....	72
Liste des tableaux.....	74
Introduction.....	75
1. Présentation de la réaction Carbamate / Aldéhyde .....	77
1.1. Les Carbamates et leurs synthèses.....	77
1.1.1. Synthèses de carbamates primaires sans phosgène.....	78
1.1.2. La transcarbamation : vers des carbamates primaires moins nocifs.....	80
1.2. La réaction Carbamate / Aldéhyde, une réaction peu étudiée.....	81
2. Synthèse de nouveaux précurseurs carbamates primaires.....	85
2.1. Matériel et méthodes.....	86
2.1.1. Produits utilisés .....	86
2.1.2. Protocoles expérimentaux .....	86
2.1.3. Méthodes d'analyse .....	88
2.2. Résultats et discussion.....	89
2.2.1. Synthèse du précurseur dihydroxyuréthane.....	89
2.2.2. Synthèse du dicarbamate à partir du DHU .....	91
2.2.3. Détermination de la structure réelle de DHU-C.....	92
	70

3. Réaction carbamate / aldéhyde modèle.....	94
3.1. Matériel et méthodes.....	94
3.1.1. Produits utilisés.....	95
3.1.2. Protocole de synthèse classique.....	97
3.1.3. Méthode d'analyse (RMN).....	98
3.2. Etude de paramètres.....	98
3.2.1. Influence de l'aldéhyde (IA).....	99
3.2.2. Influence du catalyseur (IC).....	107
3.2.3. Rôle de l'anhydride acétique.....	111
4. Etude mécanistique de la réaction carbamate / aldéhyde.....	114
4.1. Proposition d'un mécanisme réactionnel.....	114
4.1.1. Le mécanisme proposé.....	114
4.1.2. Justification du mécanisme.....	115
4.2. Observation de l'intermédiaire réactionnel.....	118
4.2.1. Observation directe.....	119
4.2.2. Observation indirecte.....	120
Conclusion.....	125
Bibliographie : .....	127

## Liste des figures

Figure 37 - Structure chimique du diformylfurane (DFF).....	75
Figure 38 - Schéma de la réaction Carbamate / Aldéhyde.....	77
Figure 39 - Différentes voies de synthèse de carbamates à partir du phosgène <sup>3</sup> .....	78
Figure 40 - Synthèse de tricarbamate de glycérol selon Kim <sup>7</sup> .....	79
Figure 41 - Synthèse d'un carbamate primaire par transcarbamation.....	80
Figure 42 - Réaction entre le benzaldéhyde et l'acétamide décrite par Roth en 1870 <sup>14</sup> .....	81
Figure 43 - Synthèse en deux étapes d'un dicarbamate primaire à partir de la 1,6-hexanediamine, de carbonate d'éthylène et de carbamate de méthyle.....	85
Figure 44 - Schéma du montage de la réaction de transcarbamation.....	87
Figure 45 - Spectre RMN <sup>1</sup> H du DHU après lavage (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C).....	89
Figure 46 - Spectre RMN <sup>13</sup> C du DHU après lavage (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C).....	90
Figure 47 - Spectre RMN <sup>1</sup> H du DHU-C après lavage (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C).....	91
Figure 48 - Réaction secondaire d'oligomérisation du DHU.....	92
Figure 49 - Chromatogrammes du 1,2-dicarbamate d'éthylène et du produit DHU-C après lavage (HPLC-CAD, MeOH).....	93
Figure 50 - Structure réelle du produit DHU-C.....	93
Figure 51 - Schéma général de la réaction modèle pour l'étude de la réaction CA.....	95
Figure 52 - Influence de l'aldéhyde sur la réaction CA.....	99
Figure 53 - Spectre RMN <sup>1</sup> H du produit IA-1 après lavage (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C).....	100
Figure 54 - Spectre RMN <sup>13</sup> C du produit IA-1 après lavage (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C).....	101
Figure 55 - Spectre RMN <sup>1</sup> H du produit IA-2 après lavage (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C).....	102
Figure 56 - Structure chimique des produits des réactions IA-3 et IA-4.....	103
Figure 57 - Spectre RMN <sup>1</sup> H du produit IA-5 après lavage (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C).....	104
Figure 58 - Spectre RMN <sup>13</sup> C du produit IA-5 après lavage (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C).....	104
Figure 59 - Schéma réactionnel hypothétique de réaction CA en cas d'excès d'aldéhyde ...	105
Figure 60 - Comparaison des spectres RMN <sup>1</sup> H (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C) de l'essai IA-1 après lavage et du brut de réaction de IA-1'.....	106
Figure 61 - Influence du catalyseur acide sur la réaction CA.....	107
Figure 62 - Schéma réactionnel de l'hydratation d'anhydride acétique pour former l'acide acétique.....	107
Figure 63 - Superposition des spectres RMN <sup>1</sup> H (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C) des essais sur l'influence du catalyseur acide après lavage.....	110
Figure 64 – Superposition des spectres RMN <sup>1</sup> H (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C) des essais IA-2 (avec anhydride acétique) et IA-2' (sans anhydride acétique).....	112
Figure 65 - Mécanisme réactionnel proposé pour la réaction CA.....	115
Figure 66 - Comparaison des analyses RMN <sup>1</sup> H (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C) du produit IA-1 avant et après 24h dans une solution aqueuse à pH 7.....	117

Figure 67 – Structure supposée de l'intermédiaire réactionnel pour le mécanisme de la réaction CA .....	118
Figure 68 - Schéma du montage FTIR-ATR pour l'isolement de l'intermédiaire réactionnel	119
Figure 69 - Superposition des spectres FTIR-ATR d'une réaction CA à 100°C à différents instants .....	119
Figure 70 - Mécanisme de la réaction d'amination réductrice d'un aldéhyde <sup>22</sup> .....	121
Figure 71 - Structure chimique du triacétoxyborohydrure de sodium (STAB) .....	121
Figure 72 - Spectre RMN <sup>1</sup> H (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C) identifiant les espèces présentes dans l'échantillon AR-1 brut.....	122
Figure 73 - Spectre RMN <sup>13</sup> C (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , 25°C) identifiant les espèces présentes dans l'échantillon AR-1 brut.....	122
Figure 74 - Réaction secondaire possible entre le benzaldéhyde et l'acide acétique en présence d'un réducteur.....	123

## Liste des tableaux

Tableau 8 - Synthèses de carbamates primaires sans phosgène.....	78
Tableau 9 - Synthèses réalisées par Bischoff en 1874 <sup>15</sup> .....	81
Tableau 10 - Condensation de différents aldéhydes avec le carbamate de benzyle <sup>16</sup> .....	83
Tableau 11 - Liste des produits utilisés.....	86
Tableau 12 - Signaux RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C du DHU.....	90
Tableau 13 - Synthèse du DHU-C par transcarbamatisation du DHU.....	91
Tableau 14 - Signaux RMN <sup>1</sup> H du DHU-C.....	92
Tableau 15 - Liste des DUG, ou biscarbamates, synthétisés par Dmitriev et Ragulin <sup>18</sup> .....	94
Tableau 16 - Liste des réactifs utilisés.....	95
Tableau 17 - Liste des essais avec différents aldéhydes.....	99
Tableau 18 - Liste des essais sur l'influence de la stœchiométrie.....	105
Tableau 19 - Liste des essais testant l'influence de l'anhydride acétique comme catalyseur acide.....	108
Tableau 20 - Essais avec différents catalyseurs acides sur la réaction entre le carbamate d'éthyle et le 5-méthyl furfural.....	109
Tableau 21 - Essais entre le carbamate d'éthyle et le 5-méthyl furfural avec et sans anhydride acétique.....	111
Tableau 22 - Tests de stabilité en pH.....	116
Tableau 23 - Essais avec et sans réducteur.....	121

## Introduction

Comme l'a montré le premier chapitre de ce manuscrit, le développement de nouvelles voies de synthèse de polyuréthanes (PU) sans isocyanate ni phosgène est un sujet particulièrement étudié au cours de ces dernières décennies par de nombreuses équipes de recherche. Plusieurs voies ont ainsi été explorées, et notamment les voies par transuréthanisation et par aminolyse des carbonates cycliques (Cf. [Chapitre 1](#)). Cependant, même si ces voies sont prometteuses, elles souffrent encore aujourd'hui de nombreuses limitations en termes de performance, mise en œuvre et propriétés finales les empêchant de remplacer entièrement la voie de synthèse classique des PU.

Si les deux voies de synthèse présentées dans le chapitre précédent ont monopolisé l'attention, elles ne sont pas les seules options possibles pour obtenir un PU sans isocyanate ni phosgène. Il existe en effet d'autres réactions ayant suscité beaucoup moins d'intérêt de la part de la communauté scientifique, mais présentant un potentiel tout aussi important.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'une de ces réactions originales et peu connues permettant d'obtenir un PU sans isocyanate ni phosgène : la réaction entre carbamates primaires et aldéhydes (réaction CA). En effet, cette réaction présente de nombreux avantages tels que la mise en œuvre dans des conditions aisées, ou encore l'obtention de fonctions uréthane avec une structure originale. Tout cela fait de cette réaction une piste très intéressante à étudier pour la synthèse de nouveaux matériaux PU.

La stratégie initiale de ce projet visait ainsi à valoriser un dialdéhyde particulier, le diformylfurane (DFF) ([Figure 37](#)), en le mettant en jeu dans la synthèse d'un matériau PU sans isocyanate ni phosgène par réaction CA avec un polycarbamate original.

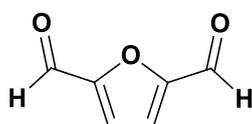


Figure 37 - Structure chimique du diformylfurane (DFF)

Mais avant de nous pencher sur les polymères obtenus par cette réaction, il est primordial de mieux connaître cette réaction peu commune. Ainsi, nous verrons dans la première partie de ce chapitre que, bien que connue depuis de nombreuses années, la réaction CA n'a été que très peu étudiée jusqu'à aujourd'hui.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un précurseur dicarbamate original, premier pas vers la formation d'un nouveau matériau PU par réaction CA.

Par la suite, les paramètres clés et les caractéristiques de la réaction CA en elle-même seront présentés à travers l'étude de différentes réactions modèles réalisées au cours de ce projet. Les informations tirées de ces réactions modèles nous permettront ainsi de comprendre un peu mieux le fonctionnement de cette réaction.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre s'attachera à la compréhension d'un point de vue mécanistique de la réaction CA grâce aux informations recueillies précédemment. Cela nous permettra alors de proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction, ce qui, à notre connaissance, n'a encore jamais été décrit dans la littérature.

## 1. Présentation de la réaction Carbamate / Aldéhyde

La réaction CA est opérée en présence d'un catalyseur acide et met en jeu deux fonctions carbamate pour une fonction aldéhyde, et a la particularité de former deux fonctions uréthane sur un même carbone. Ce type de structure sera appelée par la suite une **fonction diuréthane géminée** (Figure 38). Il est important de noter que chaque fonction aldéhyde va pouvoir réagir avec deux fonctions carbamate. De plus, seuls les carbamates primaires, c'est-à-dire avec une amine monosubstituée, permettent d'obtenir la structure finale attendue.

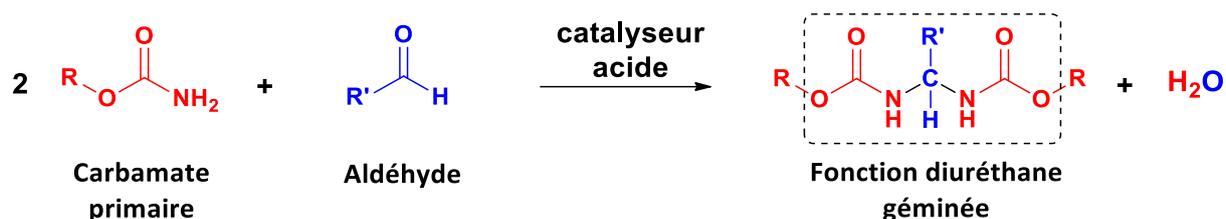


Figure 38 - Schéma de la réaction Carbamate / Aldéhyde

### 1.1. Les Carbamates et leurs synthèses

Les carbamates (ou uréthanes) sont une famille de composés organiques porteurs de la fonction **R-O-CO-NH-R'** (R' = H dans le cas des carbamates primaires). Ils correspondent aux esters substitués de l'acide carbamique. Comme le montraient déjà Adams et Baron avec leur revue de 1965,<sup>1</sup> les carbamates ont suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche, et ce dès la première préparation de carbamate d'éthyle décrite par Wohler en 1845 à partir d'urée et d'éthanol.<sup>2</sup> Ces composés ont présenté un intérêt grandissant en tant qu'intermédiaires clés dans de nombreuses synthèses de composés organiques, et notamment d'isocyanates, ou pour leur conversion directe en PU sans isocyanate ni phosgène *via* une réaction de transestérification avec des diols.<sup>3</sup>

De nos jours, les carbamates sont généralement obtenus à partir de phosgène ou de l'un de ses dérivés avec des alcools et des amines (Figure 39). Cependant, la forte toxicité du phosgène et de ses dérivés rend cette méthode particulièrement inadaptée dans le cadre du développement de précurseurs durables pour les PU. C'est pourquoi de nombreuses équipes se sont intéressées à des méthodes alternatives pour la synthèse de carbamates.

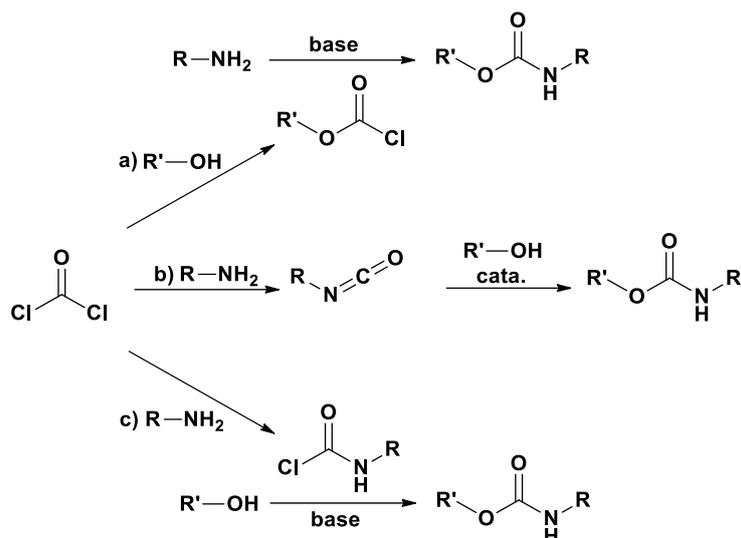


Figure 39 - Différentes voies de synthèse de carbamates à partir du phosgène<sup>3</sup>

### 1.1.1. Synthèses de carbamates primaires sans phosgène

Suite aux dangers de plus en plus dénoncés de l'utilisation du phosgène et de ses dérivés, plusieurs équipes ont développé des voies de synthèse originales de carbamates à partir de fonctions hydroxyle sans utiliser de phosgène. Le **Tableau 8** présente ces synthèses et leurs conditions opératoires.

Tableau 8 - Synthèses de carbamates primaires sans phosgène

Schéma réactionnel	Conditions opératoires	Rendements	Ref.
$R-OH + NaOCN \xrightarrow[\text{en masse}]{Cl_3CCO_2H} R-O-CO-NH_2$ <p>R pouvant être <math>\left\{ \begin{array}{l} \text{---}_n \\ \text{Cyclohexane} \\ \text{Benzène} \dots \end{array} \right.</math> n = 0 - 3</p>	Dans un mortier, sans solvant, 12 h à température ambiante	55 – 95 %	4
$R-OH + NaOCN \xrightarrow{HClO_4 \cdot SiO_2} R-O-CO-NH_2$ <p>R pouvant être <math>\left\{ \begin{array}{l} \text{---}_n \\ \text{Cyclohexane} \\ \text{Benzène} \dots \end{array} \right.</math> n = 0 - 3</p>	Sans solvant, utilisation d'un catalyseur supporté ( $HClO_4 \cdot SiO_2$ ), 25-65°C, 45 min – 1 h	58 – 83 %	5
$R-OH + KOCN \xrightarrow{DBSA} R-O-CO-NH_2$ <p>R pouvant être <math>\left\{ \begin{array}{l} \text{---}_n \\ \text{Cyclohexane} \\ \text{Benzène} \dots \end{array} \right.</math> n = 0 - 3</p>	Sans solvant, 60 °C pendant 30 min – 1 h	52 – 90 %	6
	Pyridine et THF utilisés comme solvant, 1 h à 60 °C puis 3 h à 60 °C	71 %	7

Modarresi-Alam *et al.*<sup>4</sup> ont ainsi rapporté l'obtention de carbamates primaires à partir d'alcool par addition de cyanate de sodium (NaOCN). La réaction est catalysée par de l'acide trichloroacétique (Cl<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>H) et présente les avantages d'être opérée en masse à l'aide d'un mortier et à température ambiante. Néanmoins, la durée de réaction est alors de 12 h. Les auteurs ont ainsi fait réagir de nombreux alcools de structures variées, pouvant être linéaires, cycliques, branchées ou aromatiques, avec des rendements allant jusqu'à 95 %.

Cette même équipe a montré que cette réaction était significativement accélérée par l'utilisation d'un catalyseur supporté (HClO<sub>4</sub>.SiO<sub>2</sub>).<sup>5</sup> En effet, ils ont pu réduire la durée de réaction à une heure et ont obtenu de nombreux carbamates primaires de structures variées avec des rendements similaires à l'expérience précédente prenant 12 h. Là encore, la réaction est opérée en masse, à une température ne dépassant pas 65 °C, permettant de réduire encore la durée de réaction à 45 minutes.

Sardarian *et al.* ont également décrit une voie de synthèse très similaire utilisant cette fois le cyanate de potassium (KOCN) à la place du cyanate de sodium. De plus, les auteurs ont choisi l'acide dodécylbenzène sulfonique (DBSA) comme catalyseur, ce dernier ayant le double avantage d'être bon marché et bien moins nocif pour l'environnement. Là aussi, la réaction est opérée sans solvant, mais la température de 60°C permet d'obtenir toute une série de carbamates primaires aliphatiques et aromatiques avec de hauts rendements, en moins d'une heure.

Bien que ces trois voies de synthèse originales permettent d'obtenir des carbamates primaires comme désiré, les produits utilisés sont loin d'être sûrs pour l'environnement ou les opérateurs, et notamment les cyanates de sodium (NaOCN) (H302, H319, H412) et de potassium (KOCN) (H302, H412), ainsi que l'acide trichloroacétique (Cl<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>H) (H314, H335, H400, H410).

Une publication de Kim en 2011 a décrit la carbamatation des fonctions OH du glycérol par ajout de chloroformiate de phényle en présence de pyridine et de THF afin d'obtenir un intermédiaire carbonate qui est ensuite traité par de l'ammoniac gazeux pour donner le tricarbamate de glycérol (*Figure 40*).<sup>7</sup>

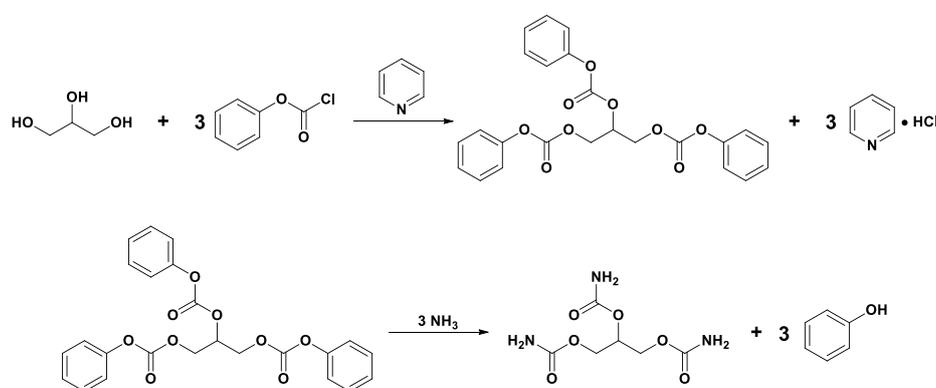


Figure 40 - Synthèse de tricarbamate de glycérol selon Kim<sup>7</sup>

Là aussi, plusieurs réactifs de cette synthèse posent un problème de sécurité, notamment l'ammoniac (H314, H331) et le chloroformiate de phényle (H290, H302, H330, H314, H335), mortel par inhalation. De plus, l'utilisation de pyridine et de THF comme solvant de réaction cantonne cette voie de synthèse à l'échelle du laboratoire seul, car ces produits sont considérés comme trop dangereux selon la classification REACH.

### 1.1.2. La transcarbamation : vers des carbamates primaires moins nocifs

Une autre voie est à considérer lorsque l'on cherche à obtenir des carbamates primaires sans phosgène. Il s'agit de la voie par transcarbamation. Celle-ci permet d'obtenir directement un carbamate primaire à partir d'une fonction alcool par addition d'un agent de carbamation et en présence d'un catalyseur (*Figure 41*). L'agent de carbamation est généralement un autre carbamate primaire avec une chaîne alkyle courte en  $\alpha$  de l'atome d'oxygène (par exemple le carbamate de méthyle), mais il est également possible d'utiliser l'urée comme l'a montré Peña-Lopez *et al.*<sup>8</sup> Cependant, dans ce dernier cas, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur métallique ( $\text{FeBr}_2$ ) et de chauffer dans du dioxane, rendant cette méthode de synthèse peu indiquée. Dans tous les cas, un alcool simple est libéré en tant que sous-produit (le méthanol dans le cas du carbamate de méthyle) pouvant facilement être éliminé par distillation au cours de la réaction.

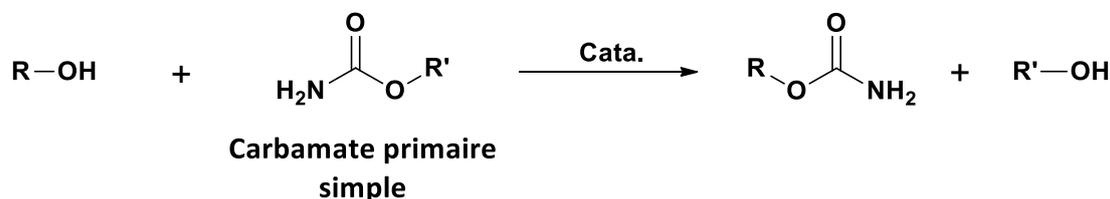


Figure 41 - Synthèse d'un carbamate primaire par transcarbamation

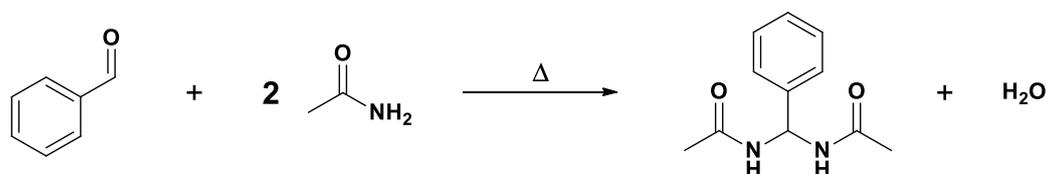
Cette voie a été particulièrement décrite dans une série de brevets de DOW Chemicals entre 2011 et 2015.<sup>9-13</sup> Ces brevets décrivent la formation de polycarbamates primaires à partir de polyols généralement aliphatiques par transcarbamation. Le carbamate de méthyle est généralement utilisé comme agent de carbamation, mais on peut noter que l'urée peut également être utilisée. Dans ce cas, le sous-produit de la réaction n'est plus un alcool simple mais de l'ammoniac. Dans tous les cas, la réaction est opérée entre 130 et 165°C avec un catalyseur métallique, à base d'étain notamment, et plus particulièrement l'oxyde de dibutylétain (DBTO). La durée de la réaction est généralement comprise entre 18 et 30 h.

Dans tous ces brevets, le xylène est utilisé comme solvant à cause de son point d'ébullition élevé permettant d'éliminer facilement le méthanol tout en gardant le xylène dans le milieu. De même, lorsque l'urée est utilisée comme agent de carbamation, celle-ci n'est que rarement utilisée pure.

Elle est en effet généralement utilisée en solution aqueuse, préférentiellement entre 30 et 50% en masse (wt%), et est introduite dans le milieu à faible débit sur plusieurs heures. Dans ce cas, l'eau de la solution d'urée et le xylène présent dans le milieu réactionnel forment un azéotrope permettant d'évacuer l'eau plus facilement du milieu réactionnel.

## 1.2. La réaction Carbamate / Aldéhyde, une réaction peu étudiée

Au cours de nos recherches concernant l'état de l'art sur la réaction CA, il est rapidement apparu que cette réaction était passée inaperçue auprès de la communauté scientifique tant le nombre de publications sur le sujet était faible. Néanmoins, les premières traces de cette réaction remontent au XIX<sup>ème</sup> siècle avec les travaux de D. Roth en 1870.<sup>14</sup> L'auteur a ainsi rapporté la condensation d'amides (de structure très proche des carbamates) avec des composés carbonylés, et notamment la réaction entre l'acétamide et le benzaldéhyde (**Figure 42**).



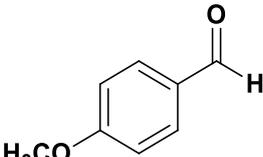
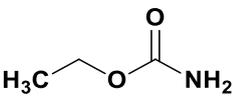
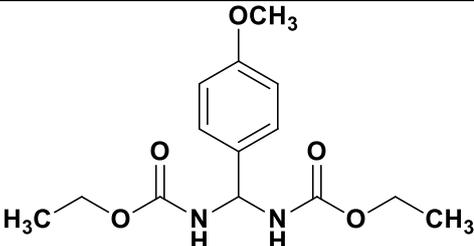
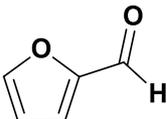
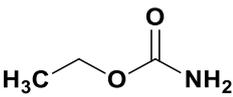
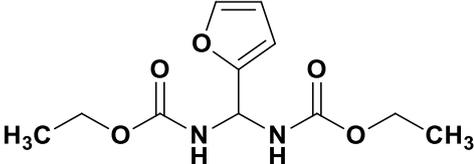
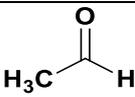
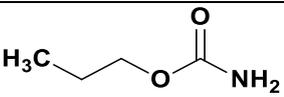
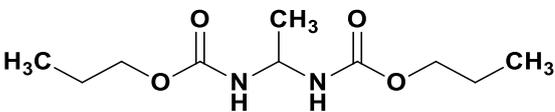
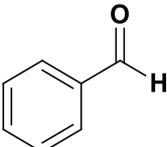
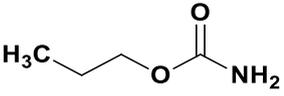
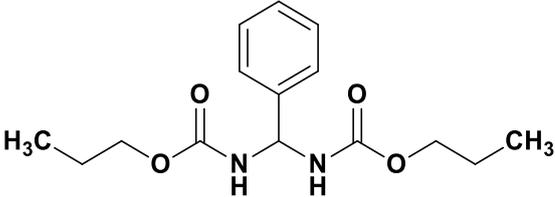
**Figure 42 - Réaction entre le benzaldéhyde et l'acétamide décrite par Roth en 1870<sup>14</sup>**

Peu de temps après, Bischoff a étendu cette réaction à la condensation de composés carbamate linéaires avec différents aldéhydes.<sup>15</sup> Les produits issus de cette réaction étaient très similaires à ceux décrits par Roth quelques années auparavant, mais avec cette fois des fonctions carbamate en lieu et place des amides. Les auteurs ont ainsi fait réagir deux carbamate linéaires (le carbamate d'éthyle et le carbamate de propyle) sur une série d'aldéhydes principalement aromatiques, comme présenté dans le **Tableau 9**.

**Tableau 9 - Synthèses réalisées par Bischoff en 1874<sup>15</sup>**

Aldéhyde	Carbamate	Produit obtenu
<p>Aldéhyde cinnamique</p>	<p>Carbamate d'éthyle</p>	

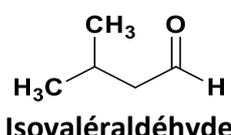
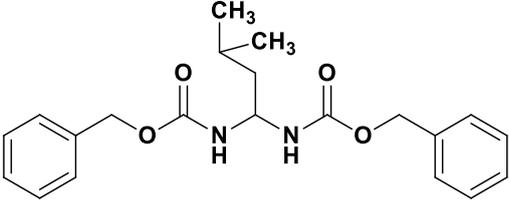
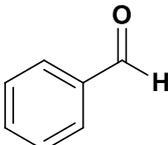
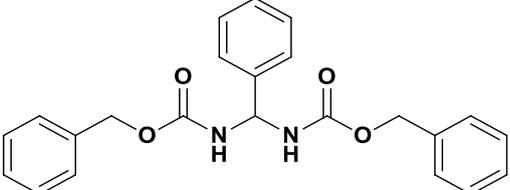
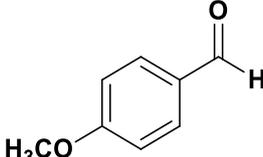
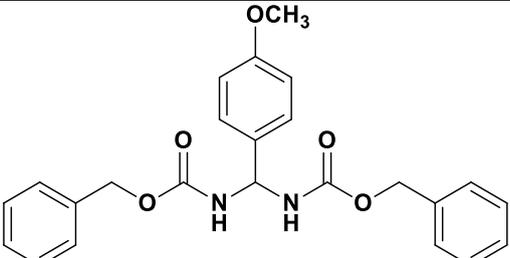
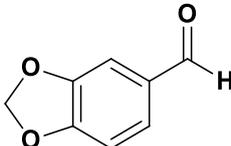
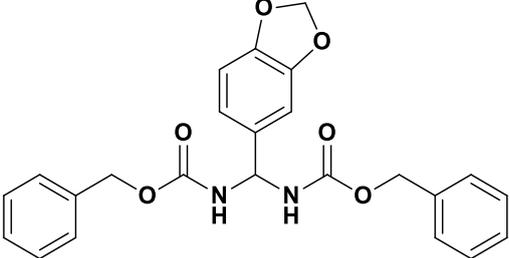
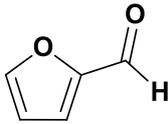
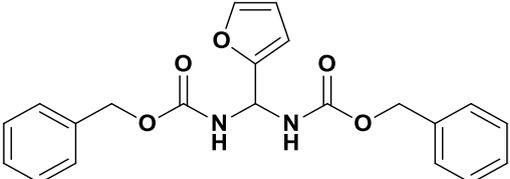
Tableau 9 - Suite

Aldéhyde	Carbamate	Produit obtenu
 <p>Anisaldéhyde</p>	 <p>Carbamate d'éthyle</p>	
 <p>Furfural</p>	 <p>Carbamate d'éthyle</p>	
 <p>Ethanal</p>	 <p>Carbamate de propyle</p>	
 <p>Benzaldéhyde</p>	 <p>Carbamate de propyle</p>	

Toutes les synthèses ont été réalisées en présence d'acide chlorhydrique mais les conditions opératoires générales n'ont pas été décrites. De même, aucun mécanisme réactionnel n'a été proposé dans cet article.

Il faudra attendre près de 70 ans pour qu'une nouvelle équipe s'intéresse à la réaction CA avec les travaux de Martell et Herbst en 1941.<sup>16</sup> Les auteurs ont alors montré que le carbamate de benzyle pouvait réagir avec des aldéhydes tant linéaires qu'aromatiques pour donner les composés décrits dans le [Tableau 10](#) ci-après. Pour ce faire, ils ont fait réagir deux équivalents de carbamate sur un équivalent d'aldéhyde sans solvant, et sous pression réduite. Aucun catalyseur acide n'est précisé dans les conditions expérimentales décrites. Les conditions de temps et de températures étant différentes pour chaque essai, elles sont donc indiquées dans le [Tableau 10](#).

Tableau 10 - Condensation de différents aldéhydes avec le carbamate de benzyle<sup>16</sup>

Aldéhyde	Temp. (°C)	Temps de réaction (heures)	Produit obtenu	Rendement (%)
 <b>Isovaléraldéhyde</b>	100	4		55%
 <b>Benzaldéhyde</b>	80	1		68%
 <b>Anisaldéhyde</b>	100	4		65%
 <b>Pipéronal</b>	110	5		63%
 <b>Furfural</b>	100	3		49%

Les rendements relativement faibles de ces réactions peuvent être dus à des conditions expérimentales non optimales. Cependant, aucune optimisation de ces conditions n'a été entreprise dans cette étude.

Il ressort de ces différentes études que la réaction CA n'a été testée que pour des composés monofonctionnels (mono-carbamate et mono-aldéhyde). De plus, les composés formés, de par leur fonction diuréthane géminée originale, peuvent présenter aujourd'hui un intérêt en tant que précurseur pour d'autres molécules. Cependant, ces composés monofonctionnels n'ont trouvé que très peu de débouchés à l'époque où ces études sont sorties, ce qui peut expliquer le manque d'intérêt de la part de la communauté scientifique de l'époque pour cette réaction CA.

Cependant, les avancées récentes sur la synthèse de polycarbamates primaires, notamment grâce aux brevets de DOW Chemicals<sup>9-13</sup>, ont permis de relancer cet intérêt pour l'application de la réaction CA dans le domaine des polymères. Ainsi, et afin de nous démarquer des polycarbamates déjà existants, nous avons choisi de synthétiser des précurseurs poly(carbamate primaire) originaux, pouvant être utilisés dans une réaction de polymérisation par réaction CA. Les résultats de cette synthèse sont discutés dans la partie 2 de ce chapitre.

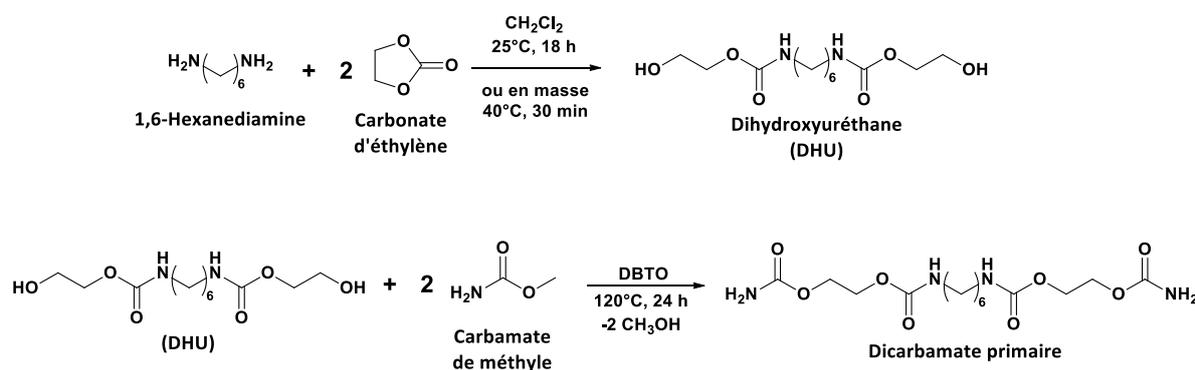
Néanmoins, en dehors des quelques publications vues précédemment, aucune étude complète n'a été réalisée sur la réaction CA à notre connaissance, et encore moins sur le mécanisme de cette réaction. C'est pourquoi, avant de nous lancer dans la synthèse de polymères par réaction CA, il est primordial de nous intéresser aux paramètres régissant cette réaction afin de comprendre au mieux les processus mis en jeu. Pour cela, dans la troisième partie, nous allons partir des résultats décrits dans la littérature, avant de passer à une étude globale à travers différentes réactions modèles. Enfin, nous proposerons un mécanisme pour cette réaction respectant au mieux les observations faites sur les réactions modèles précédentes.

---

## 2. Synthèse de nouveaux précurseurs carbamates primaires

Au cours de l'élaboration de la stratégie initiale pour notre projet, nous avons cherché à obtenir une structure de PU la plus originale possible pour nous éloigner au maximum de ce qui a déjà été décrit, notamment par les brevets de DOW Chemicals.<sup>9-13</sup> Si d'un côté nous avons déjà le DFF en tant qu'aldéhyde original, il nous restait à trouver un polycarbonate avec une structure intéressante. La méthode de transcarbamation vue précédemment permettant d'obtenir des fonctions carbamate primaire à partir de fonctions alcool, nous avons choisi de fonctionnaliser un type de diol encore jamais utilisé de cette manière : les hydroxyuréthanes.

Ce type de composé est déjà très utilisé en tant que tel pour la synthèse de polyhydroxyuréthanes (PHU), alternative prometteuse des PU classiques, comme présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit. Néanmoins, dans notre cas, nous avons mis en place une synthèse en deux étapes permettant d'obtenir un précurseur dicarbonate primaire à partir de la 1,6-hexanediamine, de carbonate d'éthylène et de carbamate de méthyle (**Figure 43**) dont le protocole expérimental sera décrit plus en détail dans la partie **2.1.2** de ce chapitre.



**Figure 43 - Synthèse en deux étapes d'un dicarbonate primaire à partir de la 1,6-hexanediamine, de carbonate d'éthylène et de carbamate de méthyle**

La première étape de cette synthèse consiste en l'ouverture du cycle du carbonate d'éthylène par les fonctions amine de l'hexanediamine pour former un dihydroxyuréthane (DHU) comportant deux fonctions alcool en bouts de chaînes. Cette réaction peut s'opérer dans le dichlorométhane en 18 h, ou bien directement en masse en moins de 30 min. Par la suite, le DHU obtenu est mis en jeu dans une réaction de transcarbamation avec le carbamate de méthyle, sans solvant et en présence de DBTO comme catalyseur, avec libération de méthanol comme produit secondaire.

## 2.1. Matériel et méthodes

Le précurseur dicarbamate visé par cette voie de synthèse présente une structure particulièrement intéressante pour l'élaboration de matériaux PU. En effet, en plus de présenter les deux fonctions carbamate primaires en bout de chaîne nécessaires à la réaction CA, ce composé comporte également des liaisons uréthane dans la chaîne. Cela conduirait ainsi à une densité de fonctions uréthane très forte dans le matériau PU final.

### 2.1.1. Produits utilisés

Tableau 11 - Liste des produits utilisés

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
1,6-Hexanediamine		124-09-4	Sigma-Aldrich
Carbonate d'éthylène		96-49-1	Sigma-Aldrich
Dichlorométhane (DCM)		75-09-2	Sigma-Aldrich
Ethylène glycol		107-21-1	Sigma-Aldrich
Carbamate de méthyle		598-55-0	Sigma-Aldrich
Oxyde de dibutylétain (DBTO)		818-08-6	Sigma-Aldrich
Diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d6)		2206-27-1	Euriso-Top
Méthanol (MeOH)	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	67-56-1	Sigma-Aldrich

Tous les produits ont été utilisés tels quels sans préparation ni purification préalable.

### 2.1.2. Protocoles expérimentaux

Comme indiqué précédemment, la synthèse décrite en *Figure 43* est divisée en deux étapes : une ouverture de cycle par aminolyse du carbonate d'éthylène, puis une transcarbamation entre le diol obtenu et le carbamate de méthyle.

### Aminolyse du carbonate d'éthylène

Pour la première étape, la synthèse du DHU, l'**hexanediamine (1 eq)** ( $T_f = 39^\circ\text{C}$ ) est ajoutée au **carbonate d'éthylène (2 eq)** ( $T_f = 35^\circ\text{C}$ ) dans un ballon monocol. A partir de là, deux possibilités s'offrent à nous, d'après les protocoles classiquement décrits dans la littérature.

Nous pouvons en effet choisir de lancer directement la réaction sans solvant en chauffant le milieu réactionnel au-dessus des points de fusion des réactifs ( **$40^\circ\text{C}$** ). Dans ce cas, la réaction est complète après **30 min**, mais le lavage du produit final, sous la forme d'un bloc solide cassant, peut être difficile à mettre en œuvre, laissant ainsi plus de réactifs résiduels.

La seconde option est l'utilisation d'un solvant, le **dichlorométhane (DCM)**. Celui-ci permet de travailler à température ambiante et de récupérer le produit pur par simple filtration, mais nécessite alors **18 h** pour une réaction complète. Cette méthode a été privilégiée au cours de nos essais.

Dans les deux cas, le produit DHU final est pesé et analysé par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), avant d'être mis en jeu dans la seconde étape de la synthèse **en tant que diol pour la transcarbamation**.

### Transcarbamation

Pour cette seconde étape, nous avons mis en place un montage particulier, schématisé en **Figure 44**, et qui sera utilisé pour toutes nos réactions de transcarbamation dans la suite de ce projet.

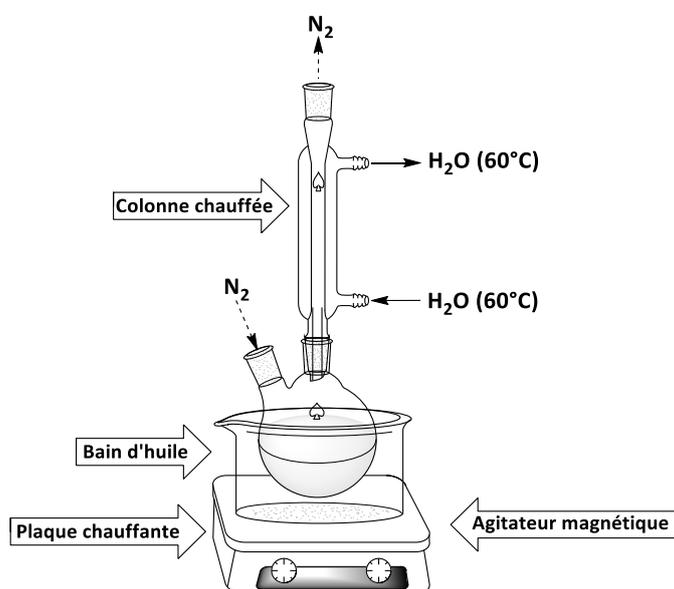


Figure 44 - Schéma du montage de la réaction de transcarbamation

Le **diol (1 eq)** est ajouté dans un ballon bicol avec le **carbamate de méthyle (6 eq à 10 eq)**, solide à température ambiante ( $T_f = 54^\circ\text{C}$ ). Le ballon est plongé dans un bain d'huile chauffé à  $120^\circ\text{C}$  grâce à une plaque chauffante doublée d'un agitateur magnétique.

Le catalyseur, le **DBTO (0,05 eq molaire)**, est ajouté dans le milieu réactionnel lorsque celui-ci est à l'état liquide, marquant ainsi le début de la réaction. Le milieu réactionnel, bien homogène à chaud, est ensuite maintenu à **120°C pendant 24 h** sous agitation magnétique, avec un léger flux d'azote traversant le montage pour aider à entraîner le méthanol formé au cours de la réaction et ainsi éliminer plus facilement ce produit secondaire.

Au terme de la réaction, et après vérification de la disparition totale du signal des groupements –OH par RMN  $^1\text{H}$ , le produit brut est directement lavé dans le ballon par ajout d'acétone ou d'eau, bons solvants des réactifs, mais mauvais solvants du produit de réaction.

Après filtration et séchage, le **dicarbamate** est récupéré sous forme de poudre et pesé puis analysé.

Le carbamate de méthyle est ajouté en large excès, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord il joue le rôle de solvant réactif et cet excès permet en outre d'accélérer la réaction. Mais surtout, le carbamate de méthyle se sublime aisément même à température ambiante<sup>17</sup>, ce qui entraîne d'importantes pertes de matière au cours de la réaction. De plus, un autre inconvénient est que les vapeurs de ce composé se condensent dans les zones froides du montage, pouvant ainsi boucher celui-ci et empêcher l'élimination du méthanol. Pour éviter ce phénomène, et limiter au maximum les pertes de carbamate de méthyle, le ballon est surmonté d'une **colonne à double enveloppe dans laquelle circule de l'eau chauffée à 60°C**. Cette température a été choisie pour forcer la liquéfaction des vapeurs de carbamate de méthyle, et ainsi le refaire tomber dans le milieu réactionnel, sans empêcher le méthanol formé au cours de la réaction d'être évacué sous forme de vapeurs.

Il est important de noter que le protocole décrit ici ainsi que le montage expérimental schématisé en **Figure 44** sont tous deux le fruit de nombreux tests d'optimisation. Nous avons notamment fait varier le catalyseur, la température et la durée de la réaction, ainsi que la température de l'eau de circulation dans la colonne et le débit de circulation de  $\text{N}_2$ . Ces optimisations ne seront pas développées plus en détail dans ce manuscrit, mais leurs résultats nous ont permis de mettre en place ce protocole, offrant une reproductibilité et un rendement jugé satisfaisant pour la suite de ce projet.

### 2.1.3. Méthodes d'analyse

#### *La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)*

Afin de valider les structures chimiques des composés obtenus à chaque étape de la synthèse, nous avons utilisé la RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et la RMN du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ), dans les deux cas avec un spectromètre Bruker Advance III (400 MHz) à 25°C et dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-*d*6).

## La HPLC-CAD

Au cours de cette étude, nous avons également été amenés à utiliser une technique de Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) sur une chaîne U3000 dual gradient couplé à un détecteur Corona (ThermoFisher). Ce dernier est un détecteur d'aérosol chargé (CAD) présentant l'avantage de permettre une détection universelle de tous les composés non volatils notamment, comme c'est le cas pour nos molécules.

Le méthanol (MeOH) a été choisi comme éluant d'analyse, à une concentration de 5 mg/mL.

## 2.2. Résultats et discussion

### 2.2.1. Synthèse du précurseur dihydroxyuréthane

Comme précisé précédemment, la synthèse de notre dicarbamate se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons donc réalisé la synthèse d'un dihydroxyuréthane (DHU) par l'ouverture du cycle du carbonate d'éthylène par l'hexanediamine (*Figure 43*). La réaction a été opérée en voie solvant dans le DCM, avec une conversion quantitative et un rendement massique de 90%. Les pertes sont dues aux étapes de filtration et lavage nécessaires. Le produit obtenu a été analysé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  afin de valider sa structure et sa pureté avant sa mise en œuvre dans la seconde étape de synthèse. Les spectres RMN obtenus sont présentés en *Figure 45* et *Figure 46*, et le *Tableau 12* résume les informations des signaux observés.

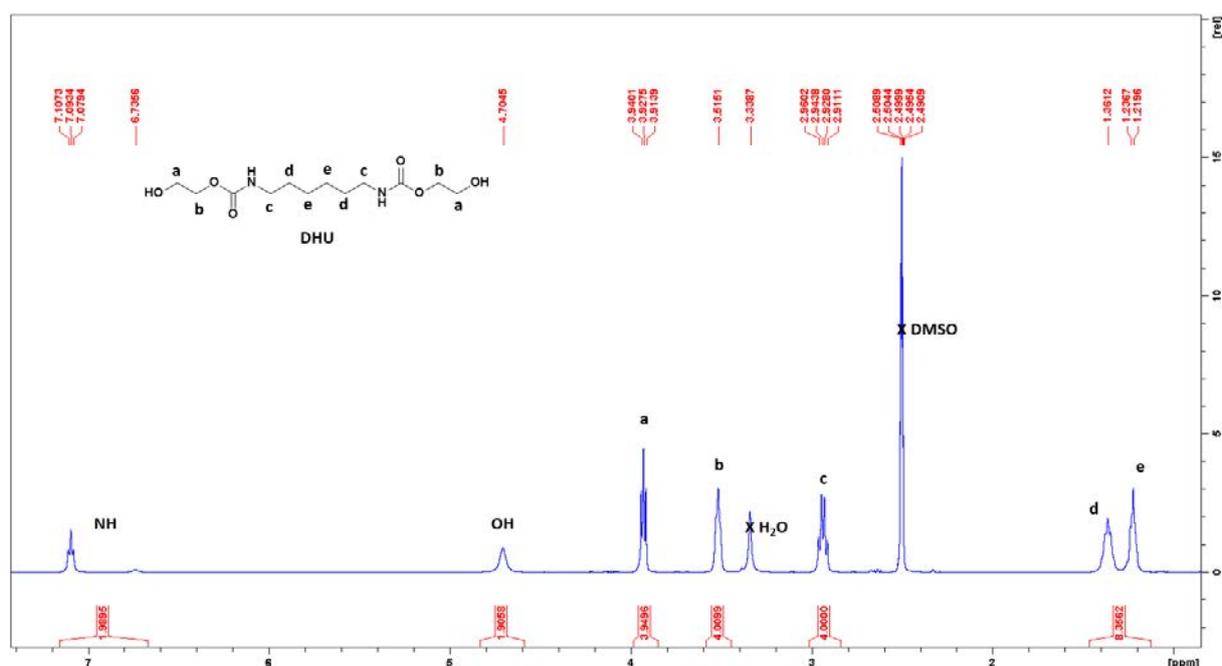


Figure 45 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  du DHU après lavage (DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

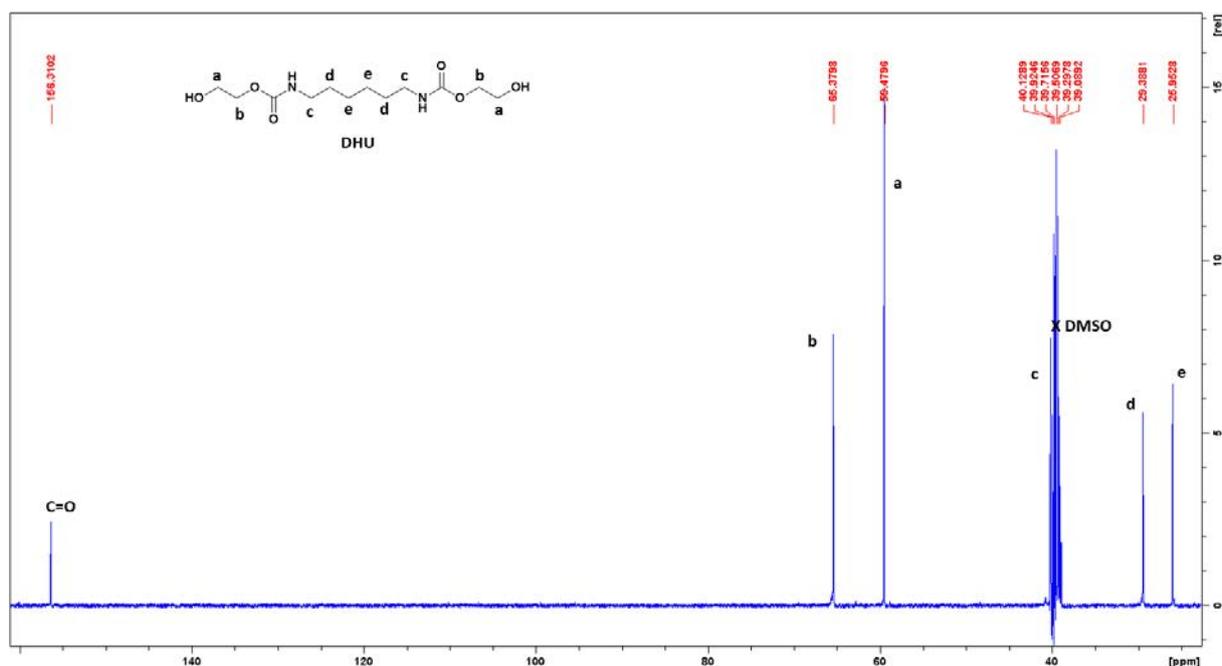


Figure 46 - Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du DHU après lavage (DMSO- $d_6$ , 25°C)

Tableau 12 - Signaux RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du DHU

Symbole	Type de signal $^1\text{H}$	Déplacement chimique $^1\text{H}$	Nombre de protons	Intégration	Déplacement chimique $^{13}\text{C}$
a (CH <sub>2</sub> )	triplet	3.9 ppm	4	3.9	59.5 ppm
b (CH <sub>2</sub> )	massif	3.5 ppm	4	4.0	65.4 ppm
c (CH <sub>2</sub> )	quadruplet	2.9 ppm	4	4.0	40.1 ppm
d (CH <sub>2</sub> )	massif	1.4 ppm	4	8.3	29.4 ppm
e (CH <sub>2</sub> )	massif	1.2 ppm	4		25.9 ppm
OH	massif	4.7 ppm	2	1.9	-
NH	triplet	7.0 ppm	2	2.0	-
C=O	-	-	-	-	156.3 ppm

A la lecture de ces spectres, nous pouvons valider la pureté de notre DHU, celui-ci ne présentant pas d'autre signal parasite que celui de l'eau à 3.33 ppm en RMN  $^1\text{H}$ . De plus, l'absence de signal à 4.48 ppm en RMN  $^1\text{H}$  (carbonate d'éthylène), ainsi que de signaux à 26.4, 33.6 et 41.7 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$  (hexanediamine) nous confirme l'absence de réactifs résiduels dans notre produit final.

## 2.2.2. Synthèse du dicarbamate à partir du DHU

Une fois le DHU obtenu et sa pureté validée, nous avons pu le mettre en jeu dans une réaction de transcarbamation, en tant que diol, avec le carbamate de méthyle, selon le protocole présenté précédemment. Les pesées expérimentales pour l'obtention de ce DHU carbamate (**DHU-C**) sont présentées dans le **Tableau 13**.

Tableau 13 - Synthèse du DHU-C par transcarbamation du DHU

Nom d'essai	Température	DHU	Carbamate de méthyle	Catalyseur (DBTO)	DHU Résiduel
DHU-C	120 °C	1,0169 g (3,4 mmol) (1 eq)	2,5734 g (34 mmol) (10 eq)	0,0439 g (0,17 mmol) (0,05 eq)	3,8 %

<sup>a</sup> DHU résiduel dans le brut de réaction, détermination par spectre RMN <sup>1</sup>H.

A l'issue des 24 h de réaction, le brut de réaction a été analysé par RMN <sup>1</sup>H pour déterminer le taux de réactif DHU résiduel, donc n'ayant pas subi de réaction, à partir du signal des CH<sub>2</sub> en α des OH à 3.9 ppm (noté **a** dans le **Tableau 12**). Nous obtenons dans notre cas une valeur de DHU résiduel de 3,8%, ce qui signifie que la grande majorité du DHU a bien réagi. Néanmoins, l'analyse du produit RMN <sup>1</sup>H **DHU-C** après lavage (**Figure 47**) montre des incohérences avec la structure attendue présentée en **Figure 43**.

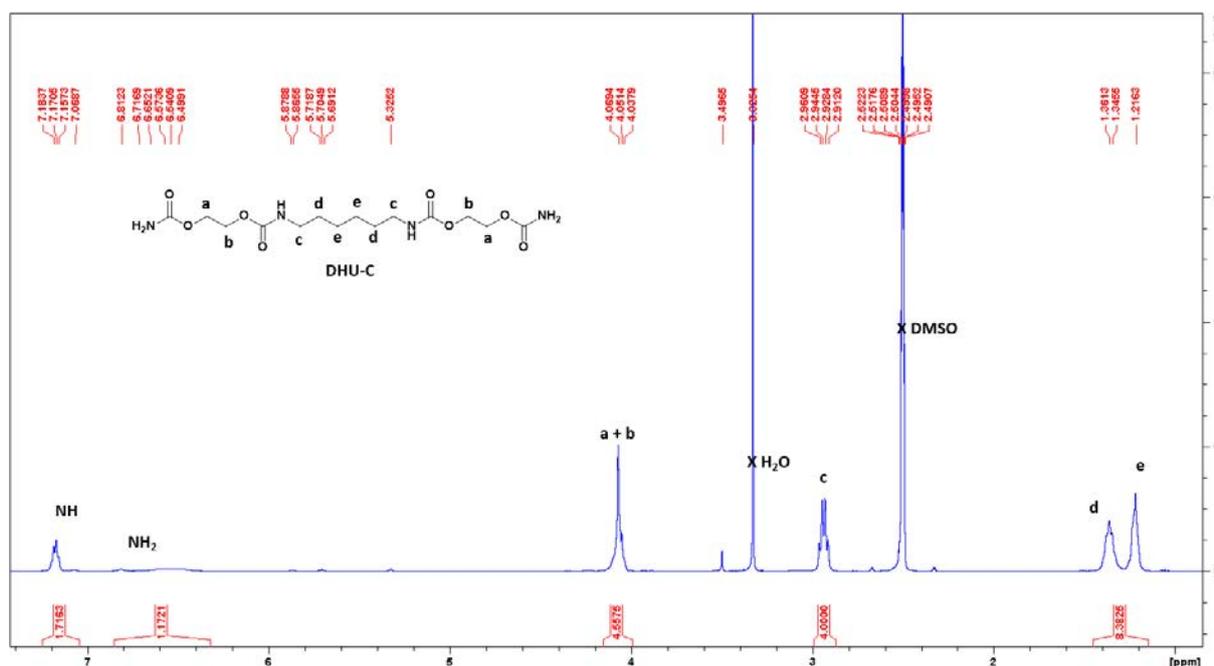
Figure 47 - Spectre RMN <sup>1</sup>H du DHU-C après lavage (DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C)

Tableau 14 - Signaux RMN  $^1\text{H}$  du DHU-C

Symbole	Type de signal $^1\text{H}$	Déplacement chimique $^1\text{H}$	Nombre de protons	Intégration
a (CH <sub>2</sub> )	massif	4.0 ppm	4	<b>4.6</b>
b (CH <sub>2</sub> )			4	
c (CH <sub>2</sub> )	quadruplet	2.9 ppm	4	4.0
d (CH <sub>2</sub> )	massif	1.4 ppm	4	8.4
e (CH <sub>2</sub> )			4	
NH	triplet	7.2 ppm	2	1.7
NH <sub>2</sub>	massif	6.7 ppm	4	<b>1.2</b>

En effet, comme le montre le **Tableau 14** ci-dessus, les intégrations des signaux à 4.0 ppm et 6.7 ppm ne sont pas cohérentes avec le nombre de protons attendu. Si le second peut s'expliquer aisément par le caractère labile des protons de la fonction NH<sub>2</sub>, dans le premier cas, cette différence (4.6 H au lieu de 8 H attendus) suggère une structure chimique différente de celle supposée jusqu'alors.

### 2.2.3. Détermination de la structure réelle de DHU-C

L'explication que nous avançons pour l'apparition d'une structure différente de celle attendue pour la carbamatation du DHU est la présence d'une réaction secondaire d'oligomérisation selon le schéma représenté en **Figure 48**.

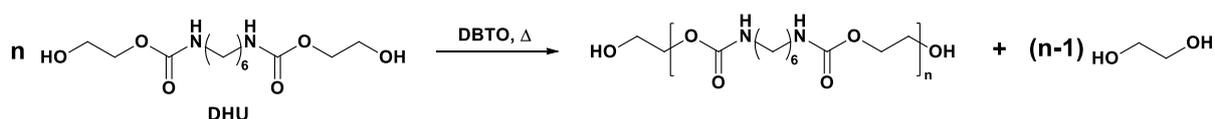


Figure 48 - Réaction secondaire d'oligomérisation du DHU

En effet, cette réaction entraîne la formation d'un oligomère hydroxyuréthane (OHU) et d'éthylène glycol, tous deux pouvant par la suite subir la réaction de transcarbamatation avec le carbamate de méthyle présent dans le milieu.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons analysé le produit **DHU-C** en HPLC-CAD dans le méthanol. De plus, nous avons comparé le chromatogramme obtenu avec celui du 1,2-dicarbamate d'éthylène dans les mêmes conditions (**Figure 49**). Ce dicarbamate est le produit de la réaction de transcarbamatation entre l'éthylène glycol et le carbamate de méthyle selon le procédé décrit en partie **2.1.2** de ce chapitre.

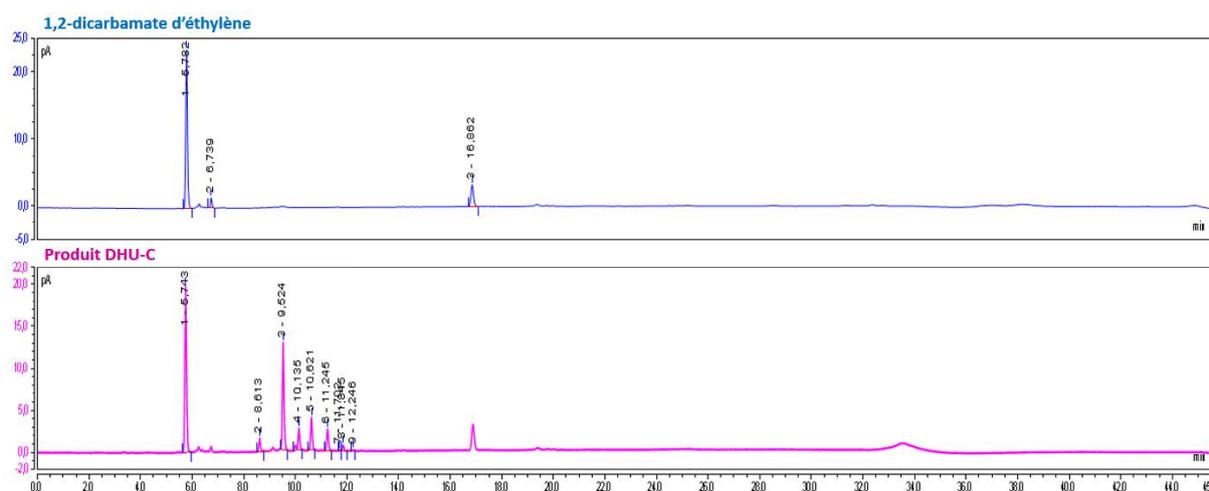


Figure 49 - Chromatogrammes du 1,2-dicarbamate d'éthylène et du produit DHU-C après lavage (HPLC-CAD, MeOH)

A la lecture de ces chromatogrammes, il est clair que le signal à 5.8 min dans le produit **DHU-C** est bien celui du 1,2-dicarbamate d'éthylène, validant ainsi la formation d'éthylène glycol dans le milieu par oligomérisation du DHU. En outre, les composés de différentes masses mis en évidence par les nombreux autres signaux entre 8.6 et 12.2 min corroborent cette thèse.

En définitive, le produit **DHU-C** n'est pas une simple molécule comme nous l'avons désiré, mais un mélange d'oligomères de différentes tailles et de 1,2-dicarbamate d'éthylène (Figure 50).

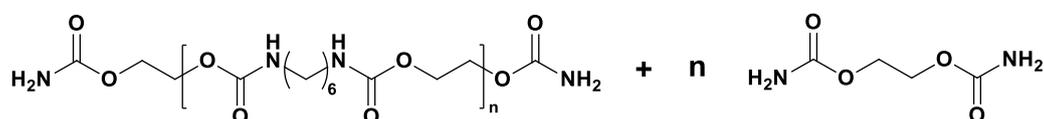


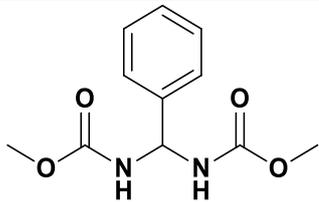
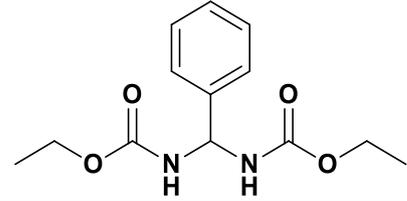
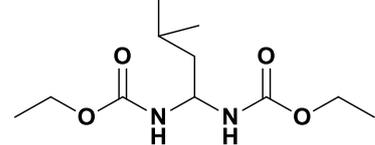
Figure 50 - Structure réelle du produit DHU-C

En conclusion de cette partie, nous avons réussi à obtenir un précurseur dicarbamate original, comportant plusieurs fonctions uréthane dans la chaîne en plus des groupements carbamates primaires en bout de chaîne. La voie de synthèse a été optimisée et est transposable à d'autres diols pour obtenir des dicarbamates de structure différente. Néanmoins, la présence d'une réaction secondaire d'oligomérisation dans le cas du DHU-C complique la structure finale de ce composé, rendant son utilisation inadéquate dans les parties modèles de ce projet, visant notamment à la compréhension de la réaction CA.

### 3. Réaction carbamate / aldéhyde modèle

Afin d'étudier au mieux les différents paramètres ayant un impact sur la réaction CA, il est nécessaire de passer par des réactions modèles. Comme vu précédemment, les protocoles expérimentaux des premiers travaux sur la réaction CA n'étaient que très peu détaillés et donc difficiles à reproduire. C'est pourquoi nous utiliserons un protocole expérimental issu d'une publication de Dmitriev et Ragulin pour réaliser nos études modèles sur la réaction entre carbamates et aldéhydes.<sup>18</sup> Dans cette étude, les auteurs ont synthétisé plusieurs diuréthanes géminés (DUG), appelés « biscarbamates » dans l'article, afin de prouver leur rôle en tant qu'intermédiaire d'une réaction d'amidoalkylation (**Tableau 15**).

**Tableau 15 - Liste des DUG, ou biscarbamates, synthétisés par Dmitriev et Ragulin<sup>18</sup>**

DUG, ou biscarbamate synthétisé	Conditions opératoires	Rendement
	Solvant : anhydride acétique Catalyseur : acide trifluoroacétique (TFA) 1h à température ambiante	71,7 %
	Solvant : anhydride acétique Catalyseur : acide trifluoroacétique (TFA) 1h à température ambiante	61,1 %
	Solvant : anhydride acétique Catalyseur : acide trifluoroacétique (TFA) 1h à température ambiante	57,2 %

Le protocole expérimental pour la synthèse des DUG sera détaillé plus précisément dans la partie **3.1.2** de ce chapitre.

#### 3.1. Matériel et méthodes

Le choix d'une réaction modèle simple et répétable est primordial pour le bon fonctionnement de l'étude des paramètres de réaction. Le schéma général de la réaction modèle choisie pour notre étude de la réaction CA est présenté en **Figure 51**.

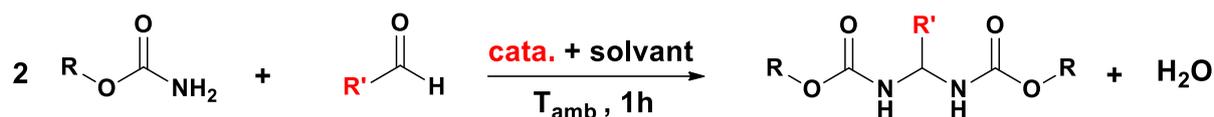


Figure 51 - Schéma général de la réaction modèle pour l'étude de la réaction CA

Nous avons choisi de travailler toujours avec le carbamate d'éthyle (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) présentant de nombreux avantages en termes de disponibilité, pureté, réactivité d'après la littérature, ainsi que de facilité d'analyse. En ce qui concerne les conditions opératoires, nous avons décidé de fixer la durée de réaction à 1 h, à température ambiante, en accord avec les essais de Dmitriev et Ragulin.<sup>18</sup> De même, le solvant de la réaction choisi est l'anhydride acétique, comme l'indique la littérature. Les paramètres sur lesquels nous allons jouer sur cette réaction modèle sont :

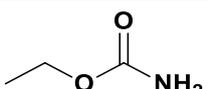
- Le groupement substituant R' de l'aldéhyde.
- Le catalyseur acide utilisé.

### 3.1.1. Produits utilisés

Tous les produits ci-dessous ont été utilisés tels quels sans préparation ni purification préalable.

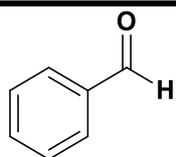
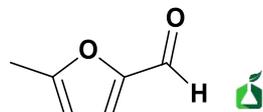
Tableau 16 - Liste des réactifs utilisés

#### Le carbamate

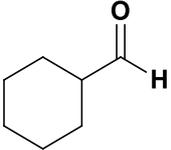
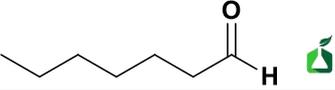
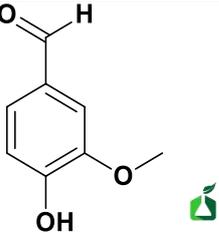
Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Carbamate d'éthyle		51-79-6	Alfa Aesar

Ce carbamate d'alkyle simple et facilement accessible commercialement permet de réaliser nos réactions modèles avec une bonne répétabilité et une analyse simplifiée.

#### Les aldéhydes

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Benzaldéhyde		100-52-7	Sigma-Aldrich
5-Méthyl Furfural		620-02-0	Sigma-Aldrich

Les aldéhydes (suite)

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Cyclohexane carboxaldéhyde		2043-61-0	Sigma-Aldrich
Heptanal		111-71-7	Sigma-Aldrich
Vanilline		121-33-5	Sigma-Aldrich

 Ce symbole signifie que les aldéhydes en question peuvent être d'origine biosourcée, caractéristique particulièrement intéressante pour notre projet.

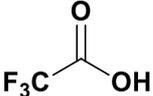
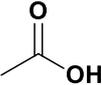
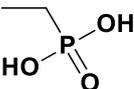
Le benzaldéhyde a été choisi pour valider les essais décrits dans la littérature utilisant celui-ci. De plus, sa structure chimique simple fait de lui un très bon candidat pour les réactions modèles.

Le 5-méthyl furfural a été choisi pour sa structure très proche de celle du DFF, le dialdéhyde initialement visé par ce projet, permettant ainsi de prévoir par des réactions modèles le comportement de ce dernier, bien plus difficile à obtenir.

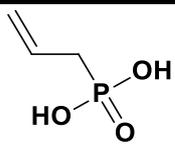
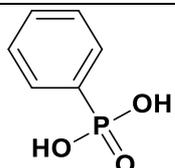
Le cyclohexane carboxaldéhyde et l'heptanal pour leur part ont été choisis pour varier les structures des aldéhydes utilisés, tous les autres étant aromatiques.

Enfin, la vanilline nous a semblé particulièrement intéressante à tester, étant biosourcée et aisément disponible. De plus, à notre connaissance, aucun essai de réaction CA n'a encore été réalisé avec cet aldéhyde.

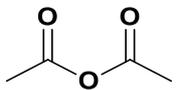
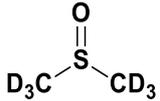
Les catalyseurs acides

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Acide Trifluoroacétique (TFA)		76-05-1	Sigma-Aldrich
Acide acétique (AA)		64-19-7	Sigma-Aldrich
Acide Ethylphosphonique (EPA)		6779-09-5	Sigma-Aldrich

Les catalyseurs acides (suite)

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Acide Allylphosphonique (APA)		6833-67-6	Specific Polymers
Acide Phénylphosphonique (PPA)		1571-33-1	Sigma-Aldrich

Les solvants

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Anhydride acétique		108-24-7	Sigma-Aldrich
Diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d6)		2206-27-1	Euriso-Top

### 3.1.2. Protocole de synthèse classique

Le protocole de tous les essais de réaction modèle présentés par la suite est basé sur celui utilisé par Dmitriev et Ragulin<sup>18</sup> pour obtenir leurs diuréthane géminés. Il s'opère comme suit :

L'**aldéhyde (1 eq)** et le **carbamate (2 eq)** sont introduits dans une quantité connue d'**anhydride acétique (3,8 eq)** jusqu'à dissolution complète des réactifs sous agitation magnétique à température ambiante. Le **catalyseur acide (0,1 eq)** est alors ajouté, marquant ainsi le début de la réaction. Le milieu réactionnel, alors homogène et transparent, est ensuite maintenu sous agitation magnétique et à **température ambiante** pendant une durée de **1 heure**.

Au cours de la réaction, le milieu réactionnel se trouble avec l'apparition d'un **produit sous forme d'un précipité**. Au terme de la durée de réaction, le précipité est **filtré et lavé** avec l'anhydride acétique pur, puis pesé pour déterminer le rendement massique de réaction avant analyse.

### 3.1.3. Méthode d'analyse (RMN)

Une fois les produits de réaction lavés et séchés, leur structure chimique a été étudiée par RMN. Plusieurs analyses ont été utilisées conjointement pour déterminer avec certitude la structure exacte du composé analysé. Ainsi, dans notre cas, nous avons réalisé des analyses de RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ ), du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ) ainsi que des analyses de RMN en deux dimensions (RMN 2D). Toutes les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Advance III (400 MHz) à 25°C et en utilisant le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-*d*6) comme solvant.

La technique de RMN 2D est une technique de corrélation. L'expérience la plus simple de cette technique permet ainsi de déterminer les couplages homonucléaires, c'est-à-dire entre deux atomes identiques proches. C'est le cas notamment de l'expérience COSY permettant d'observer les corrélations entre les protons d'une même molécule.

Il est également possible de réaliser des analyses de couplage hétéronucléaires, et notamment entre les protons et les carbones d'une même molécule par les expériences HSQC et HMBC. Cette technique nous permet donc d'obtenir des informations complémentaires sur la structure complète de la molécule, et ainsi de valider cette dernière.

## 3.2. Etude de paramètres

Comme précisé précédemment, deux paramètres principaux vont être étudiés dans cette réaction modèle :

- Le groupement substituant de l'aldéhyde.
- Le catalyseur acide utilisé.

Les autres paramètres, à savoir le carbamate utilisé, la température et la durée de réaction, resteront les mêmes pour toutes les réactions modèles pour rester proches des quelques résultats disponibles dans la littérature.

A chaque fois, les autres paramètres de la réaction sont fixés pour étudier l'influence d'un seul paramètre à la fois.

### 3.2.1. Influence de l'aldéhyde (IA)

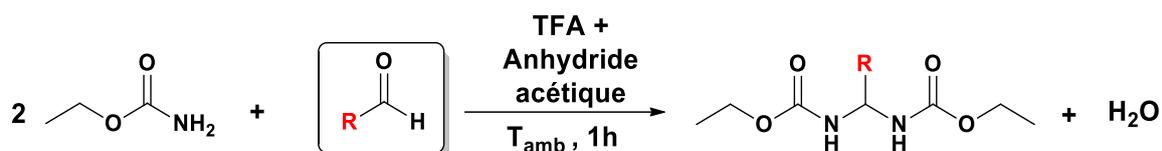
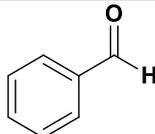
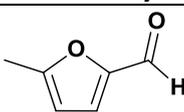
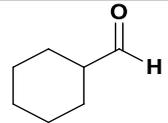
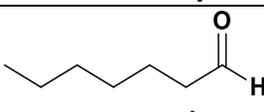
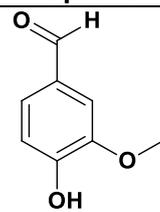


Figure 52 - Influence de l'aldéhyde sur la réaction CA

#### Influence du substituant de l'aldéhyde

Pour ce premier lot de réactions cherchant à vérifier l'influence de la nature de l'aldéhyde (lot nommé **IA**) sur la réaction avec le carbamate d'éthyle, le catalyseur acide est fixé à **0,1 eq de TFA**, et l'**anhydride acétique (3,8 eq)** est utilisé comme solvant, pour une durée de **1 h à température ambiante**. Différents aldéhydes sont alors testés, tant aromatiques qu'aliphatiques. Les quantités utilisées sont regroupées dans le **Tableau 17**.

Tableau 17 - Liste des essais avec différents aldéhydes

Nom de l'essai	Carbamate d'éthyle	Aldéhyde		Catalyseur acide (TFA)	Solvant (anhydride acétique)	Rendement Massique <sup>a</sup>
		Structure / nom	Quantité			
IA-1	4,0017 g (45 mmol) (2 eq)	 <b>Benzaldéhyde</b>	2,3719 g (22 mmol) (1 eq)	0,2681 g (2,2 mmol) (0,1 eq)	8 mL (3,8 eq)	69 %
IA-2	4,0000 g (45 mmol) (2 eq)	 <b>5-Méthyl Furfural</b>	2,4700 g (22 mmol) (1 eq)	0,2696 g (2,4 mmol) (0,1 eq)	8 mL (3,8 eq)	41 %
IA-3	1,0026 g (11 mmol) (2 eq)	 <b>Cyclohexane carboxaldéhyde</b>	0,6507 g (6 mmol) (1 eq)	0,0669 g (0,6 mmol) (0,1 eq)	2 mL (3,8 eq)	66 %
IA-4	1,0262 g (11 mmol) (2 eq)	 <b>Heptanal</b>	0,6776 g (6 mmol) (1 eq)	0,0672 g (0,6 mmol) (0,1 eq)	2 mL (3,8 eq)	64 %
IA-5	4,0165 g (45 mmol) (2 eq)	 <b>Vanilline</b>	3,4225 g (23 mmol) (1 eq)	0,2689 g (2,2 mmol) (0,1 eq)	8 mL (3,8 eq)	82 %

<sup>a</sup> Rendement massique calculé sur le produit lavé sec.

L'essai **IA-1**, réalisé dans des conditions identiques à la littérature a permis de valider la voie de synthèse pour notre réaction modèle et constituera donc le point de référence des études qui vont suivre. En effet, l'utilisation du benzaldéhyde et du carbamate d'éthyle, les quantités employées, le choix du TFA comme catalyseur acide et de l'anhydride acétique comme solvant sont directement issus des expériences de Dmitriev et Ragulin.<sup>18</sup> De même, la température ainsi que la durée de réaction sont identiques afin de pouvoir comparer aux résultats de la littérature.

Lors de cet essai le milieu initialement homogène et transparent est rapidement devenu trouble, avec l'apparition d'un précipité blanc visible dès 10 minutes après le début de la réaction, en accord avec les observations notées dans la littérature. Après 1h de réaction, le précipité a été filtré et lavé avec de l'anhydride acétique. Après séchage, le produit de la réaction est pesé pour déterminer le rendement massique de la réaction, évalué à 69 %. Ce rendement massique est tout à fait en accord avec la valeur de 72 % trouvée dans la littérature dans les mêmes conditions, et peut s'expliquer par des pertes de matière lors des étapes de filtration et de lavage.

Le produit ainsi obtenu a ensuite pu être analysé par RMN dans le DMSO-*d*<sub>6</sub>, dans lequel il est bien soluble. Le spectre RMN <sup>1</sup>H (**Figure 53**) présente des signaux à 1.1 ppm (intégration à 6H) et 4.0 ppm (intégration à 3.7H) correspondant respectivement aux **CH<sub>3</sub>** et **CH<sub>2</sub>** des deux groupements éthyle de la molécule. Les 5 protons aromatiques du groupement benzénique sont également visibles aux alentours de 7.3 ppm (intégration à 4,7H), avec un signal bien plus fin que celui des aromatiques du benzaldéhyde. Des protons attribués aux deux **N-H** des fonctions uréthane formées apparaissent également à 7.7 ppm (intégration à 1,5 H expliquée par la nature labile du proton de cette fonction). Enfin, il est important de noter la présence caractéristique d'un triplet intégrant pour 1 H à 6.1 ppm attribué au proton (noté \*) voisin des deux fonctions uréthane géminales formées, validant ainsi la structure du produit **IA-1** telle que supposée. Par ailleurs, on peut observer des traces de carbamate d'éthyle résiduel dans le produit lavé par la présence de signaux parasites à 3.9 ppm.

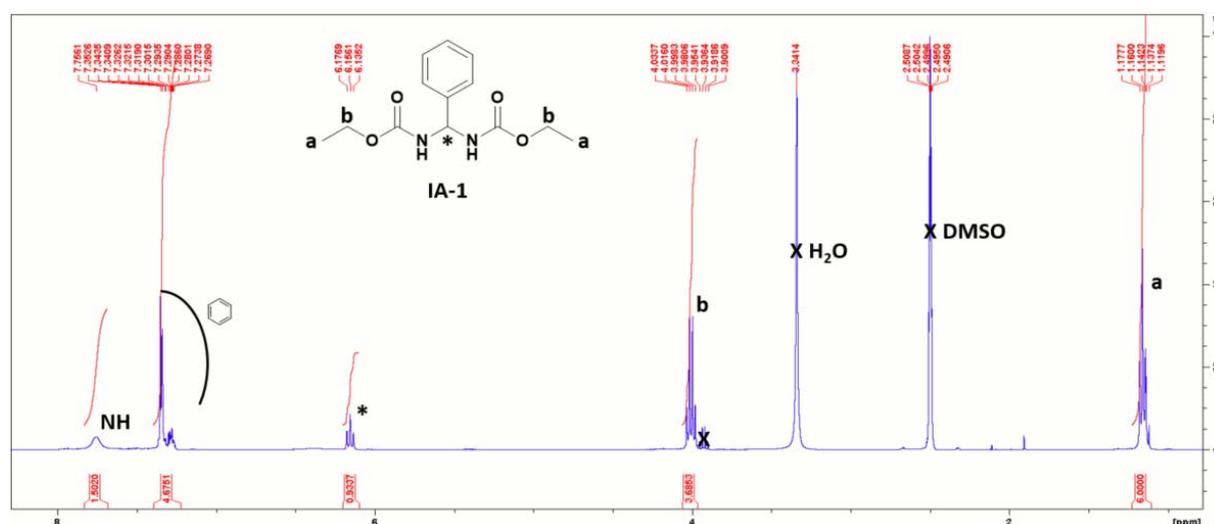


Figure 53 - Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit IA-1 après lavage (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25°C)

De même, le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de ce même produit **IA-1** (Figure 54) nous permet de valider la structure diuréthane géminée avec notamment l'apparition d'un signal à 61.4 ppm correspondant au carbone auquel sont rattachées les deux fonctions uréthane formées. La faible intensité de ce signal peut s'expliquer par une relaxation très lente de ce carbone.

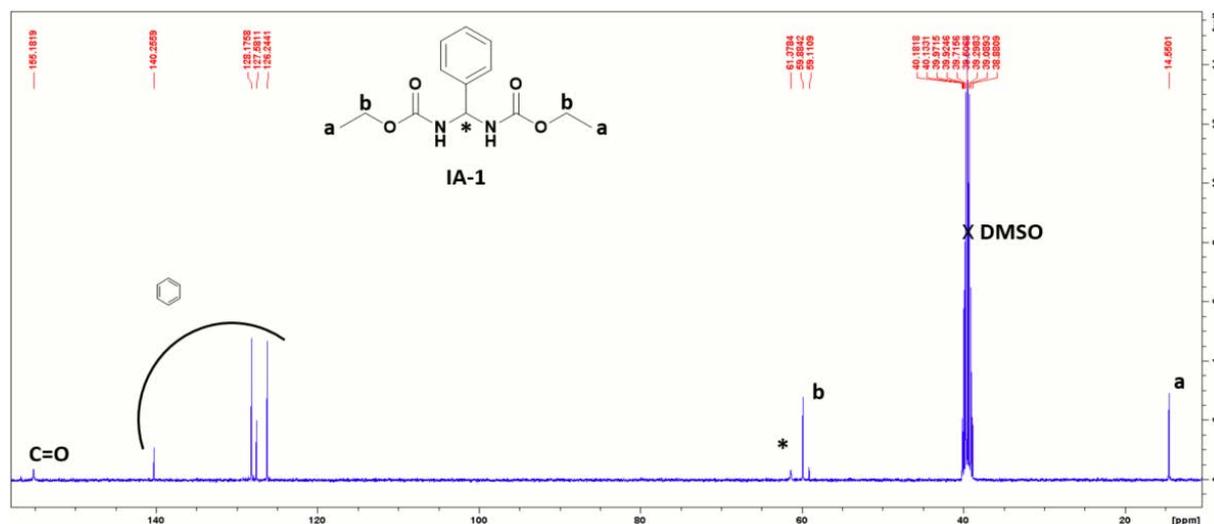


Figure 54 - Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du produit IA-1 après lavage (DMSO- $d_6$ , 25°C)

L'attribution de tous ces signaux a été faite grâce aux analyses RMN 2D (COSY, HSQC et HMBC) réalisées sur ce même produit, dont les spectres sont en [Annexe 1](#) de ce manuscrit.

En effet, le spectre RMN COSY en [Annexe 1.a/](#), montrant les couplages entre les protons voisins, met en évidence un couplage entre les signaux à 1.1 ppm et 4.0 ppm de la [Figure 53](#), correspondant au groupement éthyle de la molécule. De plus, un second couplage est visible, cette fois entre le signal du triplet à 6.1 ppm et celui du pic à 7.7 ppm. Cela est cohérent avec la structure attendue, le proton noté \* ne pouvant être corrélé qu'avec les protons de l'amine N-H voisine.

Le spectre RMN HSQC en [Annexe 1.b/](#) quant à lui nous permet de mettre en évidence les couplages entre un proton et le carbone auquel il est directement lié par liaison covalente. Ainsi, en plus de valider les attributions des protons et des carbones des groupements éthyle et benzyle pour cette molécule, il est maintenant clair que les signaux du C-H au centre du diuréthane géminé, noté \*, sont bien à 61 ppm et 6.1 ppm pour le carbone et le proton respectivement.

De la même façon, le spectre RMN HMBC en [Annexe 1.c/](#) montre également les couplages entre protons et carbones, mais à plus grande distance cette fois, généralement avec un carbone d'écart. Ainsi, nous voyons que le proton à 6.1 ppm est couplé avec le groupement benzyle, mais aussi avec les fonctions carbonyle de la molécule.

C'est grâce à toutes ces informations que nous pouvons valider le fait que le C-H noté \* est bien situé entre deux fonctions uréthane, et est également lié au noyau aromatique de la molécule, comme le montre la structure chimique proposée. De plus, ces attributions ont également été validées par les spectres fournis par la littérature.<sup>18</sup>

Dans le cas de l'essai **IA-2**, le 5-méthyl furfural est utilisé dans le but de valider la réaction CA pour un aldéhyde proche du DFF que l'on souhaite valoriser dans la suite de ce projet. De plus, ce composé est non seulement biosourcé, mais également non toxique. Il s'agit en effet d'un produit souvent utilisé en tant qu'agent aromatisant dans des produits alimentaires. Le reste des conditions réactionnelles n'a pas été modifié.

Lors de cet essai, un précipité est récupéré par filtration au bout d'une heure de réaction avant d'être lavé avec de l'anhydride acétique et séché. Le rendement massique de cette réaction s'élève à 41 %. La structure finale a à aussi été validée par RMN (**Figure 55**) avec notamment la présence du triplet caractéristique du proton de la fonction diuréthane géminée (noté \*) à 6.1 ppm. L'intégration de ce dernier n'est pas précise à cause de la présence d'un autre pic très proche. Cependant, chacun de ces pics est attribué au signal d'un seul proton, ce qui est cohérent avec une intégration de 2H comme nous le voyons ici.

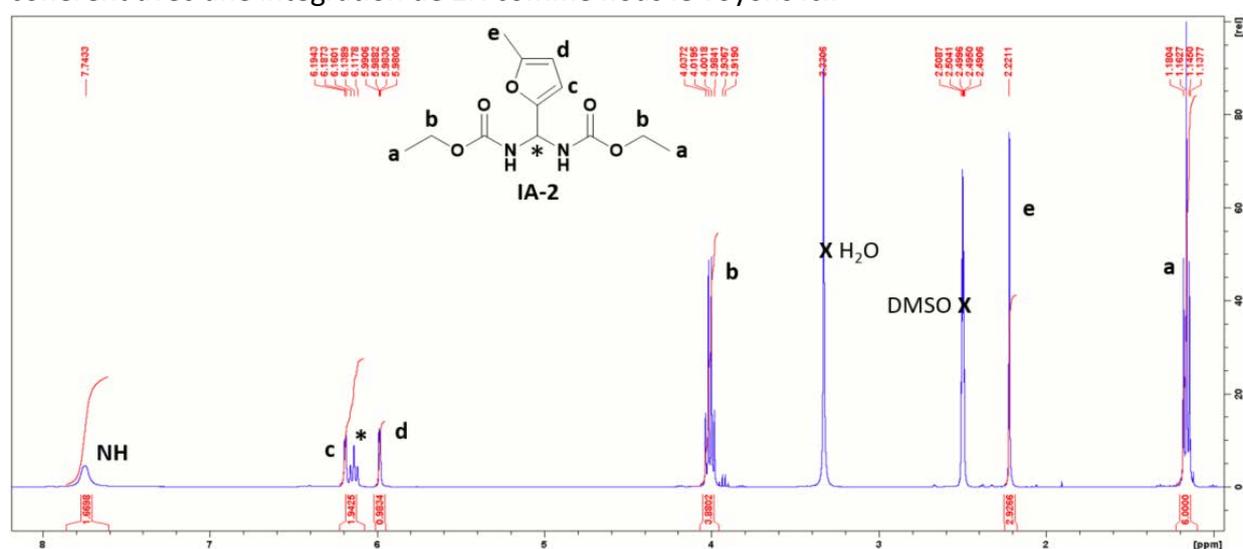


Figure 55 - Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit IA-2 après lavage (DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C)

De même les groupements éthyle de la molécule sont toujours présents à 1.1 ppm (6H) et à 4.0 ppm (3.9H) correspondant aux CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> respectivement. Enfin, la partie cyclique provenant du 5-méthyl furfural est également présente à 5.9 et 6.2 ppm (1H dans les deux cas), avec le groupement méthyle pendant toujours présent avec le signal de ses 3 protons à 2.2 ppm (2.9H).

En plus de donner lieu à un rendement plus faible, le produit **IA-2** présente une coloration noire qui est particulièrement visible lorsque le produit n'est pas lavé après filtration. Cette coloration noire peut être le signe de la présence d'une réaction secondaire. En effet, le furfural, en milieu acide, est l'un des précurseurs pour la synthèse de résines furaniques dont l'aspect est très souvent noir.<sup>19</sup> Cette réaction secondaire peut alors représenter un frein important pour la suite des essais avec cet aldéhyde ou d'autres comportant des cycles furaniques, et notamment le DFF.

Les essais **IA-3** et **IA-4** ont quant à eux permis de valider la faisabilité de cette réaction sur des aldéhydes non aromatiques tels que le cyclohexane carboxaldéhyde et l'heptanal respectivement. Dans les deux cas, la durée et la température de réaction sont restées identiques aux essais précédents.

Le produit est rapidement apparu dans le milieu réactionnel sous la forme d'un précipité blanc dans les deux cas. Après 1 h de réaction, les produits **IA-3** et **IA-4** (*Figure 56*) ont été récupérés par filtration puis lavés à l'anhydride acétique. Les rendements massiques obtenus (66 % et 64 % respectivement) sont en accord avec les résultats trouvés lors du premier essai **IA-1**.

Les structures chimiques des produits **IA-3** et **IA-4** ont là aussi été validées par des analyses RMN  $^1\text{H}$  notamment. Dans le cas de **IA-3**, le signal du proton \* est sous la forme d'un quadruplet (car entouré par 3 autres protons) à 4.8 ppm, alors que pour **IA-4**, le signal du proton \* est sous la forme d'un quintuplet (car entouré par 4 autres protons) avec une valeur de déplacement chimique de 4.9 ppm.

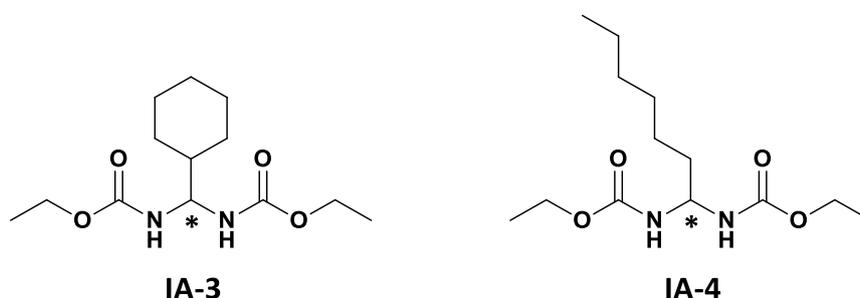


Figure 56 - Structure chimique des produits des réactions IA-3 et IA-4

Enfin, pour le dernier essai **IA-5**, c'est la vanilline que nous avons choisi de tester. En effet, cet aldéhyde biosourcé est, tout comme le 5-méthyl furfural, non toxique et très souvent utilisé dans l'industrie alimentaire. Ici encore, la réaction a été laissée 1 h à température ambiante.

Le milieu réactionnel, initialement un liquide orange transparent, passe d'homogène à hétérogène après 1 h de réaction avec l'apparition d'un solide blanc/orangé que l'on filtre et lave à l'anhydride acétique. Le rendement massique de la réaction est calculé à 82%.

La structure théorique de la molécule **IA-5** a été encore une fois validée par analyses RMN (*Figure 57* et *Figure 58*). Dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  ci-dessous, nous pouvons voir que tous les protons de la molécule **IA-5** ont été identifiés, et notamment le proton \* de la fonction diuréthane géminée caractéristique. Ce dernier peut en effet être visible sous la forme d'un triplet à 6.1 ppm intégrant pour 0.9H. De même, la partie cyclique provenant de la vanilline est bien présente dans la molécule finale sans altération, comme le montrent les signaux entre 6.9 et 7.1 ppm (3H au total) ainsi que celui à 3.8 ppm (3.2H) correspondant au  $\text{CH}_3$  du groupement éther. Nous pouvons également noter la présence non négligeable d'anhydride acétique résiduel, comme le montre le signal à 2.2 ppm.

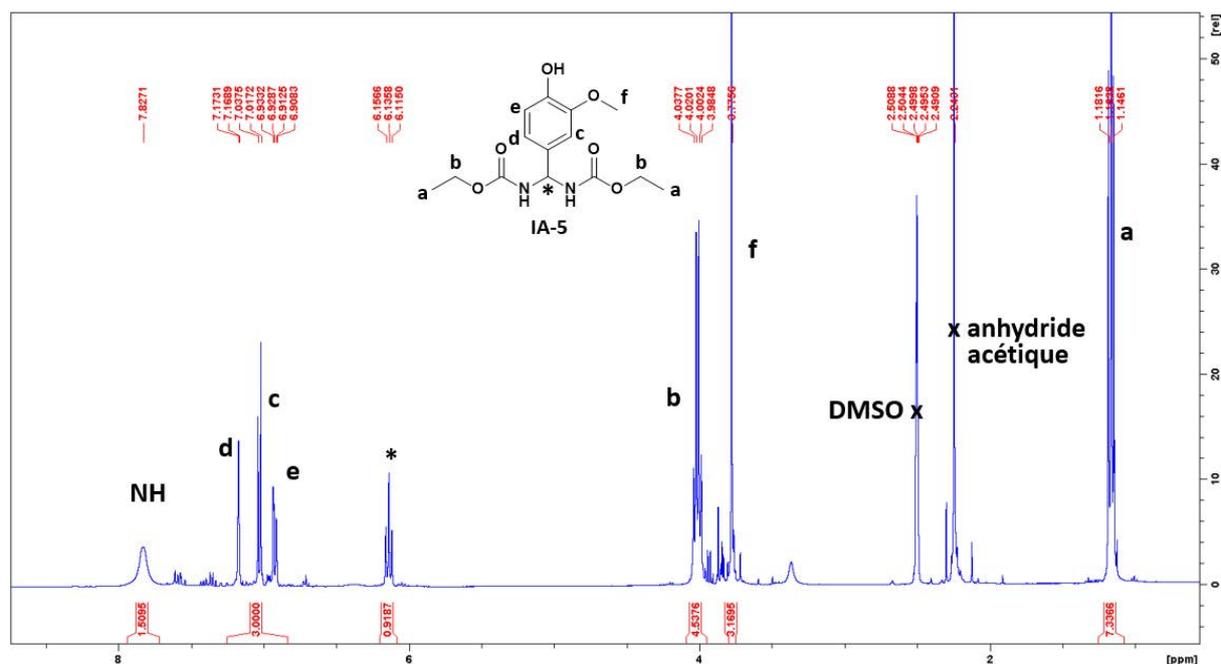


Figure 57 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  du produit IA-5 après lavage ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ci-après a également été entièrement identifié, ce qui nous a permis là aussi de valider la structure théorique du produit IA-5, avec le carbone d'intérêt \* visible à 61 ppm. Là aussi, les signaux caractéristiques de l'anhydride acétique sont visibles à 20.3 ppm et 168.5 ppm, montrant ainsi que le séchage du produit n'a pas été suffisamment efficace.

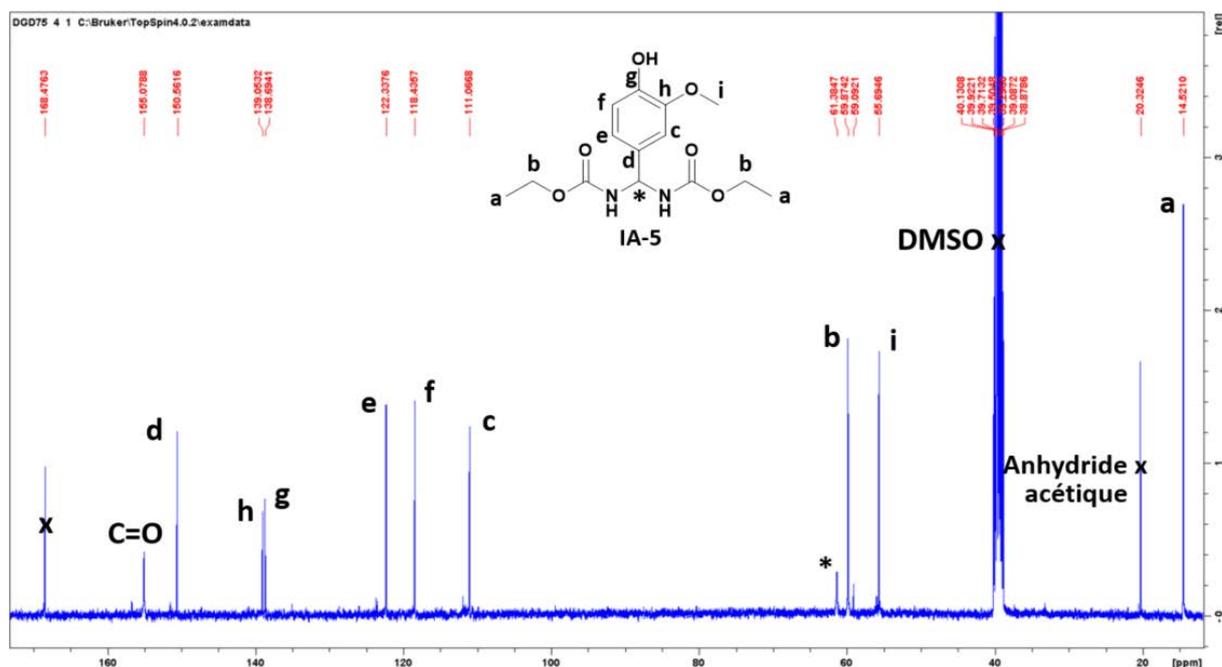


Figure 58 - Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du produit IA-5 après lavage ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

En résumé, ces premiers essais ont permis de vérifier la faisabilité de la réaction CA sur des aldéhydes de structures variées tels que des aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde), aliphatiques (heptanal), cyclo aliphatiques (cyclohexane carboxaldéhyde), et pouvant être d'origine biosourcée (5-méthyl furfural et vanilline). Les structures chimiques de chaque composé obtenu ont été validées par de multiples analyses RMN (RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  et RMN 2D), permettant ainsi de valider la chimie proposée dans notre projet.

### Influence des proportions stœchiométriques

Lors des premiers essais, les conditions stœchiométriques étaient respectées car nous avons à chaque fois utilisé 2 moles de carbamate pour 1 mole d'aldéhyde. En effet, il est important de se souvenir que chaque fonction aldéhyde réagit avec deux fonctions carbamate. Cependant, une question se pose : que se passe-t-il dans le cas où nous nous trouvons en excès de fonction aldéhyde, est-il possible de ne faire réagir qu'une seule fonction carbamate sur l'aldéhyde, et donc de s'arrêter à une fonction imine comme le montre la **Figure 59** ?

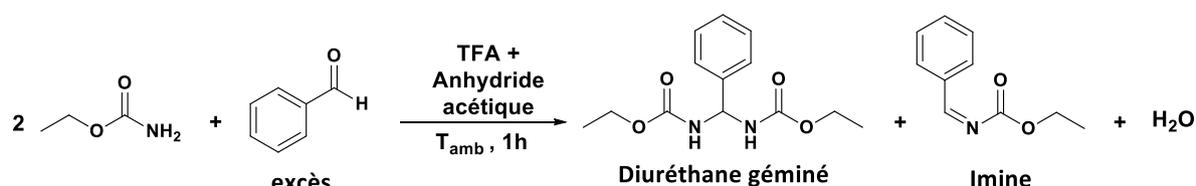
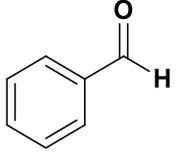
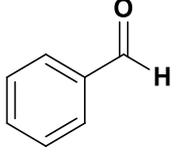


Figure 59 - Schéma réactionnel hypothétique de réaction CA en cas d'excès d'aldéhyde

Pour répondre à cette question, nous avons comparé les deux essais présentés dans le **Tableau 18** suivant, en utilisant l'essai **IA-1** vu précédemment comme référence.

Tableau 18 - Liste des essais sur l'influence de la stœchiométrie

Nom de l'essai	Carbamate d'éthyle	Aldéhyde		Catalyseur acide (TFA)	Solvant (anhydride acétique)	Rendement Massique <sup>a</sup>
		Structure / nom	Quantité			
<b>IA-1</b>	4,0017 g (44,9 mmol) (2 eq)	 <b>Benzaldéhyde</b>	2,3719 g (22,3 mmol) <b>(1 eq)</b>	0,2681 g (2,2 mmol) (0,1 eq)	8 mL (3,8 eq)	69 %
<b>IA-1'</b>	1,0060 g (11,3 mmol) (2 eq)	 <b>Benzaldéhyde</b>	0,7211 g (6,8 mmol) <b>(1,2 eq)</b>	0,0655 g (0,5 mmol) (0,1 eq)	2 mL (3,8 eq)	22 %

<sup>a</sup> Rendement massique calculé sur le produit lavé sec.

Les deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, avec pour seule différence un excès de fonction aldéhyde dans l'essai **IA-1'**.

Lors de cet essai **IA-1'**, une faible quantité de précipité était visible dans le milieu réactionnel après 1 h de réaction à température ambiante. Nous avons ainsi choisi d'analyser le brut de réaction, donc sans filtration ni lavage, pour tenter de trouver des traces d'imine au cas où celle-ci ne précipite pas. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des deux essais ont été comparés dans la **Figure 60** ci-après.

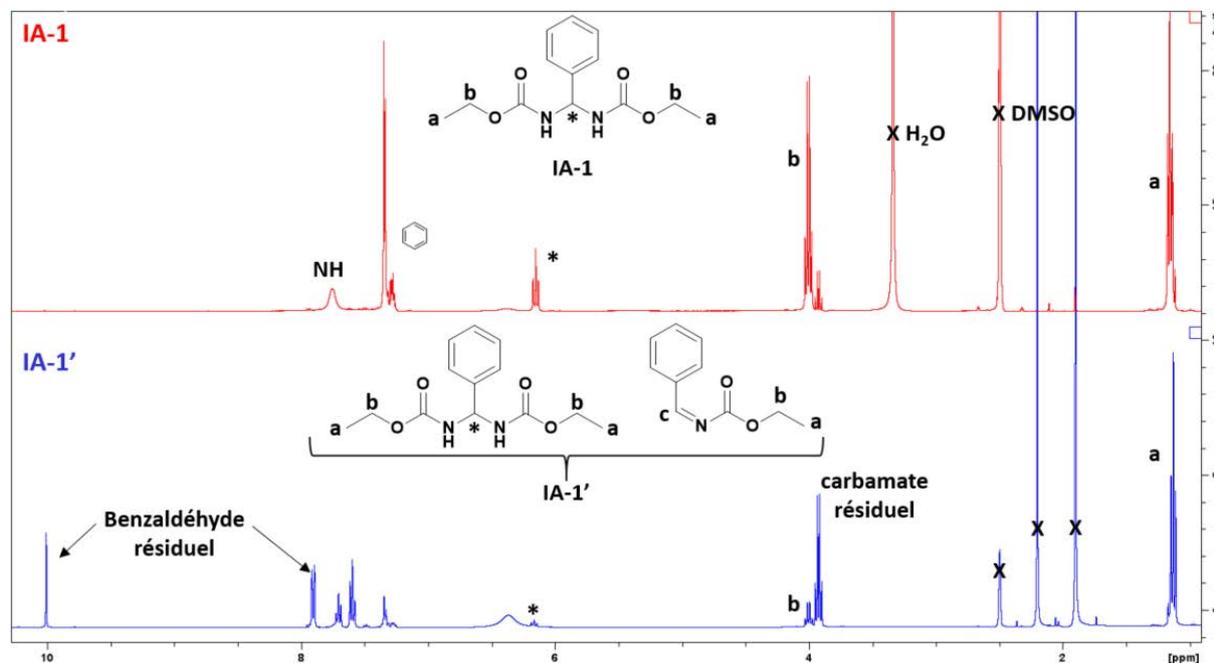


Figure 60 - Comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 25°C) de l'essai IA-1 après lavage et du brut de réaction de IA-1'

On observe que, contrairement à l'essai de référence, l'essai **IA-1'** avec un excès d'aldéhyde montre beaucoup de réactifs résiduels. En effet, le signal à 3.9 ppm correspondant au  $\text{CH}_2$  du groupement éthyle du carbamate d'éthyle est prépondérant. De même, les signaux caractéristiques du benzaldéhyde sont visibles dans l'essai **IA-1'**, contrairement au spectre de **IA-1**, que ce soit au niveau des signaux aromatiques entre 7 et 8 ppm, ou sur le signal du carbonyle de l'aldéhyde, bien visible à 10 ppm. La conversion de cet essai avec un excès d'aldéhyde s'en trouve donc fortement diminuée, comme le montre également la faible intensité du signal caractéristique de la fonction diuréthane géminée à 6.1 ppm.

Si nous avons formé une imine comme supposé ici, les prédictions théoriques nous feraient attendre une valeur de déplacement chimique entre 8.0 et 8.5 ppm pour le proton de l'imine (noté c). Or, à la lecture du spectre de l'essai **IA-1'**, aucun signal n'est visible dans cette zone, ce qui laisse entendre que cette réaction n'a pas formé de structure imine, ou en tout cas que celle-ci n'est pas suffisamment stable pour être observée. Il est en effet possible que l'imine formée se décompose en présence d'eau pour redonner les réactifs de départ, à savoir le carbamate et l'aldéhyde.

Il semble donc que, même en présence d'un excès de fonction aldéhyde, la réaction CA ne favorise pas la formation d'une imine par monosubstitution de l'aldéhyde. Néanmoins, ces conditions réactionnelles ne sont pas optimales pour un rendement quantitatif de DUG. Il est en effet possible que ces conditions rendent les fonctions carbamate moins disponibles pour réaliser la double substitution nécessaire à la formation d'une fonction diuréthane géminée.

### 3.2.2. Influence du catalyseur (IC)

Après avoir montré que la réaction CA pouvait se faire avec une variété d'aldéhydes, il faut nous pencher maintenant sur l'importance et les différents impacts possibles du catalyseur acide sur la réaction.

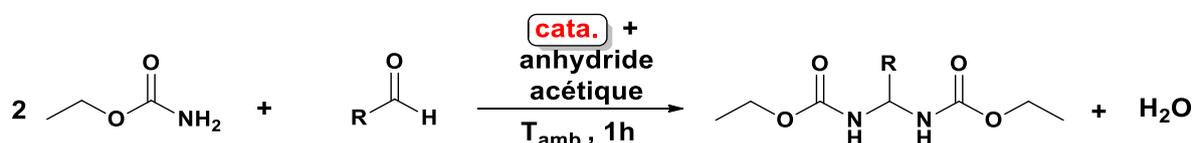


Figure 61 - Influence du catalyseur acide sur la réaction CA

#### Nécessité d'un catalyseur acide

Dans un premier temps, la question de la nécessité d'un tel catalyseur acide dans nos conditions réactionnelles s'est posée. En effet, en présence d'eau, l'anhydride acétique utilisé comme solvant s'hydrolyse afin de donner de l'acide acétique (Figure 62). Ce dernier est un acide faible, avec une valeur de  $pK_a = 4,7$ , et donc pourrait tout à fait être utilisé en tant que catalyseur, soit ajouté, soit directement synthétisé *in situ* ce qui éviterait l'ajout d'un catalyseur supplémentaire. Le Tableau 19 ci-après présente une série d'essais avec et sans catalyseur acide ajouté.

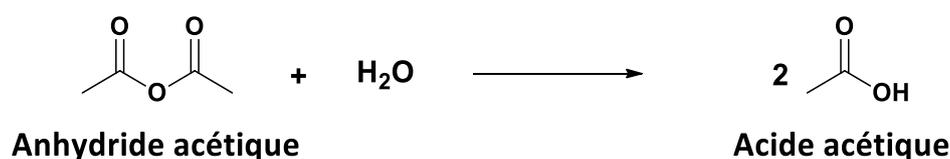


Figure 62 - Schéma réactionnel de l'hydratation d'anhydride acétique pour former l'acide acétique

Tableau 19 - Liste des essais testant l'influence de l'anhydride acétique comme catalyseur acide

Nom de l'essai	Carbamate d'éthyle	Benzaldéhyde	Catalyseur acide		Solvant (anhydride acétique)	Rendement Massique <sup>a</sup>
			Nom / pK <sub>a</sub>	Quantité		
<b>IA-1</b>	4,0017 g (45 mmol) (2 eq)	2,3719 g (22 mmol) (1 eq)	Acide Trifluoroacétique (TFA) <b>pK<sub>a</sub> = 0,3</b>	0,2681 g (2,2 mmol) (0,1 eq)	8 mL (3,8 eq)	69 %
<b>IC-0</b>	2,0036 g (23 mmol) (2 eq)	1,1894 g (11 mmol) (1 eq)	Acide acétique <b>pK<sub>a</sub> = 4,7</b>	- (création <i>in situ</i> )	4 mL (3,8 eq)	0 % (70 % après 7 jours)
<b>IC-1</b>	1,0092 g (11 mmol) (2 eq)	0,6009 g (5,7 mmol) (1 eq)	Acide acétique <b>pK<sub>a</sub> = 4,7</b>	0,0433 g (0,7 mmol) (0,1 eq)	2 mL (3,8 eq)	31 %

<sup>a</sup> Rendement massique calculé sur le produit lavé sec.

Dans le premier cas, l'essai **IA-1** est utilisé comme référence, lorsque le TFA est utilisé comme catalyseur acide. La réaction est alors très rapide, avec le précipité qui apparait au bout de quelques minutes seulement dans le milieu réactionnel, ce qui permet d'obtenir le rendement massique de 69 % après 1h de réaction.

A l'inverse, dans l'essai **IC-0**, aucun catalyseur acide n'a été rajouté dans le milieu et nous comptons donc uniquement sur l'acide acétique créé *in situ* pour catalyser la réaction, initialement par l'hydrolyse de l'anhydride acétique par l'humidité ambiante dans le milieu réactionnel. Dans ce cas, aucune précipitation n'est visible dans le même temps d'une heure de réaction. Néanmoins, après 7 jours de réaction à température ambiante, le produit attendu précipite et peut être récupéré avec un rendement similaire à celui de l'essai de référence **IA-1** (70 %). Cela montre donc que la réaction est possible sans ajout de catalyseur supplémentaire, mais la cinétique s'en retrouve alors fortement ralentie.

Lors de l'essai **IC-1**, 0,1 équivalent d'acide acétique est rajouté dans le milieu, soit la même proportion que de TFA ajouté dans l'essai de référence **IA-1**. Dans ce cas, la précipitation est visible dans le temps imparti d'une heure, mais le rendement massique de 31 % montre bien que la cinétique reste plus faible que dans le cas avec le TFA. Cela laisse donc penser que l'acide acétique utilisé dans les mêmes conditions que le TFA reste un catalyseur acide moins efficace que ce dernier. Cela peut s'expliquer simplement par la différence de pK<sub>a</sub> entre ces deux catalyseurs, le TFA étant un acide assez fort (pK<sub>a</sub> = 0,3) alors que l'acide acétique est un acide plus faible (pK<sub>a</sub> = 4,7).

#### Screening de catalyseurs

Si l'acide acétique ne semble pas être un catalyseur idéal pour la réaction CA, l'utilisation du TFA ne présente pas que des avantages.

En effet, même si ce dernier s'est montré très efficace pour catalyser nos réactions modèles, il n'en reste pas moins un composé très dangereux tant pour les opérateurs que pour l'environnement (H332, H314, H318, H412). L'objectif est donc de trouver une alternative au TFA, moins toxique mais tout aussi efficace, notamment avec les aldéhydes d'intérêt que nous avons identifiés précédemment, et notamment le 5-méthyl furfural nous permettant de transposer ces résultats au DFF par la suite.

Le **Tableau 20** ci-dessous présente les essais réalisés avec différents acides phosphoniques dont l'utilisation comme catalyseur dans les synthèses de PU a déjà été rapportée.<sup>20</sup> De plus, les risques liés à l'utilisation de ces produits sont bien moindres par rapport au TFA (seulement H302 et H314). L'essai **IA-2** vu précédemment est ici utilisé comme référence.

**Tableau 20 - Essais avec différents catalyseurs acides sur la réaction entre le carbamate d'éthyle et le 5-méthyl furfural**

Nom de l'essai	Carbamate d'éthyle	5-méthyl furfural	Catalyseur acide		Solvant (anhydride acétique)	Rendement Massique <sup>a</sup>
			Nom / pK <sub>a</sub>	Quantité		
<b>IA-2</b>	4,00 g (45 mmol) (2 eq)	2,47 g (22 mmol) (1 eq)	Acide Trifluoroacétique (TFA) <b>pK<sub>a</sub> = 0,3</b>	0,2696 g (2,4 mmol) (0,1 eq)	8 mL (3,8 eq)	41 %
<b>IC-2</b>	2,03 g (23 mmol) (2 eq)	1,24 g (11 mmol) (1 eq)	Acide Ethylphosphonique (EPA) <b>pK<sub>a</sub> = 2,4</b>	0,1249 g (1,1 mmol) (0,1 eq)	4 mL (3,8 eq)	43 %
<b>IC-3</b>	2,04 g (23 mmol) (2 eq)	1,24 g (11 mmol) (1 eq)	Acide Allylphosphonique (APA) <b>pK<sub>a</sub> = 2,3</b>	0,1356 g (1,1 mmol) (0,1 eq)	4 mL (3,8 eq)	39 %
<b>IC-4</b>	2,04 g (23 mmol) (2 eq)	1,24 g (11 mmol) (1 eq)	Acide Phénylphosphonique (PPA) <b>pK<sub>a</sub> = 1,9</b>	0,0672 g (0,6 mmol) (0,1 eq)	4 mL (3,8 eq)	40 %

<sup>a</sup> Rendement massique calculé sur le produit lavé sec.

Le protocole expérimental reste identique dans tous les essais. Ainsi, après 1 h de réaction à température ambiante, les produits sont filtrés, lavés puis analysés par RMN. La **Figure 63** présente une superposition des spectres RMN <sup>1</sup>H de ces essais.

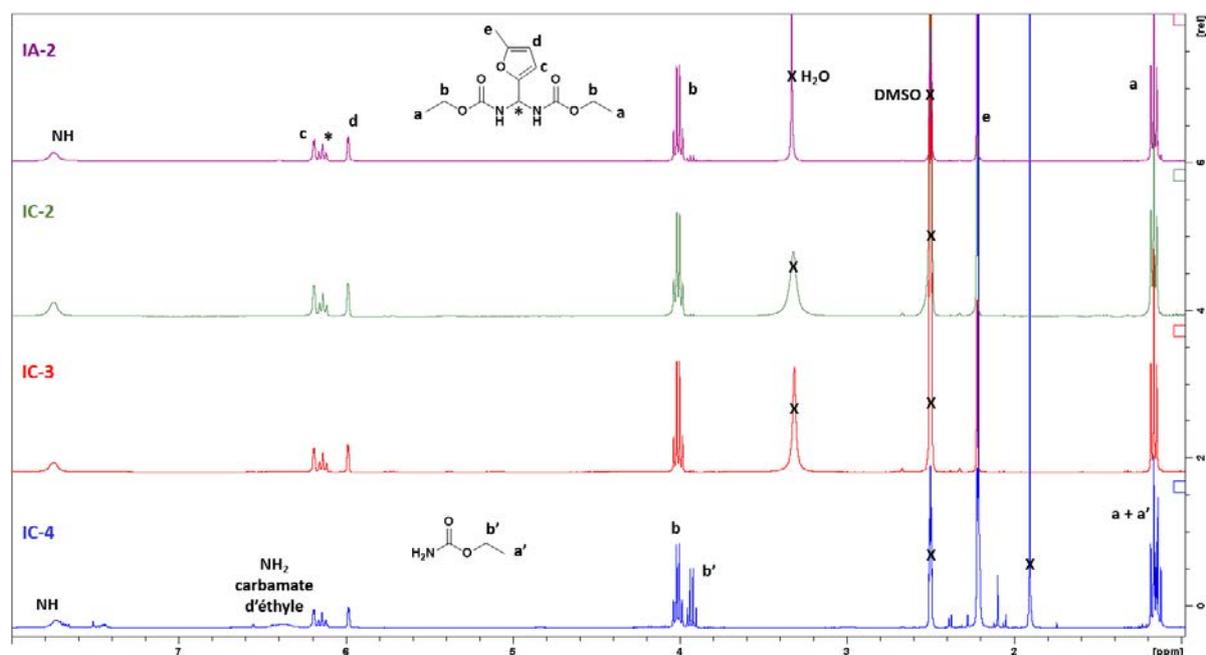


Figure 63 - Superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 25°C) des essais sur l'influence du catalyseur acide après lavage

Ces spectres RMN  $^1\text{H}$  nous permettent tout d'abord de valider que la réaction a bien eu lieu, notamment grâce à la présence du signal caractéristique du proton de notre fonction d'intérêt à 6,1 ppm, noté \*. De plus, on peut noter que tous les essais ont des rendements massiques similaires à la référence, avec très peu de pics parasites dans les spectres RMN  $^1\text{H}$ , à l'exception de l'essai IC-4. Cet essai, utilisant l'acide phénylphosphonique (PPA) comme catalyseur, présente beaucoup plus de carbamate résiduel dans son spectre RMN  $^1\text{H}$  (quadruplet à 3,9 ppm notamment). Cela montre bien que l'essai utilisant le PPA comme catalyseur a une moins bonne conversion que les essais avec d'autres catalyseurs phosphoniques. Cela peut s'expliquer par la plus faible solubilité du PPA dans le solvant réactionnel. Ainsi, en dehors du PPA, les acides phosphoniques présentent une activité catalytique tout à fait satisfaisante pour remplacer le TFA dans la réaction CA.

On peut alors conclure de ces essais qu'un acide faible tel que l'acide acétique est suffisant pour catalyser la réaction, même à très faible concentration lorsqu'il est synthétisé *in situ* par exemple. Cependant, la vitesse de réaction avec une telle méthode est bien plus lente, et il est nécessaire d'attendre plusieurs jours pour avoir une conversion totale à température ambiante. Même si un acide fort tel que l'acide trifluoroacétique (TFA) accélère grandement la vitesse de réaction, son utilisation n'est pas sans danger et va à l'encontre d'une approche renouvelable de la réaction telle que désirée.

C'est pourquoi les acides éthylphosphonique (EPA) et allylphosphonique (APA), présentant des résultats similaires au TFA mais avec une toxicité bien moindre (seulement H302 et H314), notamment pour les organismes aquatiques, semblent être tous les deux des alternatives viables pour ce dernier, même pour des aldéhydes complexes tels que le 5-méthyl furfural que nous utilisons comme modèle pour le DFF pour la suite de ce projet.

### 3.2.3. Rôle de l'anhydride acétique

Le protocole choisi pour notre réaction modèle utilise de l'anhydride acétique comme solvant. Il est inspiré par les essais rapportés par Dmitriev et Ragulin.<sup>18</sup> Cependant, ce solvant présente de nombreux inconvénients pouvant limiter son utilisation à l'échelle industrielle. En effet, ce liquide inflammable dégage des vapeurs irritantes, et il s'hydrolyse facilement avec l'humidité de l'air, ce qui nécessite des précautions de stockage et d'utilisation supplémentaires. En outre, à cause de son rôle de précurseur dans la synthèse de drogues telle que l'héroïne, son usage est très réglementé dans de nombreux pays. Il est donc intéressant de se demander si l'anhydride acétique joue uniquement un rôle de solvant ou si son impact sur la réaction CA est plus important, rendant son remplacement plus complexe.

Pour vérifier cela, nous avons testé la réaction CA entre le carbamate d'éthyle et toujours le 5-méthyl furfural dans les mêmes conditions que l'essai de référence **IA-2**, mais sans anhydride acétique. Les quantités employées sont listées dans le **Tableau 21** ci-après.

Tableau 21 - Essais entre le carbamate d'éthyle et le 5-méthyl furfural avec et sans anhydride acétique

Nom de l'essai	Carbamate d'éthyle	5-méthyl furfural	TFA	Solvant (anhydride acétique)	Rendement Massique <sup>a</sup>
<b>IA-2</b>	4,00 g (45 mmol) (2 eq)	2,47 g (22 mmol) (1 eq)	0,2696 g (2,4 mmol) (0,1 eq)	8 mL (3,8 eq)	41 %
<b>IA-2'</b>	4,01 g (45 mmol) (2 eq)	2,47 g (22 mmol) (1 eq)	0,2689 g (2,2 mmol) (0,1 eq)	-	26 %

<sup>a</sup> Rendement massique calculé sur le produit lavé sec.

Bien que l'essai **IA-2'** soit techniquement réalisé en masse car sans solvant (anhydride acétique), le milieu réactionnel initial est toujours un liquide homogène, car tous les réactifs sont liquides à température ambiante et miscibles. Après 1h de réaction à température ambiante, un précipité blanc est bien apparu dans le milieu réactionnel, mais beaucoup moins important que dans le cas avec anhydride acétique.

De plus, en comparant les spectres RMN  $^1\text{H}$  des produits récupérés après lavage, on peut constater que le produit **IA-2'** contient beaucoup plus de réactifs résiduels que son homologue **IA-2** synthétisé dans l'anhydride acétique (*Figure 64*). On observe en effet des traces importantes de 5-méthyl furfural (singulet à 9,5 ppm) et de carbamate d'éthyle (triplet à 3,9 ppm) confirmant que la conversion de la réaction sans anhydride acétique est beaucoup plus faible qu'avec.

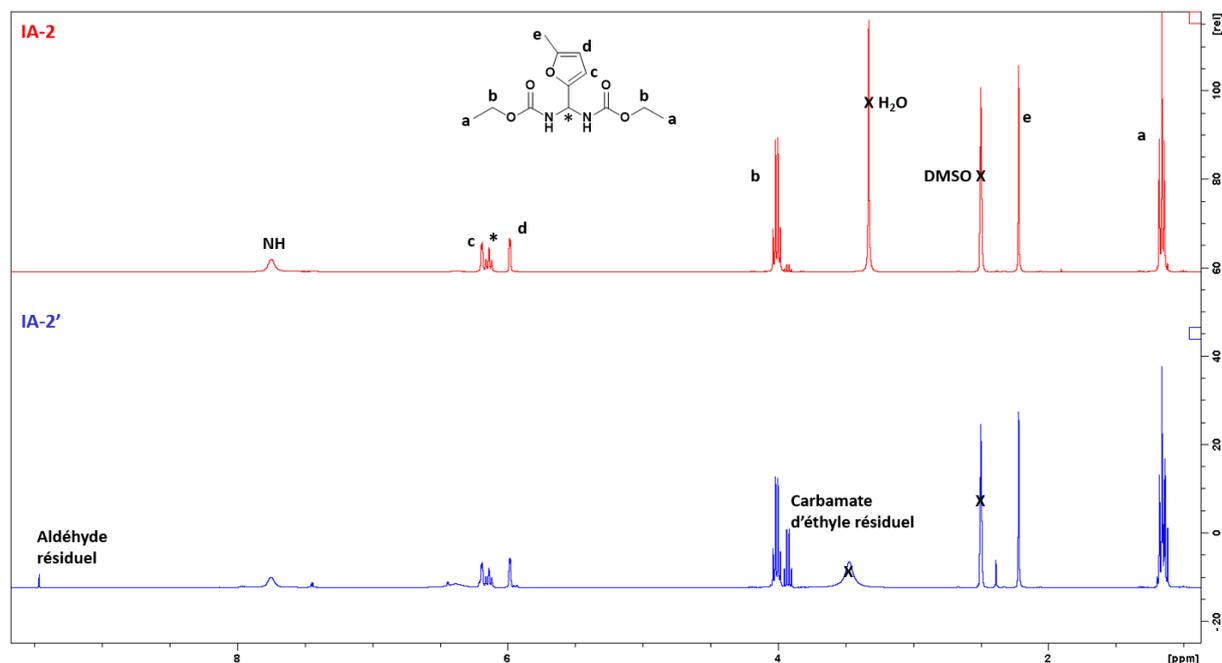


Figure 64 – Superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 25°C) des essais **IA-2** (avec anhydride acétique) et **IA-2'** (sans anhydride acétique)

Il semblerait donc que l'anhydride acétique ait un rôle plus important qu'un simple solvant de la réaction CA. En effet, nous avons observé que son absence menait à une conversion bien plus faible. L'explication peut venir de sa capacité à réagir avec les molécules d'eau. En effet, nous savons que, à l'instar de la réaction d'estérification, la réaction CA libère une molécule d'eau pour former notre fonction diuréthane géminée. Il serait alors légitime d'assumer que, tout comme la réaction d'estérification, l'élimination de l'eau formée permet d'améliorer la conversion de la réaction CA. Il semblerait donc que l'anhydride acétique joue avant tout un rôle de piègeur d'eau, afin d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction, permettant ainsi d'augmenter la conversion de cette dernière.

En conclusion de ces essais, nous avons constaté que la réaction CA peut s'opérer aisément à température ambiante pour obtenir un couplage avec la formation de la fonction diuréthane géminée désirée. De plus, cette réaction est très versatile car elle permet de mettre en jeu de nombreux aldéhydes différents, tant aromatiques qu'aliphatiques. Nous avons notamment montré la faisabilité de cette réaction pour obtenir des fonctions uréthane à partir d'aldéhydes biosourcés tels que la vanilline ou encore le 5-méthyl furfural, ce qui est particulièrement intéressant pour l'objectif renouvelable de ce projet. Nous avons accordé une attention particulière à ce dernier aldéhyde à cause de sa structure proche du DFF initialement visé par l'objectif final de ce projet.

Par la suite, nous avons pu constater la nécessité d'une catalyse de la réaction par un acide. De manière assez logique nous avons vu qu'un acide trop faible tel que l'acide acétique amenait à une conversion bien plus faible que lorsque qu'un acide fort comme l'acide trifluoroacétique (TFA) est utilisé. Cependant, il n'est pas nécessaire de se restreindre au TFA comme catalyseur dans la mesure où des acides phosphoniques bien moins dangereux pour l'environnement présentent une activité catalytique similaire.

Enfin, nous avons pu voir que l'anhydride acétique utilisé comme solvant de réaction avait en réalité un second rôle bien plus important en tant que piègeur d'eau. En effet, si l'eau formée n'est pas éliminée au cours de la réaction, la conversion de cette dernière s'en retrouve fortement impactée. L'anhydride acétique prend donc une place critique dans la réaction et son remplacement fera l'objet d'une étude poussée dans le chapitre suivant de ce manuscrit.

A partir de toutes ces observations et des informations tirées de la littérature sur la réaction CA, nous allons pouvoir proposer un mécanisme pour cette réaction ; mécanisme que nous allons développer dans la partie suivante de ce chapitre.

---

## 4. Etude mécanistique de la réaction carbamate / aldéhyde

Comme nous avons déjà pu le noter dans la première partie de ce chapitre, la réaction CA n'a été que très peu étudiée. La plupart des informations connues sur cette réaction proviennent donc d'expériences telles que celles présentées précédemment. En outre, à notre connaissance, aucune étude mécanistique de cette réaction n'a encore été réalisée. Au cours de cette partie, nous allons ainsi nous attacher à l'établissement d'un mécanisme réactionnel basé sur les observations expérimentales.

### 4.1. Proposition d'un mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel que nous proposons ci-après est avant tout basé sur les observations expérimentales relevées au cours de nos réactions modèles. La justification complète de celui-ci sera discutée après sa présentation.

#### 4.1.1. Le mécanisme proposé

Nous proposons pour la réaction CA un mécanisme en 6 étapes, tel que présenté dans la **Figure 65**, et qui peut se détailler de la façon suivante :

L'étape ① de notre mécanisme correspond à **l'activation du carbonyle de l'aldéhyde par un proton acide** venant du catalyseur. Le carbonyle devenu ainsi beaucoup plus électrophile peut alors subir **l'attaque nucléophile de l'amine d'un premier groupement carbamate** lors de l'étape ②.

Par un jeu de réarrangements dans l'étape ③ autour d'un premier intermédiaire de type hémiaminal, **une molécule d'eau est alors libérée** au cours de l'étape ④ pour donner un second intermédiaire réactionnel sous la forme d'un ion iminium. Cet intermédiaire très instable, certainement en équilibre avec sa forme imine, cherche avant tout à se stabiliser. Et cela passe par l'étape ⑤, à savoir **l'attaque nucléophile d'un second groupement carbamate**.

Le composé alors obtenu peut perdre un proton au cours de l'étape ⑥ finale, **bouclant ainsi le cycle catalytique**, pour former la structure **diuréthane géminée** attendue.

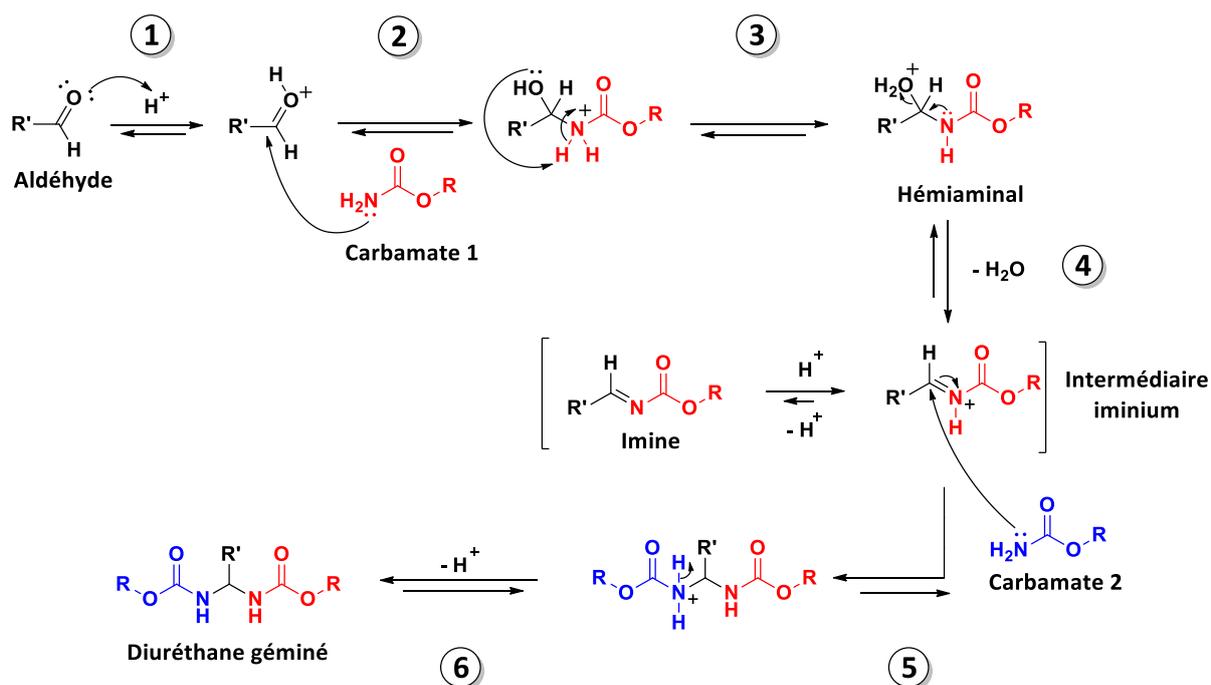


Figure 65 - Mécanisme réactionnel proposé pour la réaction CA

Le substituant **R** des carbamates correspond à une chaîne aliphatique, et, comme nous avons pu le constater au cours de nos réactions modèles, le substituant **R'** de l'aldéhyde peut être choisi parmi un cycle aromatique, un groupement cyclo aliphatique ou encore une chaîne aliphatique.

#### 4.1.2. Justification du mécanisme

Comme nous l'avons montré précédemment, la présence d'un catalyseur acide est nécessaire à la réaction. C'est pourquoi tout notre mécanisme est basé sur une catalyse acide, avec l'activation de l'aldéhyde par un proton acide (étape ①), et la libération en fin de réaction d'un proton acide pour que le cycle catalytique soit respecté (étape ⑥).

La seconde caractéristique importante de cette réaction est sa stœchiométrie. En effet, et comme cela est particulièrement visible dans notre mécanisme, deux fonctions carbamate sont nécessaires pour réagir avec une fonction aldéhyde (étapes ① et ⑤). Or nous avons montré lors de la partie 3.2.1 de ce chapitre que lorsque cette proportion n'est pas respectée, à cause d'un excès de fonction aldéhyde notamment, la réaction est très défavorisée. Cet aspect de la réaction est visible dans notre mécanisme par la présence d'équilibres réactionnels. En effet, s'il n'y a pas assez de fonctions carbamate dans le milieu réactionnel, l'étape ⑤ ne peut pas avoir lieu, et la réaction devrait s'arrêter à l'intermédiaire iminium qui, pour se stabiliser doit donner une imine.

Or, pour notre réaction modèle, nous avons montré que même en excès d'aldéhyde, nous n'avons pas de formation d'imine stable mais simplement une faible conversion. Cela signifie donc que les étapes ① à ④ sont des équilibres réactionnels pouvant redonner les réactifs de départ dans le cas où l'étape ⑤ n'est pas validée.

En outre, le fait que l'étape ④ soit un équilibre réactionnel explique également les résultats obtenus lors de l'essai sans anhydride acétique (**IA-2'**) présentés dans la partie 3.2.3. En effet, lors de cet essai nous avons pu constater que l'absence d'anhydride acétique menait à une conversion très faible de la réaction. Nous avons donc conclu que, l'anhydride acétique pouvant capter l'eau, le fait d'éliminer celle-ci au cours de la réaction était nécessaire pour favoriser la formation de la fonction diuréthane géminée.

Par analogie avec la réaction d'estérification, l'élimination de l'eau permet donc de déplacer l'équilibre vers le produit de réaction, tel que mis en évidence dans notre mécanisme.

S'il est désormais clair que les étapes ① à ④ sont des équilibres réactionnels, qu'en est-il des dernières étapes ? Pour tenter de répondre à cette question, plusieurs tests de stabilité sont nécessaires. Ces tests ont tous été réalisés sur le produit **IA-1**. Dans un premier temps, nous avons pu confirmer que le produit était stable dans le temps lorsque stocké à l'atmosphère ambiante. En effet, les analyses RMN du produit après 9 mois de stockage sous atmosphère non inerte et à température ambiante dans un pilulier étaient parfaitement identiques aux analyses réalisées juste après la synthèse. Une fois cette première vérification faite, nous avons testé la stabilité de ce produit diuréthane géminé à différentes valeurs de pH. Tous les tests de stabilité ont été conduits dans des solutions aqueuses de différents pH mais en concentrations identiques (70 g/L). Après 24 h à température ambiante sous agitation magnétique, le produit résiduel, insoluble dans l'eau, est filtré et séché avant d'être pesé. Les résultats de ces tests sont regroupés dans le **Tableau 22** ci-dessous.

**Tableau 22 - Tests de stabilité en pH**

pH	Masse initiale	Masse finale	Taux résiduel
7	0,104 g	0,102 g	98 %
4	0,105 g	0,080 g	77 %
1.5	0,106 g	0,014 g	13 %

Il ressort tout d'abord de ces essais que le composé diuréthane géminé **IA-1** est parfaitement stable dans le temps, et ce même en contact prolongé avec de grandes quantités d'eau. En effet, lorsque plongé 24 h dans une solution aqueuse au pH neutre, le produit est récupéré quasiment intégralement. Les seules pertes peuvent être attribuées à la solubilité partielle du produit ainsi qu'aux pertes éventuelles lors de la filtration. De plus, les analyses RMN <sup>1</sup>H nous ont confirmé que le produit récupéré est bien identique à celui avant introduction dans l'eau, comme on peut le voir dans la **Figure 66** ci-après.

L'analyse des phases aqueuses n'a, pour sa part, pas donné de résultats exploitables à cause de la trop faible concentration des composés en solution.

Les essais réalisés à pH acide ont pour leur part montré de plus grandes pertes de produits. En effet, lorsque le composé diuréthane géminé **IA-1** est laissé 24 h dans une solution aqueuse à pH 4, nous observons un taux résiduel uniquement de 77 %. Et plus la solution est acide, plus le taux de produit résiduel est faible, avec seulement 13 % après 24 h dans une solution à pH 1.5.

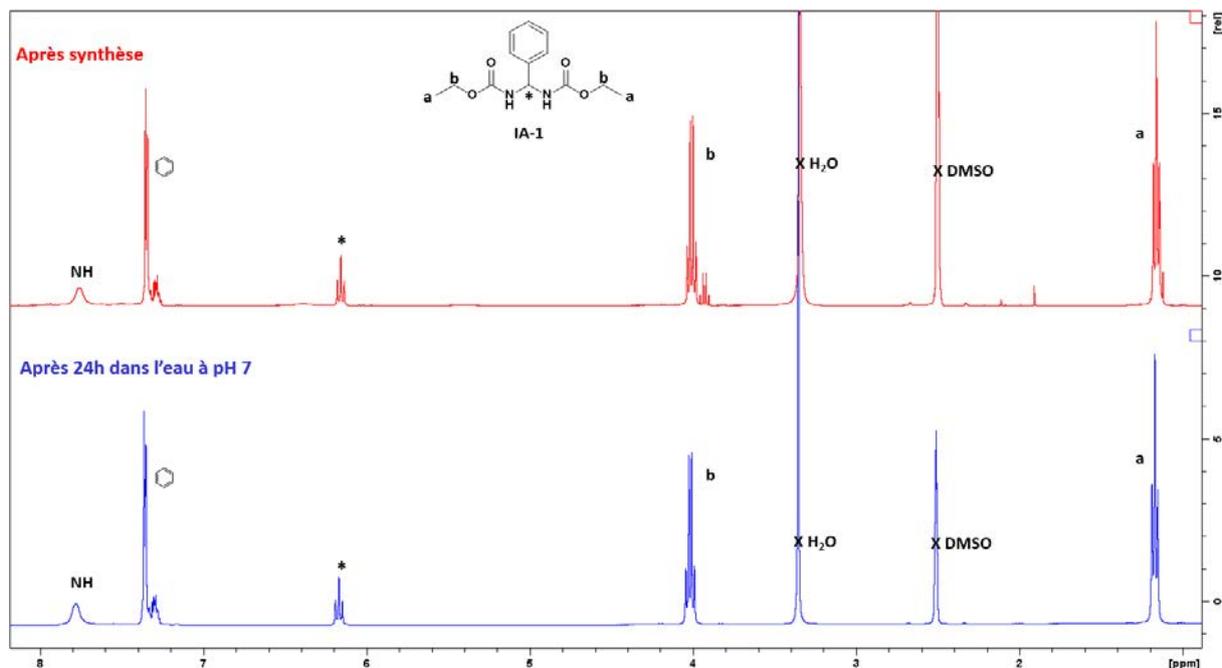


Figure 66 - Comparaison des analyses RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 25°C) du produit **IA-1** avant et après 24h dans une solution aqueuse à pH 7

Nous savons donc maintenant que les composés diuréthane géminé ne sont pas stables en milieu fortement acide. Nos efforts pour analyser les produits de cette décomposition n'ont pas été concluants. En effet, ces produits se retrouvent dans la phase aqueuse et les analyses de ces dernières ne sont pas exploitables. Cependant, Martell et Herbst ont réalisé des tests similaires sur leurs composés diuréthane géminé, et ont conclu que ceux-ci subissaient une hydrolyse acide, redonnant ainsi les réactifs de départ, à savoir le carbamate de benzyle et l'aldéhyde utilisé.<sup>16</sup> Leur méthode expérimentale n'étant pas décrite, et nos propres analyses étant non concluantes à cause de la faible concentration des produits de dégradation, nous devons nous baser sur ces résultats pour expliquer nos observations. En outre, cela justifie pourquoi notre mécanisme propose des équilibres réactionnels pour chaque étape, permettant ainsi de revenir aux réactifs de départ dans des conditions d'hydrolyse acide.

La réaction CA n'avait jusqu'alors pas été décrite d'un point de vue mécanistique, et cela provoquait d'importantes lacunes dans la compréhension de celle-ci. Avec le mécanisme décrit en **Figure 65**, nous pouvons désormais visualiser les étapes clés du mécanisme et ainsi savoir sur quels paramètres jouer pour optimiser les conditions réactionnelles.

En effet, il ressort de toutes ces informations que deux étapes semblent avoir un impact particulièrement important sur la cinétique de la réaction. Tout d'abord, l'étape ④ nécessite l'élimination de l'eau formée pour déplacer l'équilibre réactionnel et obtenir l'intermédiaire. Par la suite, si l'étape ⑤ n'est pas possible par un manque de disponibilité de la part d'une seconde fonction carbamate, la réversibilité de cette réaction entraîne la reformation des réactifs de départ et ainsi diminue significativement la conversion.

Notre mécanisme prend ainsi en compte toutes les observations expérimentales que nous avons sur la réaction CA. Néanmoins, cela ne suffit pas à prouver que ce mécanisme est le bon. Pour cela, il serait intéressant de pouvoir observer un intermédiaire réactionnel, ou au moins de prouver son existence au sein de cette réaction. C'est justement ce sur quoi nous nous sommes penchés dans la dernière partie de ce chapitre.

#### 4.2. Observation de l'intermédiaire réactionnel

Prouver un mécanisme réactionnel n'est pas une chose aisée, cela passe par de nombreuses étapes et la plus difficile est certainement l'observation des intermédiaires réactionnels. En effet, ces espèces sont généralement très instables et ont donc une durée de vie très courte, leur observation n'est donc pas toujours possible de manière directe. C'est pourquoi il est parfois préférable de prouver la présence de cet intermédiaire de manière indirecte, en le stabilisant sous une autre forme. Dans notre cas, l'intermédiaire réactionnel serait un ion iminium, très instable mais pouvant théoriquement exister sous sa forme imine plus stable et donc potentiellement observable (**Figure 67**). Nous avons donc tenté de prouver l'existence de notre intermédiaire réactionnel des deux manières, directe et indirecte.

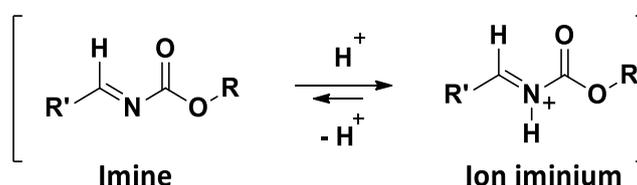


Figure 67 – Structure supposée de l'intermédiaire réactionnel pour le mécanisme de la réaction CA

#### 4.2.1. Observation directe

Dans un premier temps, nous avons cherché à observer directement notre intermédiaire. Pour cela nous avons utilisé la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier par réflexion totale atténuée (FTIR-ATR). La réaction a été réalisée entre un carbamate et le benzaldéhyde en présence de TFA comme catalyseur acide. Afin de s'affranchir des signaux de l'anhydride acétique pouvant cacher des signaux d'intérêt, nous avons décidé de travailler en masse. Mais pour que la réaction ait bien lieu, nous avons chauffé la plaque à 100°C afin d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction. Un schéma du montage est présenté en *Figure 68*.

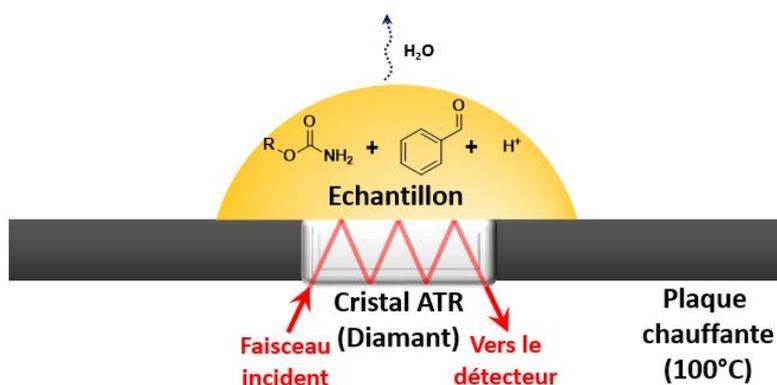


Figure 68 - Schéma du montage FTIR-ATR pour l'isolement de l'intermédiaire réactionnel

Les spectres FTIR sont enregistrés à plusieurs temps de réaction pour suivre l'évolution de la structure chimique de l'échantillon. Les spectres superposés sont rapportés dans la *Figure 69* ci-dessous.

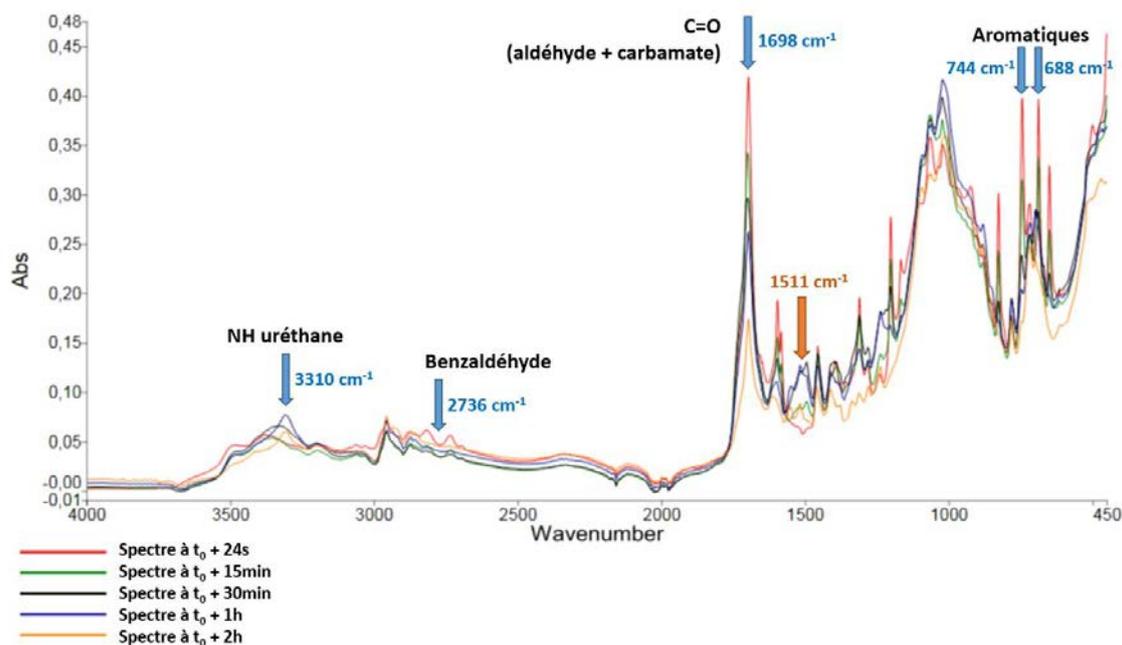


Figure 69 - Superposition des spectres FTIR-ATR d'une réaction CA à 100°C à différents instants

Tout d'abord on peut facilement observer la diminution du signal de la vibration de la fonction carbonyle à  $1698\text{ cm}^{-1}$ . Cette diminution de l'intensité du signal de près de moitié est liée à la consommation de l'aldéhyde au cours de la réaction, sans jamais disparaître complètement à cause de la contribution du carbonyle des fonctions uréthane formées.

De plus, nous pouvons observer que les signaux attribués aux vibrations du cycle aromatique entre  $744$  et  $688\text{ cm}^{-1}$  varient au cours de la réaction. Cela peut être expliqué par la modification dans la structure environnante du cycle benzénique au cours de la réaction, entraînant ainsi une modification des vibrations de ses liaisons C-H.

Enfin, un signal attire particulièrement notre attention, il s'agit de celui à  $1511\text{ cm}^{-1}$ . En effet, celui-ci a la particularité d'être absent au début de la réaction, puis d'augmenter avec le temps, avant de disparaître à nouveau en fin de réaction, après 2 h. Cela est un comportement typique d'un intermédiaire réactionnel, n'existant qu'en milieu de réaction et dont toutes traces disparaissent à la fin. De plus, la valeur de  $1511\text{ cm}^{-1}$  peut correspondre à la vibration d'une fonction de type imine ou iminium, notamment dans un système cyclique conjugué comme c'est le cas pour nous avec le noyau aromatique issu du benzaldéhyde.<sup>21</sup>

Si l'observation directe de la réaction par FTIR-ATR a permis de mettre en évidence un signal pouvant correspondre à notre intermédiaire iminium, cela est loin d'être suffisant pour prouver son existence. C'est pourquoi nous avons choisi une seconde méthode pour tenter d'observer l'intermédiaire réactionnel, mais cette fois de manière indirecte.

#### 4.2.2. Observation indirecte

Comme explicité précédemment, isoler directement un intermédiaire réactionnel est très difficile à faire du fait de sa faible durée de vie. Une manière possible est donc de stabiliser cet intermédiaire sous une autre forme pouvant elle être ensuite isolée et observée directement. Dans notre cas, nous avons déjà pu noter que la forme imine de notre intermédiaire n'était pas stable dans nos réactions modèles, même en excès d'aldéhyde (Cf. partie 3.2.1), il faut donc chercher ailleurs pour stabiliser notre intermédiaire iminium.

Le mécanisme que nous proposons ici est très proche de celui d'une réaction déjà bien connue, l'amination réductrice. Le mécanisme de cette réaction, lorsqu'elle met en jeu une amine secondaire et un aldéhyde, passe exactement par les mêmes étapes ① à ④ que celles présentées par notre mécanisme, avec notamment le passage par un intermédiaire réactionnel de type iminium.<sup>22</sup> La dernière étape est la réduction de l'intermédiaire iminium par un agent réducteur pour donner une amine comme produit final (Figure 70).

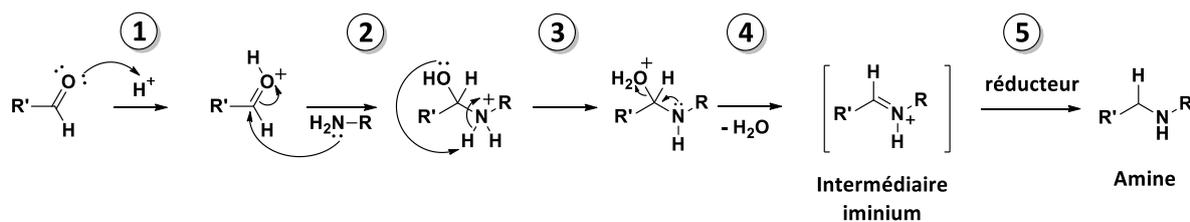


Figure 70 - Mécanisme de la réaction d'amination réductrice d'un aldéhyde<sup>22</sup>

Notre idée ici est donc de réaliser la réaction d'amination réductrice (AR) entre un aldéhyde et un carbamate, dans les mêmes conditions que la réaction CA. Pour cela, nous avons réalisé l'essai **AR-1**, basé sur la réaction modèle **IA-1** à laquelle nous avons rajouté un agent réducteur : le triacétoxyborohydrure de sodium (STAB) dont la structure chimique est présentée en **Figure 71**.

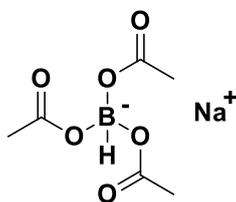


Figure 71 - Structure chimique du triacétoxyborohydrure de sodium (STAB)

Le but d'ajouter un réducteur tel que le STAB dans une réaction CA est ainsi de voir s'il est possible d'empêcher la formation du composé diuréthane géminé en réduisant l'intermédiaire iminium avant qu'il ne subisse l'attaque nucléophile du second carbamate. Ainsi, si nous arrivons à obtenir une amine (ou dans notre cas, un mono-uréthane) dans ces conditions, cela prouvera que la réaction CA passe par un intermédiaire iminium tel que notre mécanisme le propose. Ce réducteur étant classiquement utilisé dans la réaction d'amination réductrice utilisant des aldéhydes dans les mêmes conditions expérimentales, le risque de réactions secondaires indésirable est faible. Les quantités de réactifs employées dans chacun des essais sont rappelées dans le **Tableau 23**.

Tableau 23 - Essais avec et sans réducteur

Nom de l'essai	Carbamate d'éthyle	Benzaldéhyde	Catalyseur (TFA)	Solvant (anhydride acétique)	Réducteur (STAB)	Durée de réaction
<b>IA-1</b>	4,0017 g (45 mmol) (2 eq)	2,3719 g (22 mmol) (1 eq)	0,2681 g (2,2 mmol) (0,1 eq)	8 mL (3,8 eq)	-	1 h
<b>AR-1</b>	1,0223 g (11 mmol) (2 eq)	0,6090 g (5,7 mmol) (1 eq)	0,0682 g (0,6 mmol) (0,1 eq)	2 mL (3,8 eq)	1,2014 g (1,8 eq)	1 h

Dans l'essai **AR-1**, lorsque le STAB est ajouté, aucune précipitation n'est visible même après 1 h de réaction à température ambiante alors que l'essai **IA-1** précipitait en quelques minutes. Cela est une première preuve que la synthèse du composé diuréthane géminé est perturbée par la présence du réducteur, mais pour en être certains, le milieu réactionnel brut de l'essai **AR-1** après 1 h de réaction à température ambiante a été analysé par RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) et RMN 2D (COSY, HSQC et HMBC), mettant en évidence la présence de plusieurs espèces secondaires dans l'échantillon. Les spectres correspondant à ces analyses sont présentés respectivement en **Figure 72**, **Figure 73** ainsi qu'en **Annexe 2**.

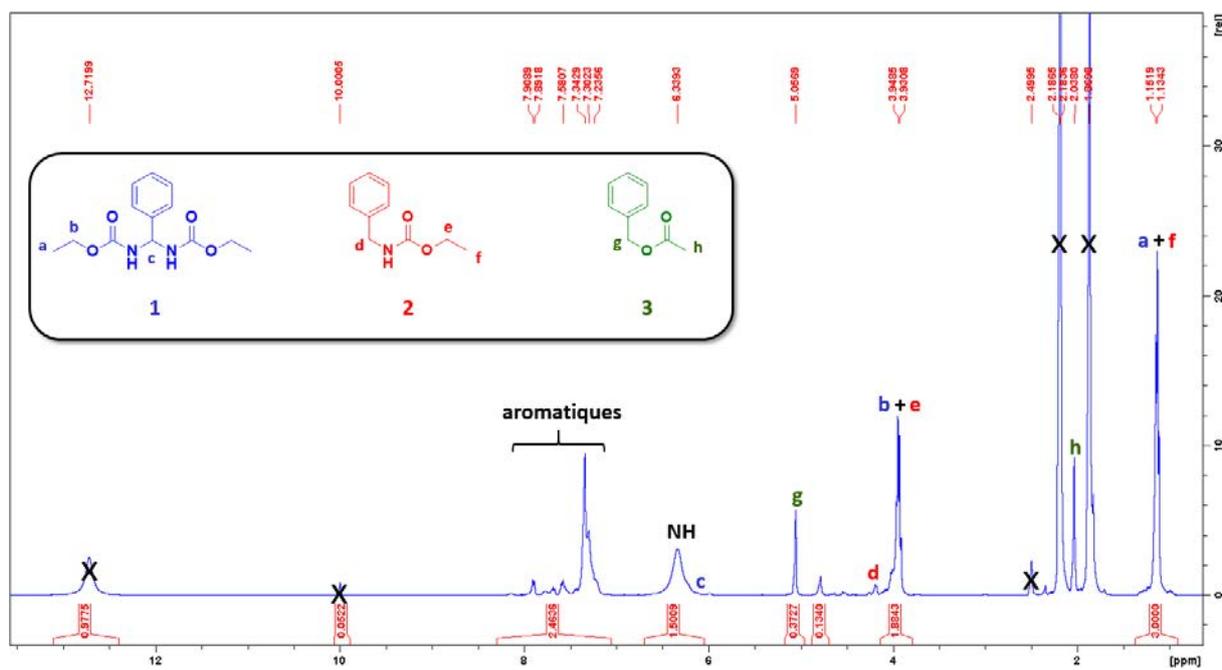


Figure 72 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 25°C) identifiant les espèces présentes dans l'échantillon AR-1 brut

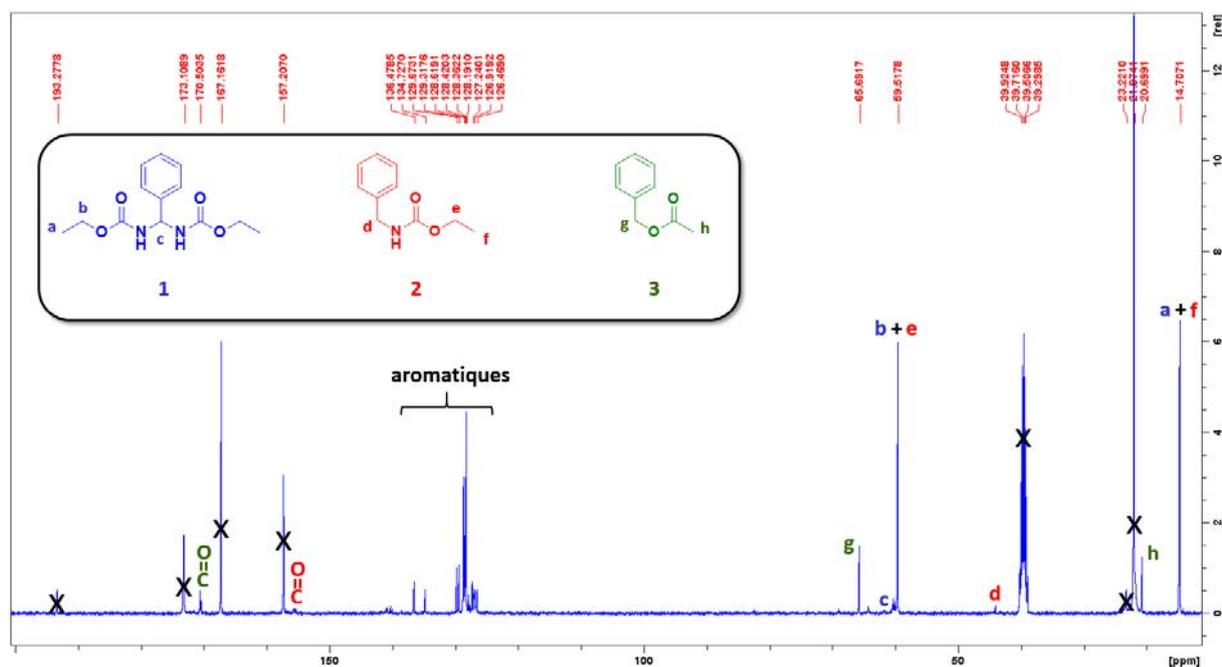


Figure 73 - Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 25°C) identifiant les espèces présentes dans l'échantillon AR-1 brut

Comme les analyses ont été réalisées sur un échantillon brut, plusieurs pics d'impuretés sont à écarter de notre analyse. C'est le cas notamment de l'anhydride acétique (RMN  $^1\text{H}$  : 2.2 ppm ( $\text{CH}_3$  singulet) ; RMN  $^{13}\text{C}$  : 22 ppm ( $\text{CH}_3$ ) et 167 ppm ( $\text{C=O}$ )) et de l'acide acétique issu de l'hydratation de ce dernier (RMN  $^1\text{H}$  : 1.9 ppm ( $\text{CH}_3$  singulet) et 12.7 ppm ( $\text{OH}$  singulet large) ; RMN  $^{13}\text{C}$  : 23 ppm ( $\text{CH}_3$ ) et 173 ppm ( $\text{C=O}$ )).

De plus, on observe les signaux de réactifs résiduels tels que le benzaldéhyde (RMN  $^1\text{H}$  : zone des aromatiques ( $\text{C}_6\text{H}_5$  massif), 10 ppm ( $\text{CHO}$  singulet) ; RMN  $^{13}\text{C}$  : zone des aromatiques ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) et 167 ppm ( $\text{CHO}$ )) et le carbamate d'éthyle (RMN  $^1\text{H}$  : 1.1 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$  triplet), 3.9 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$  quadruplet) et 6.3 ppm ( $\text{NH}_2$  singulet large) ; RMN  $^{13}\text{C}$  : 15 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 59 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) et 157 ppm ( $\text{C=O}$ )).

Une fois ces signaux parasites écartés, nous avons pu constater que le produit avec une structure diuréthane géminée (structure **1**) était bien présent mais ses signaux caractéristiques sont réduits à l'état de simples traces. Cela montre une nouvelle fois que la réaction CA a bien été perturbée par la présence du réducteur, empêchant d'obtenir le produit de cette réaction.

Lorsque nous avons attribué les signaux sur ces spectres, nous nous sommes aperçus que l'espèce majoritaire n'était pas le mono-uréthane recherché (structure **2**), mais un produit secondaire issu d'une réaction entre le benzaldéhyde et l'acide acétique issu de l'anhydride acétique : l'acétate de benzyle (structure **3**). En effet, en présence d'un réducteur tel que le STAB, le benzaldéhyde peut subir directement la réduction pour former de l'alcool benzylique. Ce dernier, en présence d'un catalyseur acide tel que nos conditions opératoires le proposent, peut réagir avec l'acide acétique issu de l'anhydride acétique pour former l'acétate de benzyle (Figure 74).

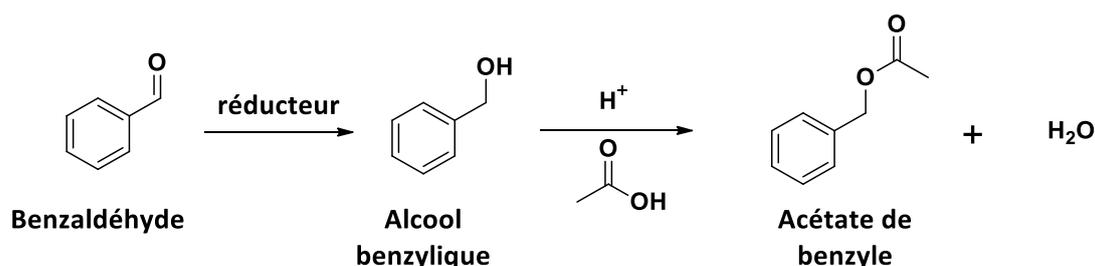


Figure 74 - Réaction secondaire possible entre le benzaldéhyde et l'acide acétique en présence d'un réducteur

Néanmoins, et malgré tous ces signaux parasites, ces analyses montrent également les signaux caractéristiques de la structure **2** recherchée dans cet essai. Ces signaux, bien que relativement faibles, montrent bien qu'une réaction d'amination réductrice a effectivement eu lieu dans les conditions de la réaction CA. Ces résultats sont donc en faveur d'un passage par un intermédiaire de type iminium au cours de la réaction CA, tel que proposé dans notre mécanisme.

L'établissement d'un mécanisme réactionnel est une étape inhérente à la compréhension d'une réaction chimique. Notre cas ne fait pas exception et nous avons ainsi pu proposer un mécanisme réactionnel en accord avec toutes les observations expérimentales que nous avons réalisées sur la réaction CA. En effet, chaque étape de notre mécanisme a pu être justifiée par nos expériences modèles.

En outre, si l'intermédiaire réactionnel proposé par notre mécanisme n'a pas pu être observé directement, nous sommes parvenus à montrer de manière indirecte le passage par cet intermédiaire, malgré la présence de structures secondaires gênant l'exploitation de nos analyses.

Néanmoins, même si nous avons maintenant de nombreux arguments confirmant la validité de notre mécanisme, il est encore difficile d'affirmer avec certitude la véracité de notre hypothèse. Cela pourrait faire l'objet d'une étude complémentaire permettant ainsi de valider ou non ce mécanisme et ainsi finaliser la compréhension de cette réaction encore trop peu connue. Par exemple, des techniques de RMN à froid nous permettraient de ralentir suffisamment la réaction pour observer une espèce avec une durée de vie aussi faible qu'un intermédiaire réactionnel.

---

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu découvrir la réaction carbamate aldéhyde (réaction CA) qui est au cœur de ce projet. Cette réaction, bien que connue depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle n'a été le sujet que de rares publications, aussi très peu d'informations étaient disponibles à son sujet.

Nous nous sommes par la suite intéressés à la synthèse d'un précurseur polycarbamate original, première étape vers l'obtention de nouveaux matériaux PU thermodurcissables par réaction CA. Si sa structure chimique présentait une originalité particulièrement intéressante pour l'obtention de tels matériaux, sa complexité le rend inadéquat pour une étude fondamentale de la réaction CA, étape nécessaire à la compréhension de celle-ci.

C'est donc grâce à une série de réactions modèles utilisant un monocarbamate simple (le carbamate d'éthyle) que nous avons étudié l'impact de différents paramètres sur cette réaction tels que la nature du substituant de l'aldéhyde et l'influence du catalyseur acide. En outre, nous nous sommes aperçus que l'anhydride acétique utilisé comme solvant jouait également le rôle particulièrement important de piègeur d'eau. Cependant, nous avons également noté plusieurs inconvénients à l'utilisation de l'anhydride acétique, que ce soit dans ses précautions d'utilisation ou à cause de la possibilité d'avoir des réactions secondaires indésirables dans certaines conditions. Ce dernier point sera particulièrement à surveiller dans la suite de ce projet, d'autant plus que l'utilisation d'un tel solvant est peu envisageable pour faire des matériaux.

Enfin, dans le but d'approfondir notre compréhension de la réaction CA, nous nous sommes attelés à établir un mécanisme réactionnel pour cette réaction chimique. Ceci n'avait jamais été fait à notre connaissance, aussi le mécanisme que nous avons proposé se devait d'être parfaitement justifié. Or, chaque étape du mécanisme proposé est tout à fait en accord avec toutes nos observations expérimentales. De plus, l'observation indirecte de l'intermédiaire iminium proposé par notre mécanisme apporte des arguments supplémentaires en faveur de cette théorie.

Si désormais nous avons une connaissance plus approfondie de la réaction CA grâce aux observations de ce chapitre, la suite de ce projet va s'intéresser à la mise en application de cette réaction pour la synthèse de nouveaux matériaux thermodurcissables. En effet, les réactions modèles nous ont déjà permis d'obtenir des structures diuréthane géminées particulièrement intéressantes et originales sur des molécules simples.

Notamment, nous avons pu étudier la faisabilité de cette réaction sur plusieurs dialdéhydes biosourcés tels que la vanilline, ou encore le 5-méthyl furfural, ce dernier étant particulièrement intéressant pour la transposition au diformylfurane (DFF) initialement visé par ce projet.

La suite de ce projet se focalisera donc sur la transposition de ces résultats à la synthèse de polymères, jusqu'à l'établissement de réseaux polyuréthane thermodurcissables sans isocyanate.

## Bibliographie :

- (1) Adams, P.; Baron, F. A. Esters of Carbamic Acid. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 567–602. <https://doi.org/10.1021/cr60237a002>.
- (2) Liebig, J.; Wohler, E. **1845**, *58*, 260.
- (3) Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Sustainable Routes to Polyurethane Precursors. *Green Chem.* **2013**, *15* (6), 1431–1455. <https://doi.org/10.1039/C3GC40440D>.
- (4) Modarresi-Alam, A. R.; Rostamizadeh, M.; Najafi, P. Solvent-Free Preparation of Primary Carbamates. *Turk. J. Chem.* **2006**, *30* (3), 269–276.
- (5) Modarresi-Alam, A. R.; Khamooshi, F.; Nasrollahzadeh, M.; Amirazizi, H. A. Silica Supported Perchloric Acid (HClO<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub>): An Efficient Reagent for the Preparation of Primary Carbamates under Solvent-Free Conditions. *Tetrahedron* **2007**, *63* (36), 8723–8726. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.06.048>.
- (6) Sardarian, A. R.; Inaloo, I. D. 4-Dodecylbenzenesulfonic Acid (DBSA) Promoted Solvent-Free Diversity-Oriented Synthesis of Primary Carbamates, S-Thiocarbamates and Ureas. *RSC Adv.* **2015**, *5* (93), 76626–76641. <https://doi.org/10.1039/C5RA14528G>.
- (7) Kim, M. G. Renewable Polyol-Based Polycarbamates and Polycarbamate–Formaldehyde Thermosetting Resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122* (4), 2209–2220. <https://doi.org/10.1002/app.34310>.
- (8) Peña-López, M.; Neumann, H.; Beller, M. Iron-Catalyzed Reaction of Urea with Alcohols and Amines: A Safe Alternative for the Synthesis of Primary Carbamates. *ChemSusChem* **2016**, *9* (16), 2233–2238. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600587>.
- (9) Argyropoulos, J. N.; Bhattacharjee, D.; Foley, P.; Spilman, G. E.; Zhang, H. Ambient Temperature Curable Isocyanate-Free Compositions for Preparing Crosslinked Polyurethanes. US20110313091 A1, December 22, 2011.
- (10) Greyson, E.; Argyropoulos, J. N.; Foley, P.; Swartz, A.; Kamber, N. E.; Slone, C.; Sekharan, M. N. Crosslinkable Composition and Method of Producing the Same. US20130172472 A1, July 4, 2013.
- (11) Popa, P. J.; Schaefer, B. W.; Argyropoulos, J. N.; Wohltmann, K. E.; Hofmann, S.; Haile, D.; Foley, P.; Li, Y. Cross-Linkable Coating Composition and Method of Producing the Same. US20140369850 A1, December 18, 2014.
- (12) Spilman, G. E.; LU, C.; Beigzadeh, D.; He, Y.; Popa, P. J.; Argyropoulos, J. N. A Method for Producing Polycarbamate, a Polycarbamate Produced Thereby and a Coating Containing the Polycarbamate. WO2015042228 A1, March 26, 2015.
- (13) Anderson, J. R.; Spilman, G. E.; Popa, P. J.; Argyropoulos, J. N. Crosslinkable Composition, a Method of Making the Same and a Crosslinked Composition Produced Therefrom. US20150166828 A1, June 18, 2015.
- (14) Roth, D. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1870**, *152*, 72.
- (15) Bischoff, C. Ueber Die Verbindungen Der Urethane Mit Den Aldehyden. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, *7* (2), 1078–1084. <https://doi.org/10.1002/cber.18740070240>.
- (16) MARTELL, A. E.; HERBST, R. M. CONDENSATION OF AMIDES WITH CARBONYL COMPOUNDS: BENZYL CARBAMATE WITH ALDEHYDES AND Alpha KETO ACIDS1. *J. Org. Chem.* **1941**, *06* (6), 878–887. <https://doi.org/10.1021/jo01206a013>.
- (17) O’Neil, M. J.; Knovel (Firm). The Merck Index : An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 1996.
- (18) Dmitriev, M. E.; Ragulin, V. V. New Opinions on the Amidoalkylation of Hydrophosphorylic Compounds. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51* (19), 2613–2616. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.03.020>.
- (19) Gandini, A.; Belgacem, M. N. Furans in Polymer Chemistry. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22* (6), 1203–1379. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00004-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00004-X).

- (20) Belmokaddem, F.-Z.; Dagonneau, J.; Lhomme, J.; Blanc, R.; Garduno-Alva, A.; Maliverney, C.; Baceiredo, A.; Maerten, E.; Fleury, E.; Méchin, F. Novel Nucleophilic/Basic and Acidic Organocatalysts for Reaction between Poorly Reactive Diisocyanate and Diols. *Des. Monomers Polym.* **2016**, *19* (4), 347–360. <https://doi.org/10.1080/15685551.2016.1152545>.
- (21) Williams, D. H.; Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 6th edition.; McGraw-Hill Education: London, 2007.
- (22) Abdel-Magid, A. F.; Carson, K. G.; Harris, B. D.; Maryanoff, C. A.; Shah, R. D. Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Sodium Triacetoxyborohydride. Studies on Direct and Indirect Reductive Amination Procedures1. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (11), 3849–3862. <https://doi.org/10.1021/jo960057x>.



# Chapitre 3 - Polymérisation linéaire et tridimensionnelle : vers de nouveaux PU thermodurcissables

---

## Table des matières

Liste des figures.....	132
Liste des tableaux.....	134
Introduction.....	135
1. La réaction carbamate / aldéhyde dans les brevets DOW Chemicals.....	137
1.1. Les revendications.....	137
1.2. Cadre de notre projet.....	140
2. Polymérisation linéaire.....	143
2.1. Matériel et méthodes.....	143
2.1.1. Produits utilisés.....	143
2.1.2. Protocoles expérimentaux.....	145
2.1.3. Méthodes d'analyse.....	147
2.2. Résultats et discussion.....	150
2.2.1. Premiers essais et premières problématiques.....	151
2.2.2. Calcul de DP par RMN <sup>13</sup> C quantitative.....	155
2.2.3. Etude par spectrométrie de masse MALDI-TOF.....	157
2.2.4. Remplacement de l'anhydride acétique.....	160
2.2.5. Stabilité en température.....	168

3. Formation d'un réseau PU sans isocyanate ni phosgène .....	172
3.1. Matériel et méthodes .....	172
3.1.1. Produits utilisés .....	173
3.1.2. Protocoles de synthèse classique.....	174
3.1.3. Méthode d'analyse : taux d'insoluble .....	175
3.2. Résultats et discussion.....	176
3.2.1. Influence du rapport entre fonction aldéhyde et carbamate.....	177
3.2.2. Influence du catalyseur acide.....	179
3.2.3. Influence de la température .....	182
3.2.4. Influence de l'atmosphère .....	183
Conclusion .....	187
Bibliographie : .....	188

## Liste des figures

Figure 75 - Schéma de la réaction Carbamate / Aldéhyde.....	135
Figure 76 - Formation d'un réseau PU issu de la réaction entre un polycarbamate et un dialdéhyde telle que décrite dans les brevets de DOW Chemicals <sup>2-6</sup> .....	136
Figure 77 - Synthèse d'un carbamate primaire par transcarbamatisation <sup>2-6</sup> .....	137
Figure 78 - Temps de vie en pot de la formulation (en heures) pour différents agents inhibiteurs <sup>2</sup> .....	139
Figure 79 - Graphique montrant les propriétés de deux revêtements PU synthétisés par réaction CA en fonction du polycarbamate utilisé <sup>2</sup> .....	139
Figure 80 - Structure chimique du diformylfurane (DFF).....	140
Figure 81 - Structure chimique de différents monoaldéhydes utilisés dans notre projet.....	141
Figure 82 - Synthèse d'un PU linéaire par polycondensation entre un dicarbamate et un monoaldéhyde .....	143
Figure 83 - Synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène à partir de l'éthylène glycol et du carbamate de méthyle .....	146
Figure 84 - Schéma du montage de la synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène .....	146
Figure 85 - Structure chimique du polymère obtenu par polycondensation CA mettant en évidence les différences de déplacement chimique des carbonyles.....	148
Figure 86 - Spectre RMN <sup>1</sup> H du produit DC-1 après lavage (DMSO- <i>d</i> 6, 25°C) .....	150
Figure 87 - Structure chimique des produits PL-1 et PL-2.....	152
Figure 88 - Spectre RMN <sup>1</sup> H du produit PL-1 après lavage (DMSO- <i>d</i> 6, 25°C) .....	152
Figure 89 – Superposition des spectres RMN <sup>1</sup> H des produits PL-1 et PL-2 après lavage (DMSO- <i>d</i> 6, 25°C) .....	153
Figure 90 - Thermogramme DSC du composé PL-2 (10°C/min).....	154
Figure 91 - a/ Spectre RMN <sup>13</sup> C quantitative du produit PL-2 (DMSO- <i>d</i> 6, 25°C) .....	155
Figure 92 - Détail de la structure chimique de PL-2 après ionisation par un cation sodium pour analyse MALDI-TOF .....	157
Figure 93 - a/ Spectre de masse MALDI (mode négatif) de l'échantillon PL-2 montrant les pics correspondant aux différentes valeurs de DP.....	158
Figure 94 - Schéma réactionnel montrant l'origine de la formation de la fonction alcool du composé SS-1 .....	159
Figure 95 - i) Formation de l'extrémité acétylcarbamate (SS-3) à partir de PL-2 par réaction avec l'acide acétique .....	160
Figure 96 - Photo du produit PL-3 après lavage.....	163
Figure 97 - Superposition des spectres RMN <sup>1</sup> H (DMSO- <i>d</i> 6, 25°C) des composés PL-2 et de la fraction soluble de PL-3 et mise en évidence de la zone des déplacements chimiques < 2,5ppm .....	164
Figure 98 - Thermogramme DSC du composé PL-3 (10°C/min).....	165

Figure 99 - Photo de PL-4 en sortie d'étuve après 24h à 100°C.....	166
Figure 100 - Photo de PL-5 en sortie d'étuve après 24h à 100°C.....	167
Figure 101 - Photo de PL-6 en sortie d'étuve après 24h à 100°C.....	168
Figure 102 - Thermogramme de DC-1 présentant la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température (en rouge) ainsi que la dérivée de cette perte de masse (en gris) .....	169
Figure 103 - Thermogrammes de DC-1 à différentes isothermes sous balayage d'air mettant en évidence les pertes de masse après 250 minutes.....	170
Figure 104 - Schéma de la réaction entre un tricarbamate et un monoaldéhyde pour former un réseau polyuréthane .....	172
Figure 105 - Synthèse du tricarbamate à partir du triméthylolpropane et du carbamate de méthyle.....	174
Figure 106 - Spectre RMN 1H du produit TC-1 après lavage (DMSO-d6, 25°C).....	177
Figure 107 - Thermogrammes du 1,2-dicarbamate d'éthylène (DC-1) à 120°C sous balayage d'air et d'azote, mettant en évidence les pertes de masse après 250 minutes .....	183
Figure 108 - Photo du matériau R-11 .....	185
Figure 109 - Thermogramme DSC du composé R-6 (10°C/min) .....	185
Figure 110 - Thermogramme DSC du composé R-11 (10°C/min) .....	186

## Liste des tableaux

Tableau 24 - Résumé des types de produits obtenus pour la réaction CA selon la fonctionnalité des réactifs utilisés .....	136
Tableau 25 - Mise en parallèle des cadres de notre projet et des brevets de DOW Chemicals <sup>2-6</sup> .....	141
Tableau 26 - Liste des réactifs utilisés .....	144
Tableau 27 - Paramètres utilisés pour l'analyse RMN <sup>13</sup> C quantitative des produits de la polycondensation CA.....	147
Tableau 28 - Paramètres de synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène DC-1 .....	150
Tableau 29 - Essais de polymérisation linéaire (PL) entre le dicarbamate d'éthylène et le benzaldéhyde dans l'anhydride acétique à différentes températures.....	151
Tableau 30 - Liste des différents agents hygroscopiques testés pour la polycondensation CA dans le DMSO .....	161
Tableau 31 - Essai de polymérisation linéaire PL-3 réalisé dans le DMSO sans agent hygroscopique .....	163
Tableau 32 - Essais de polymérisation linéaire réalisés en masse .....	166
Tableau 33 - Liste des réactifs utilisés .....	173
Tableau 34 - Paramètres de synthèse du tricarbamate TC-1.....	176
Tableau 35 - Récapitulatif des rapports d'équivalence molaire, de fonctions et de fonctionnalité pour 1 mole de tricarbamate et 1 mole d'aldéhyde dans la réaction CA .....	178
Tableau 36 - Comparaison des essais en équivalence molaire et en équivalence de fonctionnalité .....	178
Tableau 37 - Essais pour l'étude de la nature du catalyseur acide employé .....	180
Tableau 38 - Essais pour l'étude de l'influence de la proportion employée du catalyseur acide EPA.....	181
Tableau 39 - Essais pour l'étude de l'influence de la température de l'étape de cuisson.....	182
Tableau 40 - Essais pour l'étude de l'influence de l'atmosphère de l'étape de cuisson à différentes températures .....	184

## Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons exploré une méthode alternative et originale pour obtenir des composés avec des fonctions uréthane sans isocyanate ni phosgène : la réaction carbamate / aldéhyde (réaction CA) (*Figure 75*).

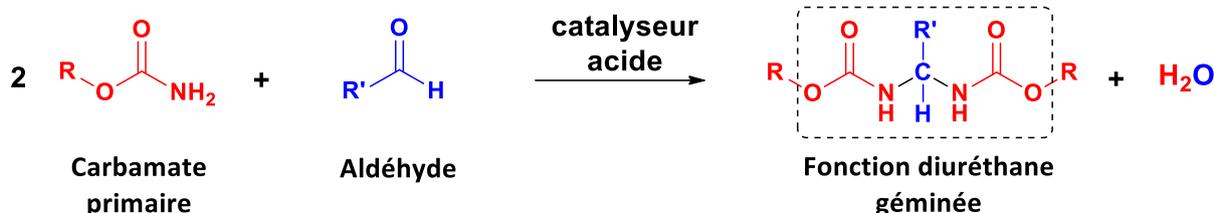


Figure 75 - Schéma de la réaction Carbamate / Aldéhyde

Nous avons ainsi vu que cette réaction possédait de nombreux avantages tels que la possibilité de s'opérer à température ambiante, ou encore le fait qu'elle ne libère que de l'eau comme produit secondaire. Cependant, nous n'avons vu pour l'instant que des exemples pour des molécules monofonctionnelles. Or, l'un des intérêts principaux de cette réaction est sa capacité à former une fonction diuréthane géminée à partir de deux fonctions carbamate et d'une seule fonction aldéhyde. Pour comprendre pourquoi cela est particulièrement intéressant dans une optique de polymérisation, nous devons nous intéresser à la **fonctionnalité** de nos réactifs.

En effet, chaque réactif peut comporter une ou plusieurs **fonctions chimiques** capables de participer à la réaction, et chacune de ces fonctions chimiques contient un ou plusieurs **sites réactifs** susceptibles de former une liaison chimique avec un autre réactif. La **fonctionnalité** d'une molécule est alors égale à son *nombre total de sites réactifs*.<sup>1</sup>

Dans notre réaction CA, chaque fonction carbamate va réagir une seule fois et donc avoir une fonctionnalité de 1 ( $f = 1$ ), mais la fonction aldéhyde quant à elle va réagir deux fois, ce qui lui confère une fonctionnalité de 2 ( $g = 2$ ). Or, pour obtenir un polymère linéaire, il faut que chaque réactif possède une fonctionnalité totale de 2, et si la fonctionnalité moyenne du système total est supérieure à 2, on a alors formation d'un réseau polymère tridimensionnel. Ces informations sont résumées dans le *Tableau 24* ci-après.

Tableau 24 - Résumé des types de produits obtenus pour la réaction CA selon la fonctionnalité des réactifs utilisés

Réactif carbamate		+	Réactif aldéhyde		=	Produit
Monocarbamate	$f = 1$		Monoaldéhyde	$g = 2$		Molécule simple diuréthane géminée
Dicarbamate	$f = 2$		Monoaldéhyde	$g = 2$		Polyuréthane linéaire
Polycarbamate	$f > 2$		Monoaldéhyde	$g = 2$		Réseau polyuréthane tridimensionnel
Dicarbamate	$f = 2$		Polyaldéhyde	$g > 2$		
Polycarbamate	$f > 2$		Polyaldéhyde	$g > 2$		

Il est donc clair d'après ce tableau que la réaction CA peut tout à fait être utilisée comme réaction de polymérisation pour la synthèse de nouveaux matériaux PU, que ce soit par polymérisation linéaire ou par synthèse d'un réseau polymère, en fonction de la fonctionnalité des monomères utilisés.

Ce chapitre va ainsi s'attacher à l'étude de la polymérisation par réaction CA, linéaire dans un premier temps, afin de mettre en évidence les paramètres clés et les différences avec les réactions modèles du chapitre précédent pouvant ainsi entraîner des défis supplémentaires.

Par la suite, nous pourrons mettre en pratique tout ce que nous aurons appris pour la mise en œuvre du procédé de synthèse d'un réseau PU tridimensionnel sans isocyanate ni phosgène par réaction CA, dans le but de déterminer les réactifs et conditions opératoires optimales.

Cependant, nous ne sommes pas les seuls à nous être intéressés à la réaction CA comme procédé de synthèse de matériaux PU innovants. En effet, il s'agit également de l'objet de revendication d'une série de brevets rédigés par la société DOW Chemicals, décrivant la méthode de préparation d'un revêtement PU fortement réticulé sans isocyanate ni phosgène à partir d'un polycarbamate et d'un dialdéhyde, que nous allons détailler dans la première partie de ce chapitre (*Figure 76*).<sup>2-6</sup>

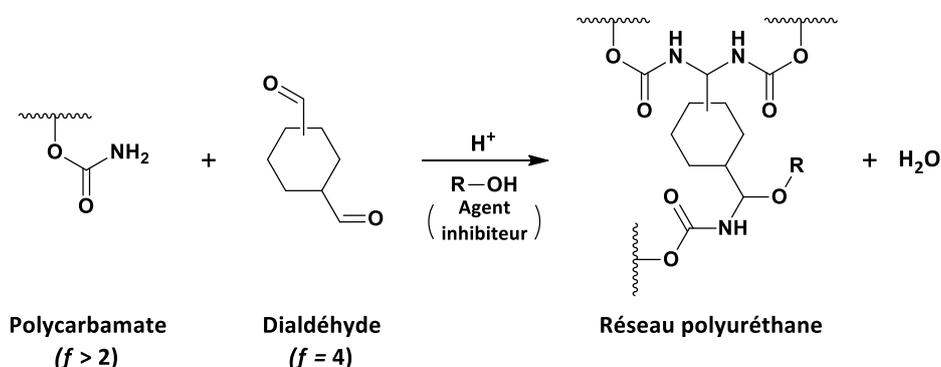


Figure 76 - Formation d'un réseau PU issu de la réaction entre un polycarbamate et un dialdéhyde telle que décrite dans les brevets de DOW Chemicals<sup>2-6</sup>

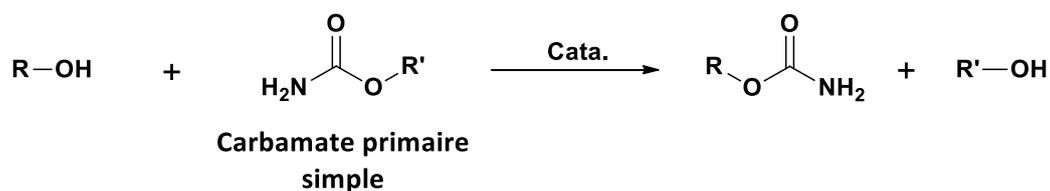
## 1. La réaction carbamate / aldéhyde dans les brevets DOW Chemicals

### 1.1. Les revendications

Cette méthode de synthèse possède de nombreux avantages mis en avant dans les brevets DOW Chemicals. Tout d'abord, comme expliqué dans le chapitre précédent, cette réaction ne libère aucun composé organique volatil toxique car seule de l'eau est libérée en tant que produit secondaire, eau qui est ensuite éliminée par simple séchage. Un autre avantage significatif de cette réaction est qu'elle est opérable à des températures relativement faibles. En effet, les brevets DOW Chemicals rapportent la formation d'un réseau polyuréthane (PU) fortement réticulé selon cette réaction à des températures entre 0°C et 80°C. La réaction est donc possible à température ambiante, mais la durée pour avoir la réticulation totale est alors de 7 jours, ce qui peut limiter ses applications dans ces conditions. Une température de réaction plus élevée permet de réduire fortement cette durée, passant ainsi de 7 jours à 30 min en passant de 25°C à 60°C.<sup>2</sup>

#### *Polycarbamates utilisés*

Les brevets revendiquent en outre que de nombreux polycarbamates peuvent être utilisés. Cependant, ceux mis en œuvre dans ces brevets sont plus généralement obtenus à partir d'oligomères souples polyols acryliques ou de polyols polyesters. Ainsi, il est important de noter que seuls des polyols issus de ressources non renouvelables sont utilisés dans le cadre de ces brevets. Les polycarbamates sont ensuite obtenus directement à partir de ces polyols grâce à une réaction de transcarbamation telle que celle décrite dans la partie 1.1.2 du chapitre précédent de ce manuscrit (*Figure 77*).



**Figure 77 - Synthèse d'un carbamate primaire par transcarbamation<sup>2-6</sup>**

#### *Polyaldéhydes utilisés*

Les polyaldéhydes, et plus spécifiquement les dialdéhydes, utilisés par ce procédé peuvent quant à eux être à chaîne linéaire (ramifiés ou non) ou cycliques (aromatiques ou non), mais ces brevets privilégient l'utilisation du 1,3-cyclohexanedicarboxaldéhyde ou du 1,4-cyclohexanedicarboxaldéhyde (ou d'un mélange des deux), tel que présenté dans la *Figure 76*. Encore une fois, seuls des composés pétrosourcés sont dans le cadre des revendications de ces brevets.

### *Catalyseurs utilisés*

Comme développé dans le chapitre précédent, la réaction CA nécessite un catalyseur acide pour s'amorcer. Selon les brevets DOW Chemicals, ce catalyseur peut être choisi parmi des composés appartenant aux groupes des acides de Lewis, ou plus préférentiellement au groupe des acides de Brønsted. Les acides de Brønsted utilisés peuvent être organiques (acide carboxylique, phosphonique ou sulfonique par exemple) ou inorganiques (acide phosphorique ou sulfurique par exemple) et ont préférentiellement un  $pK_a$  inférieur ou égal à 6. De plus, le catalyseur peut être supporté ou non. Ainsi, certaines résines échangeuses d'ions sont citées comme pouvant être utilisées en tant que catalyseur acide supporté pour cette réaction.<sup>2-6</sup>

### *Solvants possibles*

Le procédé revendiqué dans ces brevets permet d'obtenir un réseau PU qui sera ensuite utilisé dans une application de revêtement. Aussi, sa formulation peut comporter de nombreux autres ingrédients, dont notamment un solvant, entre 0 et 90% en masse total de formulation (wt%). Ce solvant peut être utile pour réduire la viscosité du mélange avant et pendant la réaction afin de faciliter son application sur un substrat, ainsi que pour garder l'ensemble des composants de la formulation du mélange dans une seule et même phase. Des solvants organiques tels que l'éthanol, l'éthylène glycol, la butan-2-one, le xylène ou encore l'acétate de n-butyle peuvent être utilisés dans cette formulation. Certains de ces brevets de DOW Chemicals présentent également la possibilité d'utiliser de l'eau comme solvant dans leur formulation de ce revêtement, dans le but notamment de former une émulsion.<sup>3,4</sup>

### *Rôle de l'agent inhibiteur*

D'autres éléments peuvent se rajouter à la formulation de ce revêtement PU. Tout d'abord un agent inhibiteur comme indiqué dans la [Figure 76](#) peut être utilisé afin d'augmenter le temps de vie en pot de la formulation.<sup>2</sup> Cet agent inhibiteur va en effet ralentir la formation d'un gel en protégeant l'aldéhyde sous forme d'un hémiacétal, comme indiqué dans la [Figure 76](#), empêchant ainsi la formation d'un nœud de réticulation.<sup>2,6</sup> L'agent inhibiteur doit être suffisamment volatil pour être aisément éliminé par séchage lors de l'application du revêtement. Des alcools primaires courts ainsi que l'eau peuvent ainsi parfaitement jouer ce rôle, et notamment l'éthanol permettant de maintenir la formulation stable pendant 300h en pot, comme le montre la [Figure 78](#).

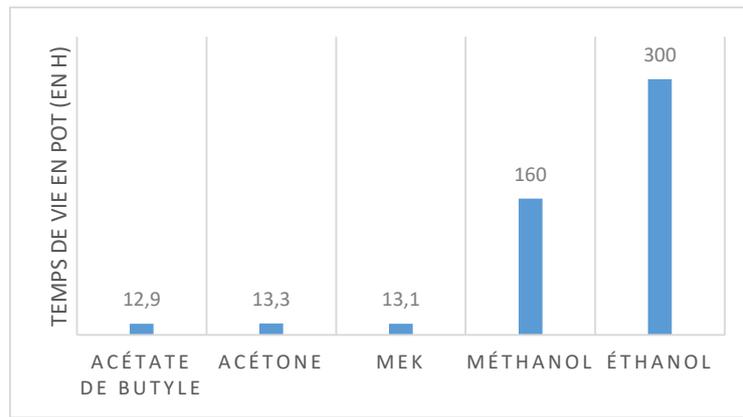


Figure 78 - Temps de vie en pot de la formulation (en heures) pour différents agents inhibiteurs<sup>2</sup>

*Additifs supplémentaires et propriétés des matériaux obtenus*

D'autres additifs tels que des pigments, des charges (silice ou argile par exemple) ou encore des stabilisants UV, des agents dispersants ou de rhéologie peuvent également être rajoutés à la formulation pour obtenir les propriétés désirées pour le revêtement final. Celui-ci peut être appliqué sur un substrat de nature variée (bois, métal, céramique, composite...) avec une très bonne adhésion, une épaisseur contrôlée et présentant en outre une excellente résistance aux solvants dont la butan-2-one (aussi appelée MEK) notamment, à l'eau, aux attaques acides, ainsi qu'aux rayures et aux chocs.<sup>2</sup>

Ces propriétés des matériaux sont particulièrement recherchées dans des domaines de haute performance tels que les revêtements pour l'automobile par exemple, offrant à ce type de réseau un intérêt industriel important. En outre, on peut noter qu'elles sont particulièrement dépendantes du polycarbamate utilisé dans la formulation, comme le montre la **Figure 79**.

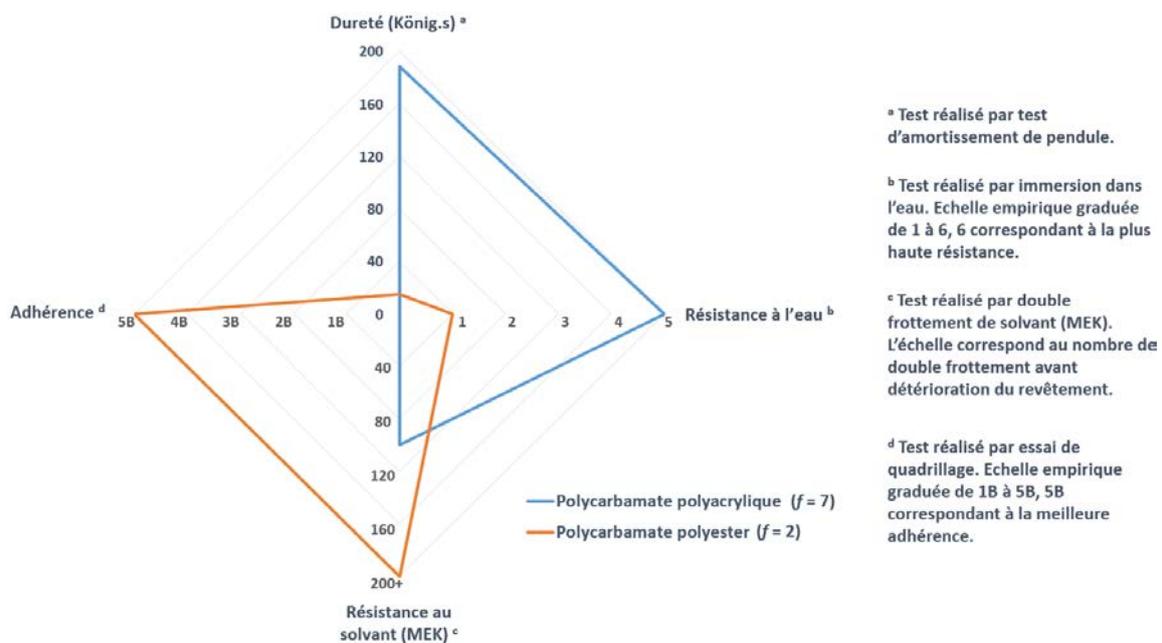


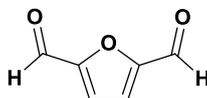
Figure 79 - Graphique montrant les propriétés de deux revêtements PU synthétisés par réaction CA en fonction du polycarbamate utilisé<sup>2</sup>

## 1.2. Cadre de notre projet

Cette série de brevets présentée précédemment offre ainsi une alternative particulièrement intéressante aux réseaux PU classiques. Néanmoins, il est dans notre intérêt de sortir du cadre de ces brevets, ce qui est totalement possible dans la mesure où leurs revendications sont tout de même limitées, notamment au niveau des monomères utilisés.

En effet, les polycarbamates utilisés dans le cadre de ces brevets sont généralement aliphatiques, mais surtout toujours issus de ressources non renouvelables. Aucune alternative biosourcée n'est en effet citée dans les revendications, ce qui ouvre un premier champ de possibilité pour nous différencier. De même, si plusieurs polyaldéhydes sont cités dans les brevets, seuls les 1,3-cyclohexanedicarboxaldéhyde et 1,4-cyclohexanedicarboxaldéhyde sont réellement utilisés. Or ces dialdéhydes, tout comme le reste des polyaldéhydes cités dans les brevets, sont eux aussi issus de ressources pétrolières. En outre, ces dialdéhydes sont particulièrement onéreux, ce qui peut être un frein à des applications industrielles à grande échelle.

La première stratégie que nous avons envisagée est l'utilisation de composés alternatifs issus de ressources biosourcées pour nos réactifs. Notamment, pour remplacer les dialdéhydes utilisés dans les brevets DOW Chemicals, nous avons dans l'idée d'utiliser le furan-2,5-dicarboxaldéhyde, aussi appelé diformylfuran (DFF), dont la structure est présentée en **Figure 80**.



**Figure 80 - Structure chimique du diformylfuran (DFF)**

Cependant, ce composé étant difficile à obtenir commercialement, nos essais ont dû se limiter aux réactions modèles avec l'aldéhyde le plus proche que nous ayons trouvé, le 5-méthyl furfural vu précédemment. De plus, très récemment, l'équipe de Silbert *et al.* a utilisé le DFF pour obtenir un revêtement PU sans isocyanate ni phosgène par réaction CA avec un polycarbamate issu d'un polyol dérivé d'huile de soja époxydée et de saccharose.<sup>7</sup> Cette équipe a ainsi obtenu différents revêtements PU comportant des parts importantes de composés biosourcés dans les réactifs utilisés. Ces revêtements ont été obtenus après une étape de cuisson à température ambiante de 180 jours, ce qui peut être accéléré à 2 h lorsque l'étape de cuisson est opérée à 120°C. Les auteurs ont en outre comparé les réseaux PU obtenus à partir du DFF avec des réseaux similaires obtenus à partir de 1,4-cyclohexanedicarboxaldéhyde. A chaque fois, les PU synthétisés avec le DFF montraient des densités de réticulation et des taux d'insoluble plus élevés, ainsi que des meilleures résistances aux solvants et à l'abrasion. Néanmoins, l'utilisation du DFF entraînait également une coloration brune non désirée du revêtement, surtout si celui-ci était obtenu à chaud (120°C).

Cette publication est donc un exemple très encourageant sur le fait que cette voie de synthèse par réaction CA permet l'utilisation de composés biosourcés dans la synthèse de matériaux PU sans isocyanate ni phosphogène.

Nous avons donc dû réviser notre stratégie en cours de projet afin de trouver un autre moyen de nous différencier des publications déjà existantes. C'est ainsi que nous nous sommes aperçus que seule l'utilisation de polyaldéhydes dans la formulation est comprise dans le cadre des brevets. Or, il est tout à fait possible d'obtenir un matériau PU avec un monoaldéhyde, dont la fonctionnalité de 2 permet la polymérisation réticulante.

C'est finalement dans ce cadre que nous avons décidé de placer la stratégie de notre projet comme le montre le **Tableau 25** ci-dessous.

Tableau 25 - Mise en parallèle des cadres de notre projet et des brevets de DOW Chemicals<sup>2-6</sup>

	Réactif carbamate		+	Réactif aldéhyde		=	Produit
<b>Cadre de notre projet</b>	Polycarbamate	$f > 2$		Monoaldéhyde	$g = 2$		Réseau polyuréthane tridimensionnel
<b>Cadre des brevets DOW Chemicals<sup>2-6</sup></b>	Dicarbamate	$f = 2$		Polyaldéhyde	$g \geq 4$		
	Polycarbamate	$f > 2$		Polyaldéhyde	$g \geq 4$		

Le choix d'un monoaldéhyde dans notre formulation présente de nombreux avantages supplémentaires. Tout d'abord, la plupart des polyaldéhydes commerciaux présentent une toxicité aigüe alors que, à l'inverse, de nombreux monoaldéhydes présentent un danger bien moindre pour les opérateurs. C'est le cas notamment du benzaldéhyde, du 5-méthyl furfural et de la vaniline (**Figure 81**). Ces deux derniers sont d'ailleurs totalement sans danger pour l'homme, car souvent utilisés dans l'industrie alimentaire, et présentent en outre l'avantage d'être biosourcés.

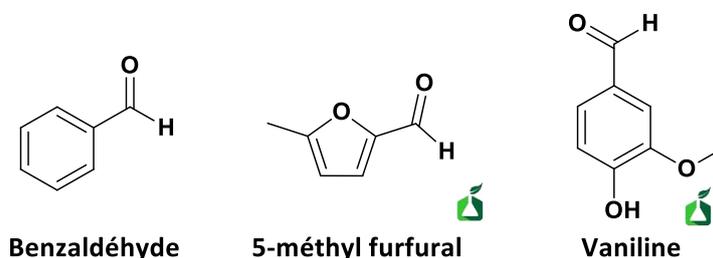


Figure 81 - Structure chimique de différents monoaldéhydes utilisés dans notre projet

 Ce symbole signifie que les aldéhydes en question sont d'origine biosourcés.

La réaction CA propose ainsi une alternative intéressante pour la synthèse de matériaux PU sans isocyanate ni phosgène, comme le montre la série de brevets DOW Chemicals exploitant déjà ce procédé. Ce dernier permet ainsi d'obtenir des revêtements PU de manière aisée, beaucoup moins dangereuse, et présentant en outre des propriétés physicochimiques ajustables en fonction du polycarbamate utilisé.

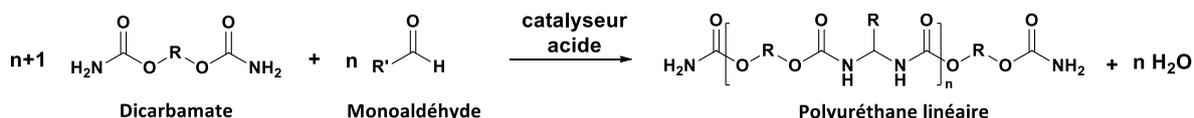
Cependant, les revendications protégées par ces brevets ne sont en aucun cas exhaustives, et ne prennent pas en compte le potentiel total de la réaction CA. En effet, si DOW Chemicals s'est limité à l'utilisation de polyaldéhydes pétrosourcés pour la synthèse de leurs revêtements PU, nous allons voir dans la suite de ce chapitre qu'un monoaldéhyde, biosourcé qui plus est, est tout à fait suffisant pour l'obtention d'un réseau PU tridimensionnel.

Dans un premier temps cependant, il est important de valider les observations expérimentales réalisées sur les réactions modèles dans le chapitre précédent en les confrontant à un système multifonctionnel. C'est pourquoi la partie suivante de ce chapitre s'intéressera à l'étude de la polymérisation linéaire entre un dicarbamate ( $f = 2$ ) et un monoaldéhyde ( $g = 2$ ) par réaction CA.

---

## 2. Polymérisation linéaire

La polymérisation linéaire par réaction de polycondensation entre un dicarbamate ( $f = 2$ ) et un monoaldéhyde ( $g = 2$ ) n'a, à notre connaissance, encore jamais été décrite dans la littérature académique (**Figure 82**).



**Figure 82 - Synthèse d'un PU linéaire par polycondensation entre un dicarbamate et un monoaldéhyde**

Cependant, grâce aux réactions modèles présentées dans le **chapitre 2** de ce manuscrit, nous sommes en mesure de savoir quels paramètres auront le plus grand impact sur les conditions expérimentales. Cela nous permettra de mettre en place un procédé que nous adapterons à un système de fonctionnalité supérieure afin d'obtenir un réseau tridimensionnel.

### 2.1. Matériel et méthodes

Afin d'étudier au mieux la polycondensation linéaire par réaction CA, nous avons choisi d'utiliser un dicarbamate simple synthétisé à partir de l'éthylène glycol, le 1,2-dicarbamate d'éthylène. En effet, nous avons déjà réalisé la synthèse d'un dicarbamate plus tôt dans ce projet (Cf. **Chapitre 2, partie 2**), mais la complexité de la structure de ce dernier le rend inadéquat pour une étude modèle telle que nous le faisons ici. Le protocole de synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène ainsi que celui du procédé de polycondensation sont décrits par la suite.

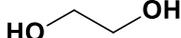
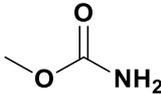
Le polymère ainsi obtenu a été analysé par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ainsi que par spectrométrie de masse de type MALDI-TOF (en anglais *Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time of Flight*). Les tailles des polymères obtenus étaient trop faibles pour être analysées par des techniques de chromatographie d'exclusion stérique dans le DMSO avec les équipements du laboratoire.

#### 2.1.1. Produits utilisés

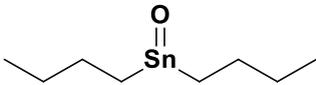
La liste des produits utilisés au cours des synthèses de tous nos essais est présentée dans le **Tableau 26**.

Tableau 26 - Liste des réactifs utilisés

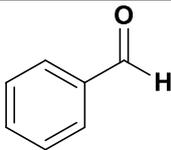
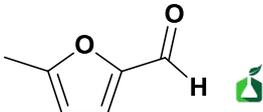
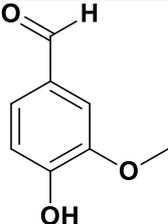
Synthèse du dicarbamate – réactifs

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Ethylène glycol		107-21-1	Sigma-Aldrich
Carbamate de méthyle		598-55-0	Sigma-Aldrich

Synthèse du dicarbamate – catalyseur

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Oxyde de dibutylétain (DBTO)		818-08-6	Sigma-Aldrich

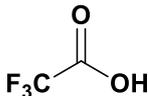
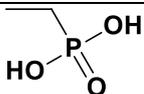
Aldéhydes

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Benzaldéhyde		100-52-7	Sigma-Aldrich
5-Méthyl Furfural		620-02-0	Sigma-Aldrich
Vanilline		121-33-5	Sigma-Aldrich

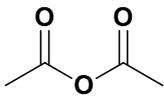
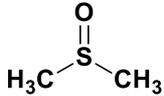
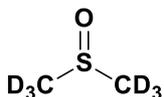


Ce symbole signifie que les aldéhydes en question sont d'origine biosourcée.

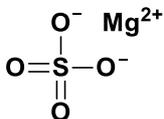
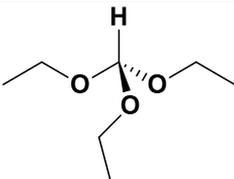
Catalyseurs acides

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Acide Trifluoroacétique (TFA)		76-05-1	Sigma-Aldrich
Acide Ethylphosphonique (EPA)		6779-09-5	Sigma-Aldrich

### Solvants

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Anhydride acétique		108-24-7	Sigma-Aldrich
Diméthylsulfoxyde (DMSO)		67-68-5	Sigma-Aldrich
Diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d6)		2206-27-1	Euriso-Top

### Piégeurs d'eau

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Sulfate de magnésium anhydre (MgSO <sub>4</sub> )		7487-88-9	Sigma-Aldrich
Orthoformiate d'éthyle (OFE)		122-51-0	Sigma-Aldrich
Tamis moléculaire 3Å (0,3nm) (TM-3A)	$K_nNa_{(12-n)}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$	308080-99-1	ACROS Organics

Tous les produits ont été utilisés tels quels sans préparation ni purification préalable, à l'exception du tamis moléculaire 3Å qui a été activé par séchage dans une étuve (2h à 250°C sous vide) juste avant utilisation.

#### 2.1.2. Protocoles expérimentaux

Au cours de notre étude sur la polymérisation linéaire par réaction CA, nous avons dû, dans un premier temps, réaliser la synthèse de notre dicarbamate avant de pouvoir l'utiliser dans la polycondensation en elle-même. Nous avons ainsi pu choisir un dicarbamate simple pour cette étude : le 1,2-dicarbamate d'éthylène. Cette partie comprend donc deux protocoles expérimentaux différents, correspondant aux deux étapes de synthèse nécessaires, qui seront appliqués à tous les essais de cette partie.

### Synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène

Le protocole de synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène est identique au protocole de transcarbamatation déjà présenté dans la partie 2.1.2 du **Chapitre 2** de ce manuscrit, et suit le schéma réactionnel présenté en **Figure 83**.



Figure 83 - Synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène à partir de l'éthylène glycol et du carbamate de méthyle

Le montage expérimental utilisé pour cette synthèse est schématisé en **Figure 44**. Celui-ci est identique à celui utilisé pour toutes les réactions de transcarbamatation réalisées au cours de ce projet.

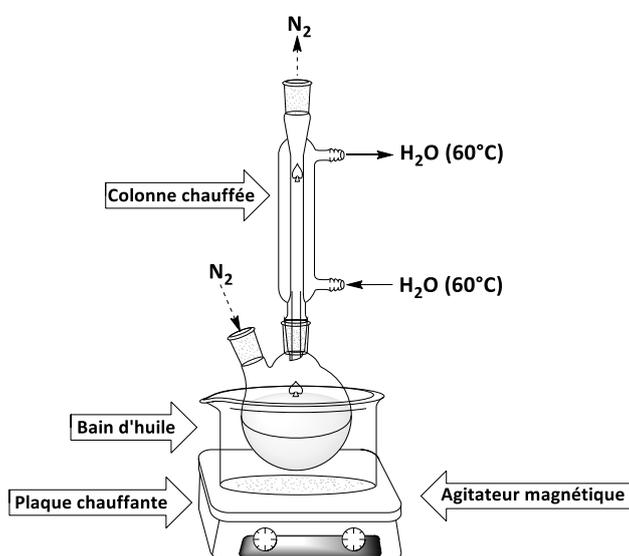


Figure 84 - Schéma du montage de la synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène

**L'éthylène glycol (1 eq molaire)**, liquide à température ambiante, est ajouté dans un ballon bicol avec le **carbamate de méthyle (6 eq à 10 eq molaires)**, solide à température ambiante ( $T_f = 54^\circ\text{C}$ ). Le ballon est plongé dans un bain d'huile chauffé à  $120^\circ\text{C}$  grâce à une plaque chauffante doublée d'un agitateur magnétique. Le catalyseur, le **DBTO (0,05 eq molaire)**, est ajouté dans le milieu réactionnel lorsque celui-ci est à l'état liquide, marquant ainsi le début de la réaction. Le milieu réactionnel, bien homogène à chaud, est ensuite maintenu à  **$120^\circ\text{C}$  pendant 24 h** sous agitation magnétique, avec un léger flux d'azote traversant le montage pour aider à entraîner le méthanol formé au cours de la réaction et ainsi éliminer plus facilement ce produit secondaire.

Au terme de la réaction, et après vérification de la disparition totale du signal des groupements  $-\text{OH}$  par RMN  $^1\text{H}$ , le produit brut est directement lavé dans le ballon par ajout d'acétone ou d'eau, bons solvants des réactifs, mais mauvais solvants du produit de réaction.

Après filtration et séchage, le 1,2-dicarbamate d'éthylène est récupéré sous forme de poudre ( $T_f = 167^\circ\text{C}$ ) et analysé par RMN  $^1\text{H}$  afin de valider sa pureté pour utilisation dans nos prochaines synthèses.

#### *Polycondensation par réaction CA*

Le 1,2-dicarbamate d'éthylène obtenu précédemment peut ensuite être mis en jeu dans une réaction de polycondensation avec différents aldéhydes selon la réaction décrite en **Figure 82** (avec  $R = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ), en suivant un protocole très similaire à celui des réactions modèles du **Chapitre 2** de ce manuscrit.

Pour cela, le **1,2-dicarbamate d'éthylène (1 eq molaire)**, soit 2 eq de fonction carbamate) est inséré dans un ballon monocol ou un pilulier avec **le solvant et l'aldéhyde (1 eq molaire)** car la fonctionnalité de l'aldéhyde est de 2). Le milieu est homogénéisé par agitation magnétique à la température de réaction avant introduction du **catalyseur acide (0,1 eq molaire)** marquant ainsi le début de la réaction.

Au terme de la réaction, le produit brut est lavé avec le solvant de réaction, filtré et séché avant analyses.

#### 2.1.3. Méthodes d'analyse

##### *La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)*

La première méthode d'analyse utilisée sur les produits de polycondensation est la RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et la RMN du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ), utilisant un spectromètre Bruker Advance III (400 MHz) à  $25^\circ\text{C}$  et dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-*d*6), afin de valider la présence de la fonction diuréthane géminée dans les composés formés.

La RMN  $^{13}\text{C}$  permet en outre d'établir une bonne première approximation de la taille des polymères formés par cette réaction CA lorsqu'elle est utilisée de manière quantitative. Pour cela, nous avons utilisé les paramètres du **Tableau 27**.

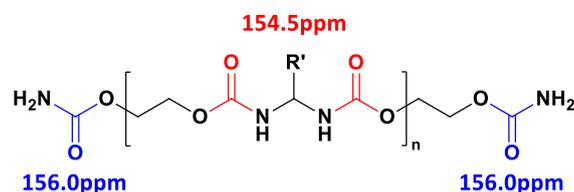
**Tableau 27 - Paramètres utilisés pour l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative des produits de la polycondensation CA**

Solvant	Température	Nombre de scans	D1 <sup>a</sup> (s)	Effet NOE <sup>b</sup>
DMSO- <i>d</i> 6	$25^\circ\text{C}$	1024	30 s	Sans

<sup>a</sup> Délais de relaxation : durée correspondant au temps nécessaire pour que tous les spins soient revenus à leur état fondamental. Il est calculé comme étant supérieur à 5 fois le temps de relaxation T1 le plus long de la molécule analysée. Dans ce cas, il s'agit du T1 du carbone de la fonction carbamate, dont la valeur moyenne est de 5 s.<sup>9</sup>

<sup>b</sup> Effet Overhauser Nucléaire (NOE) : interaction entre deux spins à travers l'espace et non pas à travers un réseau de liaisons chimiques. L'élimination de cet effet empêche d'observer l'influence des atomes d'hydrogène voisins parasitant le signal, au détriment de la sensibilité de ce dernier.

Ces paramètres nous permettent ainsi de discriminer les signaux des différents carbonyles du polymère obtenu pour remonter à la taille moyenne de ce dernier. En effet, les carbonyles en bout de chaîne et ceux dans le motif de répétition auront des déplacements chimiques suffisamment différents pour être séparés par RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative (**Figure 85**).



**Figure 85 - Structure chimique du polymère obtenu par polycondensation CA mettant en évidence les différences de déplacement chimique des carbonyles**

Par la suite, une simple intégration de ces signaux permettra directement de remonter au degré de polymérisation moyen du polymère (DP), soit la valeur moyenne de  $n$ , grâce à l'équation suivante :

$$DP = \frac{I_{UR}}{I_{BC}}$$

**Equation 1**

Avec  $I_{UR}$  la valeur d'intégration du signal des carbonyles de l'unité de répétition

Et  $I_{BC}$  la valeur d'intégration du signal des carbonyles des bouts de chaîne

Pour cela, nous posons l'hypothèse que tous les bouts de chaîne sont des carbamates, comme le laissent supposer les résultats des réactions modèles vu précédemment (Cf. **Chapitre 2**).

#### *La chromatographie par exclusion stérique (SEC)*

Afin de déterminer plus précisément la taille des composés obtenus par polycondensation CA, nous avons tenté d'utiliser des techniques de SEC notamment. Cependant, des problématiques de solubilité ainsi que de détection nous ont empêchés de poursuivre sur cette voie. En effet, les produits de nos polymérisations linéaires étaient tous insolubles dans les solvants organiques classiques (toluène, DMF). Bien que solubles dans le DMSO, ils présentaient en outre une taille trop faible pour être correctement détectés par l'équipement du laboratoire (IMP-UJM, Saint-Etienne).

Nous avons donc dû nous rabattre sur une autre méthode analytique : la spectrométrie de masse applicable aux oligomères, MALDI-TOF.

### La spectrométrie de masse MALDI-TOF

Cette technique de spectroscopie de masse couple une source d'ionisation laser assistée par une matrice (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*, ou MALDI en anglais) avec un analyseur à temps de vol (*Time of Flight*, ou TOF en anglais).

L'échantillon est placé à l'intérieur d'une matrice CHCA (Acide  $\alpha$ -Cyano-4-Hydroxycinnamique), avec un sel de sodium comme agent de cationisation, et le mélange est déposé sur une cible.

Des tirs laser pulsés viennent alors désorber la matrice qui ionise ensuite l'échantillon par transfert de charge de l'agent de cationisation choisi. Les molécules ainsi ionisées sont ensuite accélérées et transférées dans l'analyseur TOF.

Ce dernier va permettre la séparation des molécules issues de l'échantillon en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ), enregistrant alors un signal sous la forme d'un spectre de masse. L'analyseur peut être utilisé en mode linéaire (positif), ou en mode réflectron (négatif). Pour ce dernier mode, un miroir électrostatique vient dévier les ions avec un champ électrique, doublant ainsi leur chemin de vol dans l'analyseur. Ce mode permet d'augmenter la résolution de l'instrument, au détriment de l'intensité des pics, pouvant ainsi perdre les informations sur les plus grandes masses notamment.

Cette méthode d'analyse possède un double avantage. Non seulement elle permet de déterminer la taille des molécules de l'échantillon, que l'on peut ainsi mettre en parallèle avec la valeur de DP moyen calculée par RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative ; mais surtout, cette analyse permet d'accéder aux différentes structures chimiques présentes dans l'échantillon. Nous pouvons ainsi vérifier si la structure attendue est seule dans l'échantillon ou si des structures secondaires sont présentes.

### Analyses thermiques

Nous avons eu l'occasion d'analyser les propriétés thermiques de nos échantillons, notamment grâce à des techniques d'analyse thermogravimétrique (ATG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'appareil d'ATG est composé d'une balance de grande précision placée dans un four et permettant ainsi de suivre les variations de masse d'un échantillon au cours du temps et en fonction de la température appliquée. Cela permet ainsi de mettre en évidence des phénomènes tels que la dégradation thermique. La DSC quant à elle permet de mesurer les échanges de chaleur associés à des phénomènes de transition thermique d'un échantillon polymère. Les principaux phénomènes que l'on peut ainsi identifier sont les températures de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ), ou encore la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

## 2.2. Résultats et discussion

Dans un premier temps, un lot de 1,2-dicarbamate d'éthylène a été synthétisé afin d'être utilisé dans nos différents essais de polymérisation linéaire par réaction CA. Le **Tableau 28** présente les pesées et paramètres utilisés pour cette synthèse.

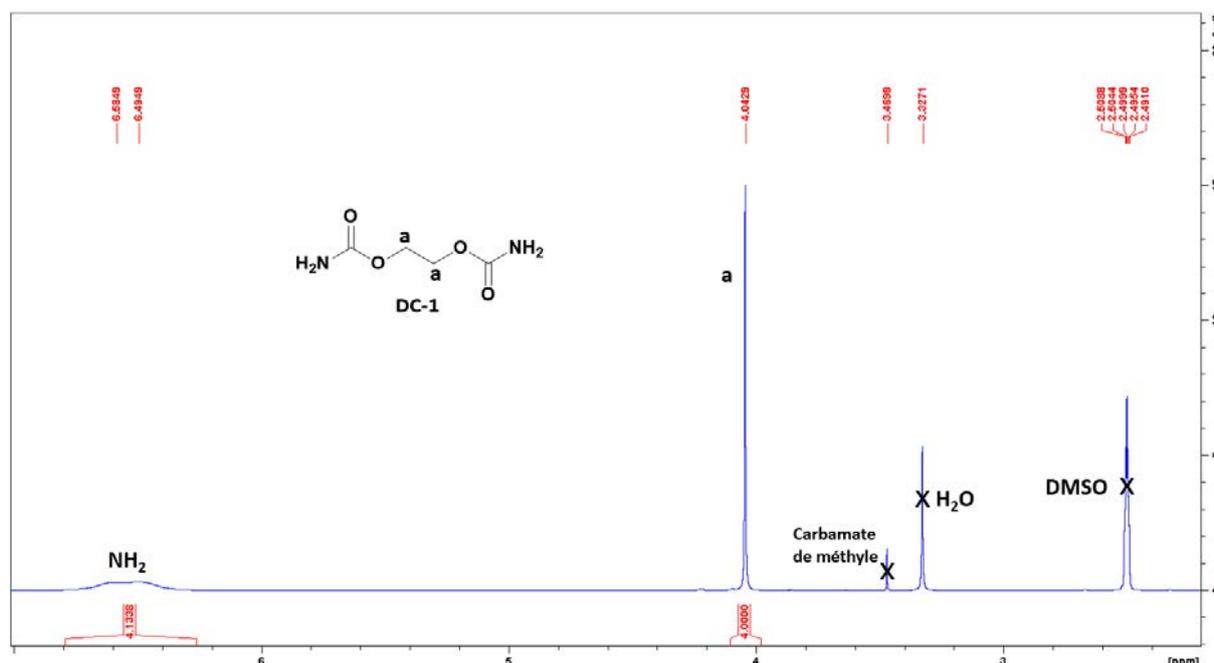
Tableau 28 - Paramètres de synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène DC-1

Nom de l'essai	Carbamate de méthyle	Ethylène glycol	Catalyseur (DBTO)	Température	Durée de réaction	Rendement Massique <sup>a</sup>
DC-1	29,06 g (387 mmol) (8 eq)	3,0 g (48 mmol) (1 eq)	0,6158 g (2,42 mmol) (0,05 eq)	120°C	24 h	47,9 %

<sup>a</sup> Rendement massique calculé sur le produit lavé sec. Pertes principalement attribuées aux étapes de lavage et filtration.

Les quantités des réactifs sont exprimées en équivalents molaires.

La pureté du produit DC-1 lavé est validée par RMN <sup>1</sup>H et jugée suffisante pour son utilisation dans les essais suivants, malgré la présence de carbamate de méthyle résiduel (7 %) visualisé par un pic à 3.47 ppm dans le produit après lavage, comme le montre le spectre en **Figure 86**. La présence d'eau mise en évidence par le pic à 3.33 ppm peut également être notée mais peut difficilement être évitée étant donné la nature polaire du produit **DC-1**. De plus, celle-ci ne présente aucune menace pour la réaction de polymérisation suivante, étant donné que le procédé prend déjà en compte l'élimination d'eau dans le milieu réactionnel.



Une fois la structure et la pureté du produit DC-1 validée, et ce par la présence des signaux à 4.0 ppm ( $\text{CH}_2$ , singulet, intégration à 4H) et à 6.5 ppm ( $\text{NH}_2$ , massif, 4H), ce dernier peut être mis en jeu dans une réaction de polycondensation linéaire avec un monoaldéhyde. Le but de ces essais est avant tout de valider que le protocole mis en place en accord avec les observations réalisées dans les réactions modèles du chapitre précédent est également adapté à la réaction de polycondensation. Néanmoins, de nouvelles problématiques ont rapidement été soulevées par le passage d'un système monofonctionnel à un système polymérisable.

### 2.2.1. Premiers essais et premières problématiques

Dans un premier temps, et afin de se rapprocher au maximum du protocole utilisé pour nos réactions modèles, nous avons réalisé des premiers essais entre le 1,2-dicarbamate d'éthylène (DC-1) et le benzaldéhyde selon les paramètres indiqués dans le [Tableau 29](#).

**Tableau 29 - Essais de polymérisation linéaire (PL) entre le dicarbamate d'éthylène et le benzaldéhyde dans l'anhydride acétique à différentes températures**

Nom de l'essai	Dicarbamate d'éthylène (DC-1)	Benzaldéhyde	Catalyseur (TFA)	Solvant (anhydride acétique)	Température	Durée de réaction
PL-1	0,2505 g (1,69 mmol) (1 eq molaire) (2 eq de fonction)	0,1727g (1,63mmol) (1 eq molaire) (1 eq de fonction)	0,0205 g (0,18 mmol) (0,11 eq molaire)	0,6 mL (3,8 eq)	25°C	15 h
PL-2	0,5124 g (3,46 mmol) (1 eq molaire) (2 eq de fonction)	0,3637 g (3,42 mmol) (1 eq molaire) (1 eq de fonction)	0,0371 g (0,33 mmol) (0,1 eq molaire)	1,2 mL (3,8 eq)	80°C	15 h

Dans ces deux essais, le 1,2-dicarbamate d'éthylène est en très léger excès par rapport au benzaldéhyde afin de favoriser l'obtention de bouts de chaîne carbamate ([Figure 87](#)), même si, selon les observations faites dans le chapitre précédent, les bouts de chaîne imine ne sont pas observés dans les réactions modèles (Cf. [Chapitre 2, partie 3.2.1](#)).

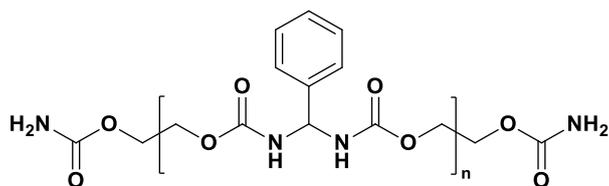


Figure 87 - Structure chimique des produits PL-1 et PL-2

Dès le premier essai (**PL-1**) nous avons été face à un problème de solubilité que nous n'avions pas rencontré au cours des réactions modèles monofonctionnelles précédentes. En effet, contrairement au carbamate d'éthyle, le 1,2-dicarbamate d'éthylène (**DC-1**) est très peu soluble dans l'anhydride acétique utilisé ici comme solvant. Le milieu réactionnel initial était alors hétérogène, sous la forme d'une poudre en suspension dans un liquide, ce qui peut entraîner des problèmes de reproductibilité notamment. Néanmoins, les analyses RMN du produit final, sous la forme d'une pâte entièrement soluble dans le DMSO-*d*<sub>6</sub>, ont permis de confirmer que la réaction avait bien lieu avec notamment la présence du triplet caractéristique du proton de la fonction diuréthane géminée (noté \*) à 6.1 ppm sur le spectre RMN <sup>1</sup>H (Figure 88). La faible valeur d'intégration de ce proton (0,3 attendu pour une calibration de 8 sur le signal des protons **a+a'**) peut être liée à un faible DP pour cette molécule, mais également à l'encombrement stérique autour de ce proton, rallongeant la relaxation de ce dernier. Nous pouvons également noter la présence de carbamate de méthyle résiduel provenant de **DC-1**, montrant alors que celui-ci n'a pas réagi et donc n'est pas à l'origine de la faible valeur de DP.

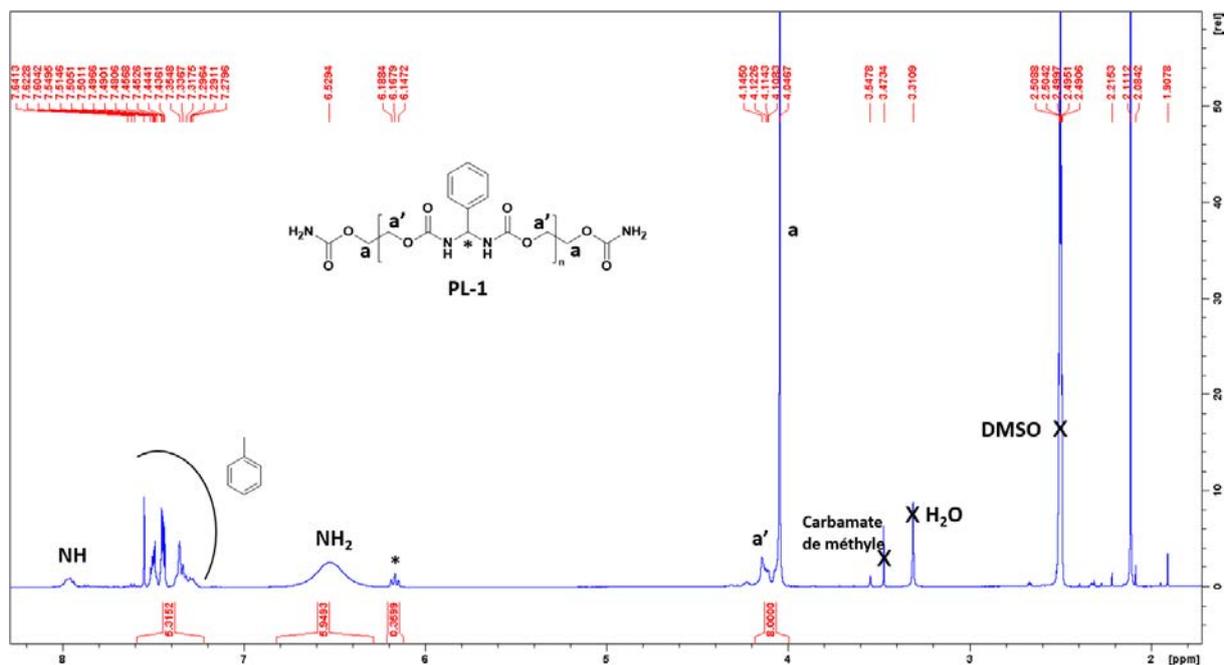


Figure 88 - Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit PL-1 après lavage (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25°C)

Nous pouvons également noter la différenciation des protons **a** (en bouts de chaîne) et **a'** (dans l'unité de répétition) témoignant là aussi du succès de la réaction.

Néanmoins, la faible intensité du signal des protons **a'** par rapport aux protons **a** laisse penser que la taille du composé **PL-1** est très faible. Le fait que le produit soit entièrement soluble dans le DMSO-*d*6 écarte en outre l'hypothèse que seules les plus faibles masses aient été analysées. De plus, de nombreux signaux viennent parasiter le spectre, notamment dans la zone des déplacements chimiques inférieurs à 2.5 ppm. On trouve notamment l'anhydride acétique (2.2 ppm) et l'acide acétique issu de ce dernier (1.9 ppm) mais également des signaux provenant de structures secondaires pouvant être difficilement attribués par cette seule technique d'analyse.

En augmentant la température de 25°C à 80°C dans l'essai **PL-2**, nous avons tenté de répondre à la fois au problème de faible solubilité du dicarbamate, et à la faible conversion de cette polycondensation. Malheureusement, cette augmentation de température n'a pas suffi pour obtenir un milieu initial homogène, le 1,2-dicarbamate d'éthylène restant peu soluble dans l'anhydride acétique même à chaud. Néanmoins, en comparant les spectres RMN <sup>1</sup>H des essais **PL-1** et **PL-2** (Figure 89), nous pouvons voir que l'augmentation de la température a entraîné une amélioration significative de la conversion, comme nous nous y attendions. Cela est matérialisé par l'augmentation de l'intégration du signal du proton de la fonction diuréthane géminée (\*), passant de 0,3 à 1,14 avec la même calibration, mais surtout par la forte diminution du signal des protons **a** par rapport à leurs homologues **a'** au sein de l'unité de répétition.

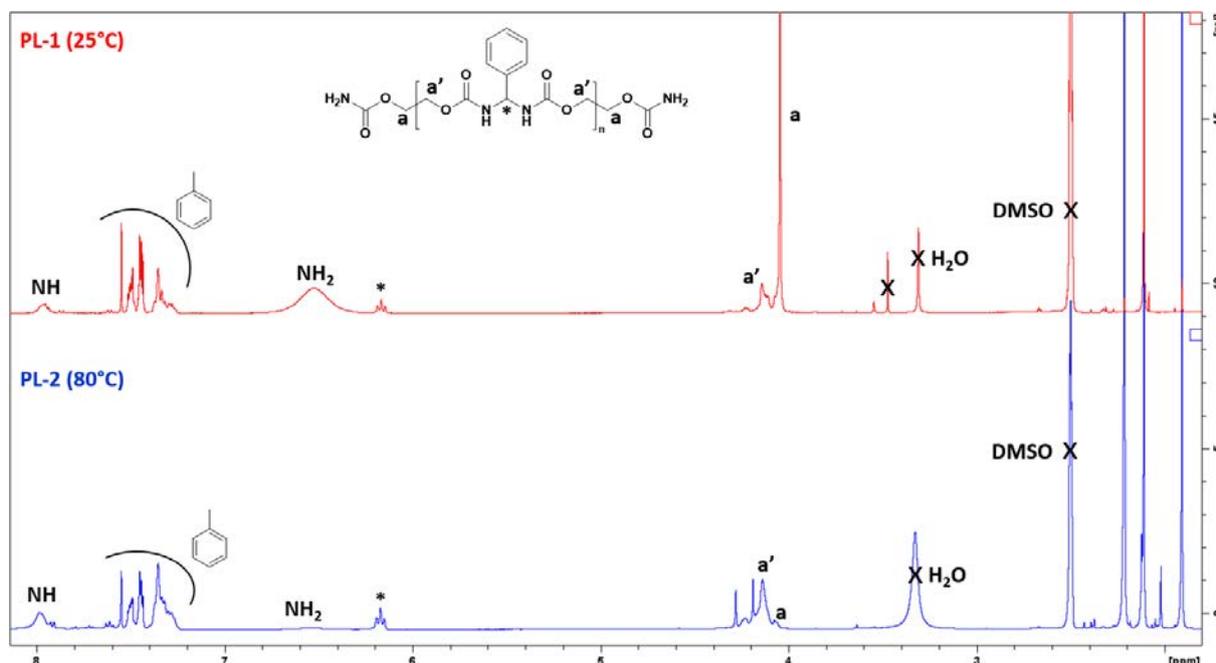


Figure 89 – Superposition des spectres RMN <sup>1</sup>H des produits PL-1 et PL-2 après lavage (DMSO-*d*6, 25°C)

D'un autre côté, nous pouvons également noter que l'augmentation de la température a également eu pour effet non désiré l'augmentation des réactions secondaires avec l'augmentation des signaux parasites aux déplacements chimiques inférieurs à 2.5 ppm, et avec l'apparition de nouveaux signaux entre 4.0 et 4.5 ppm, laissant penser à des bouts de chaîne différents de ceux attendus. Ces observations seront validées par la suite au cours de l'étude de spectrométrie de masse MALDI-TOF.

Le composé PL-2 a été analysé en DSC entre 25 et 220°C avec une rampe de 10°C/min, et le thermogramme obtenu est présenté en *Figure 90*.

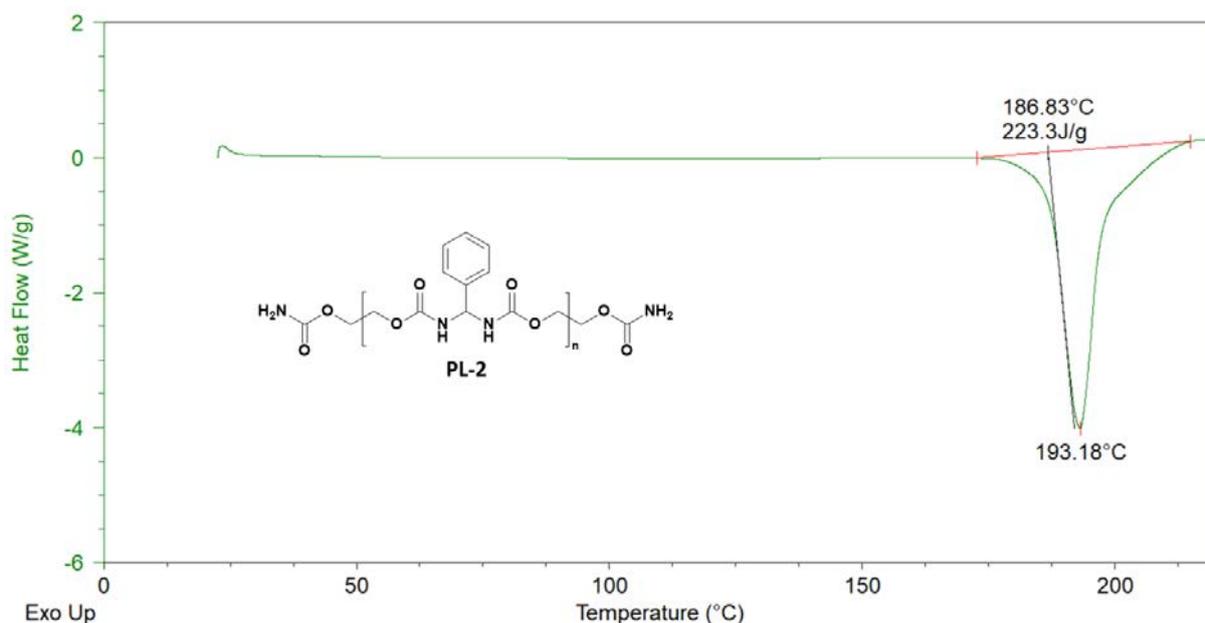


Figure 90 - Thermogramme DSC du composé PL-2 (10°C/min)

On observe sur ce thermogramme la présence d'une température de fusion ( $T_f$ ) à 193°C. Pour comparer, le 1,2-dicarbamate d'éthylène utilisé comme monomère possède un point de fusion à 167°C. Cela est cohérent avec un accroissement de la taille des chaînes polymères. Cependant, aucune température de transition vitreuse n'est visible. Cela laisse penser que ce composé est essentiellement semi-cristallin avec très peu de parties amorphes.

L'étape suivante dans la caractérisation de nos composés **PL-1** et **PL-2** est évidemment la détermination de la taille des objets formés. Malheureusement, comme indiqué précédemment, les techniques de chromatographie classiquement utilisées pour ce type d'analyse n'ont rien donné pour des raisons d'insolubilité dans la plupart des solvants et de taille trop faible pour les colonnes utilisées. Nous avons ainsi dû déterminer la taille de nos molécules à l'aide d'autres techniques, à commencer par la RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative.

### 2.2.2. Calcul de DP par RMN $^{13}\text{C}$ quantitative

Bien que la RMN  $^{13}\text{C}$  soit généralement utilisée pour déterminer la structure des molécules analysées, dans le cas de nos composés **PL-1** et **PL-2**, cette technique ne nous apporte que peu d'informations nouvelles d'un point de vue purement structural.

En effet, comme nous pouvons le voir sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  en *Figure 91-a/*, les carbones des groupements  $\text{CH}_2$  en bout de chaîne (notés **a**), ceux des groupements  $\text{CH}_2$  dans l'unité de répétition (notés **a'**) et le carbone de la fonction diuréthane géminée (noté **\***) ont tous des signaux dans la même zone de déplacement chimique (entre 60 et 63 ppm). Cela rend donc très difficile la détermination précise de la structure, même en RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative comme dans ce cas. Cependant, une zone du spectre semble particulièrement intéressante, il s'agit de la zone autour de 155 ppm, correspondant à la zone des carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ). La *Figure 91-b/* nous montre un zoom sur cette zone d'intérêt.

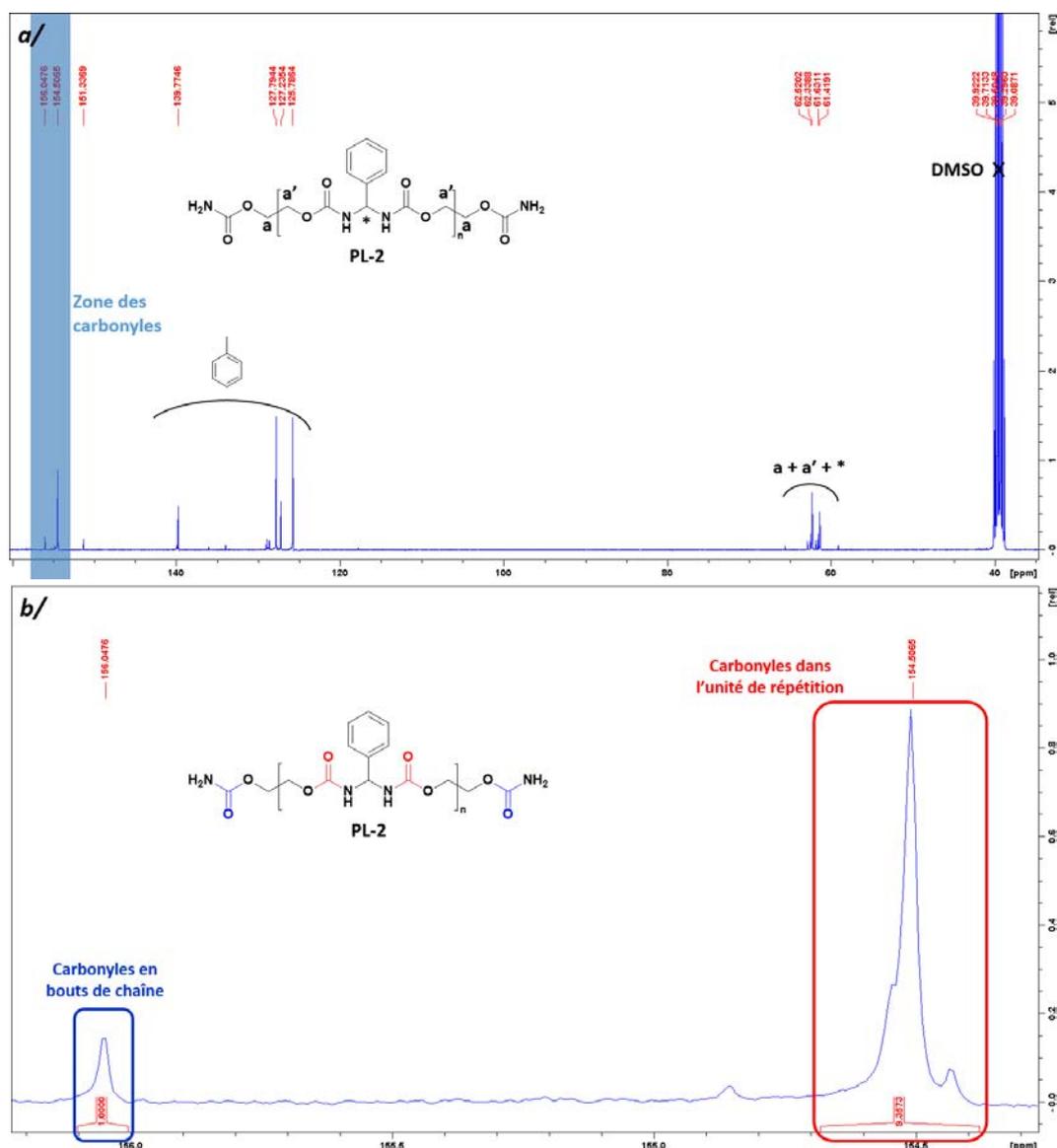


Figure 91 - a/ Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative du produit **PL-2** (DMSO- $d_6$ , 25°C)  
b/ Zoom sur la zone des carbonyles (DMSO- $d_6$ , 25°C)

Un zoom sur cette zone comprise entre 154 et 156.5 ppm nous permet en effet de remarquer la présence de deux pics bien distincts à 154.5 ppm et 156 ppm correspondant aux déplacements chimiques des signaux des carbonyles de l'unité de répétition et des bouts de chaîne respectivement. L'aspect découpé du pic à 154 ppm peut être dû aux différentes tailles des chaînes polymères, impactant ainsi les intégrations des différents carbonyles de l'unité de répétition.

Grâce aux paramètres d'analyses utilisés, présentés dans la partie **2.1.3** de ce chapitre, nous sommes en mesure de considérer notre analyse RMN  $^{13}\text{C}$  comme étant quantitative, ce qui nous permet d'intégrer les signaux.

Nous pouvons ensuite utiliser l'**Equation 1** présentée en partie **2.1.3** pour déterminer la valeur moyenne du degré de polymérisation (DP) de nos produits obtenus par polycondensation CA. Encore une fois, nous émettons l'hypothèse que nous n'avons que des bouts de chaîne carbamate, afin de simplifier le calcul. Nous avons en outre fixé la valeur d'intégration du signal des bouts de chaîne ( $I_{BC}$ ) à 1 afin de simplifier l'**Equation 1** pour donner directement :  $DP = I_{UR}$

Dans le cas de **PL-1**, le signal des carbonyles des unités de répétition était trop faible pour être intégré correctement, ce qui confirme les premières observations réalisées sur les spectres RMN  $^1\text{H}$  concernant une taille, et donc une conversion, très faible, avec une valeur moyenne de  $DP_{\text{PL-1}} \ll 1$ .

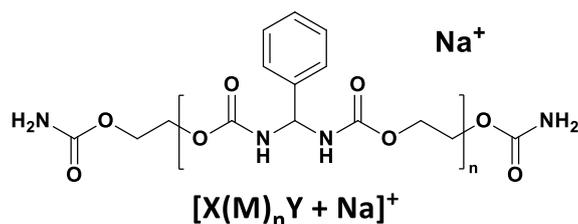
**PL-2** en revanche présente un signal beaucoup plus fort permettant ce calcul, comme le montre la **Figure 91-b/**. On peut alors estimer la valeur du degré de polymérisation moyen  $DP_{\text{PL-2}} = 9,4$ , soit une masse molaire moyenne de  $2\,370 \text{ g.mol}^{-1}$ . Cela montre bien que l'augmentation de la température entre les essais **PL-1** et **PL-2** a eu un fort effet positif sur la conversion de la réaction, permettant ainsi d'obtenir un premier polymère linéaire. Cependant, la taille relativement faible du produit **PL-2** laisse penser que les conditions opératoires ne sont pas encore optimisées pour une telle réaction de polycondensation.

La technique de RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative nous a montré que le passage de  $25^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$  a permis d'améliorer significativement la conversion de la polycondensation linéaire par réaction CA, passant d'une polymérisation quasi-nulle à une valeur moyenne de  $DP = 9,4$ . Néanmoins, de nombreuses structures secondaires restent non identifiées et peuvent être responsable de la taille relativement faible des polymères obtenus. Nous avons donc décidé de nous tourner vers une technique analytique permettant de répondre à ces questions : la spectrométrie de masse MALDI-TOF.

### 2.2.3. Etude par spectrométrie de masse MALDI-TOF

Dans le but de compléter notre étude sur la polycondensation par réaction CA, nous avons décidé d'analyser le composé **PL-2** plus en profondeur grâce à une technique de spectrométrie de masse de type MALDI-TOF.

Pour cela, et afin de simplifier l'identification des pics et l'exploitation de nos résultats d'analyse, nous pouvons détailler la structure chimique théorique attendue de notre composé **PL-2** une fois ionisé comme sur la **Figure 92**.



**Extrémité de chaîne X** :  $C_3H_6NO_2$

*Masse monoisotopique = 88,04m/z*

*Masse moyenne = 88,08m/z*

**Unité de répétition M** :  $C_{11}H_{12}N_2O_4$

*Masse monoisotopique = 236,08m/z*

*Masse moyenne = 236,22m/z*

**Extrémité de chaîne Y** :  $CH_2NO_2$

*Masse monoisotopique = 60,00m/z*

*Masse moyenne = 60,03m/z*

**Agent d'ionisation** :  $Na^+$

*Masse monoisotopique = 23,00m/z*

**Figure 92 - Détail de la structure chimique de PL-2 après ionisation par un cation sodium pour analyse MALDI-TOF**

Cette analyse a été réalisée tout d'abord en mode linéaire (positif), ce qui nous a permis de conclure rapidement que l'échantillon semble présenter une distribution de masse très large, avec des pics attribués à notre structure **PL-2** allant de 643m/z (DP 3) à 3 760m/z (DP 15). Cette distribution est parfaitement en accord avec nos résultats précédents, où la technique de RMN  $^{13}C$  quantitative nous avait donné une valeur moyenne de DP de 9.4 pour le produit **PL-2**.

Afin d'améliorer la résolution de cette analyse, nous avons également utilisé l'instrument en mode réflectron (négatif). Le spectre de masse ainsi obtenu est présenté en **Figure 93-a/**. Ce mode nous a permis de mettre en évidence de nombreux signaux correspondant à des structures secondaires autour de nos pics identifiés pour notre structure **PL-2**.

Néanmoins, la zone des faibles masses ( $<1\ 000\ m/z$ ) possède trop de pics pour être exploitée. De même, dans la zone des plus hautes masses ( $>2\ 000\ m/z$ ), l'intensité des pics est trop faible pour une exploitation efficace. Ainsi, nous avons décidé de nous focaliser sur la zone des masses entre  $1\ 000\ m/z$  et  $1\ 700\ m/z$  correspondant aux valeurs de DP entre 4 et 6 pour notre structure chimique **PL-2**. La **Figure 93-b/** présente un agrandissement de cette zone d'intérêt, permettant ainsi l'identification de différentes structures secondaires (SS).

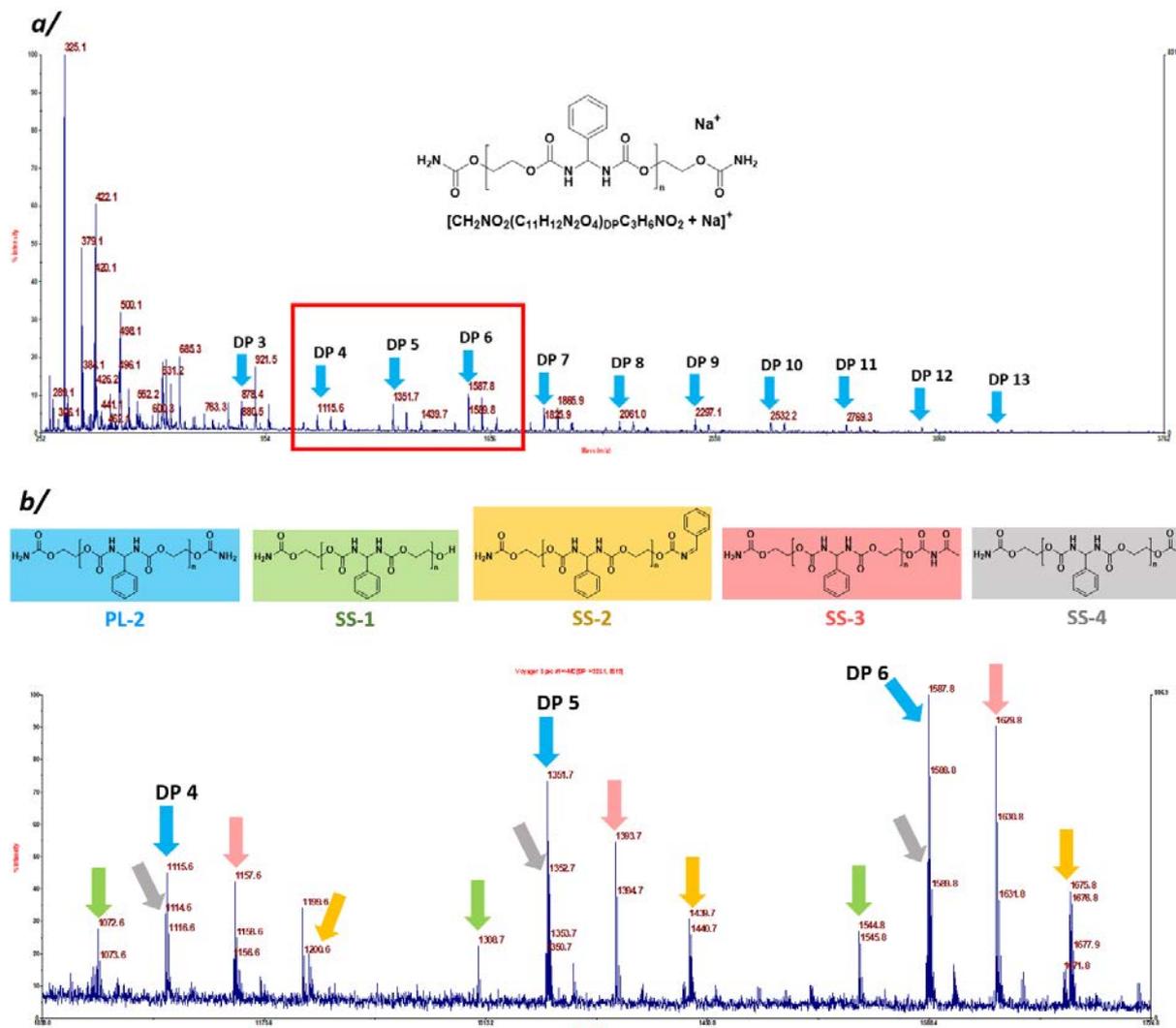


Figure 93 - a/ Spectre de masse MALDI (mode négatif) de l'échantillon PL-2 montrant les pics correspondant aux différentes valeurs de DP

b/ Zoom sur la zone d'intérêt et identification des structures majoritaires

La première chose que l'on peut remarquer est que les structures, que ce soit celle visée **PL-2** ou toutes les structures secondaires **SS** identifiées, ont toutes la même organisation structurale de type  $[X(M)_{DP}Y + Na]^+$  avec **X** et **M** fixes. Cela signifie donc que seule l'extrémité de chaîne **Y** va différencier toutes ces structures. Chaque structure secondaire est identifiée par sa différence de masse avec la structure visée **PL-2**, notée  $\Delta_{PL-2}$ , pouvant être positive ou négative.

La première structure secondaire identifiée est la structure **SS-1** ( $\Delta_{PL-2} = -43m/z$ ). Celle-ci présente une **fonction alcool** comme extrémité de chaîne **Y**, en lieu et place d'une fonction carbamate comme dans la structure **PL-2**. Cette fonction alcool peut provenir directement de l'étape de synthèse de notre 1,2-dicarbamate d'éthylène (**DC-1**). En effet, si la conversion de l'éthylène glycol en **DC-1** n'est pas totale, il est possible que des fonctions alcool soient toujours présentes.

Une fois mises en jeu dans la polycondensation, ces fonctions viennent alors perturber la croissance des chaînes par une réaction de terminaison, les fonctions alcool ne pouvant pas réagir avec l'aldéhyde pour continuer la croissance de la chaîne (**Figure 94**).

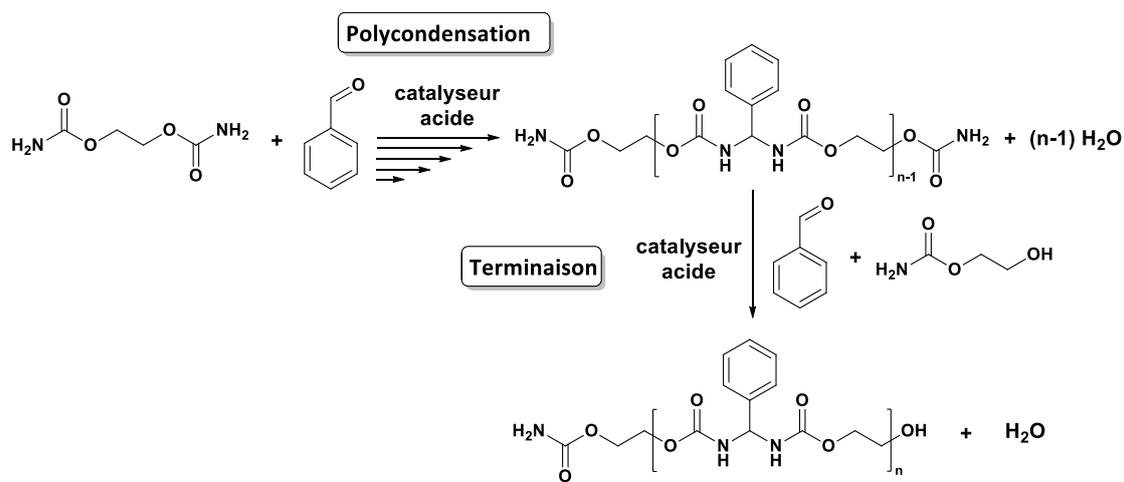


Figure 94 - Schéma réactionnel montrant l'origine de la formation de la fonction alcool du composé **SS-1**

La seconde structure identifiée, **SS-2** ( $\Delta_{PL-2} = 88m/z$ ) présente une extrémité de chaîne imine inattendue. En effet, au cours du chapitre précédent, nous avons déjà vérifié que la monosubstitution d'un carbamate sur l'aldéhyde entraînant la formation d'une fonction imine n'était pas observée dans nos réactions modèles (Cf. **Chapitre 2, partie 3.2.1 – Influence des proportions stœchiométriques**). Cela peut s'expliquer par le fait que, lorsque la taille des chaînes PU augmente par réaction entre un aldéhyde et un carbamate, la mobilité de celles-ci diminue en conséquence, ce qui limite par la même occasion les chances de rencontre avec une seconde fonction carbamate libre. La monosubstitution peut alors s'en trouver favorisée, entraînant ainsi une terminaison prématurée de la croissance de la chaîne.

Enfin, les deux dernières structures secondaires identifiées sur ce spectre de masse sont la structure **SS-3** ( $\Delta_{PL-2} = 42m/z$ ), présentant une extrémité de chaîne acétylcarbamate, et la structure **SS-4** ( $\Delta_{PL-2} = -1m/z$ ) avec un bout de chaîne acétate. La présence de ces deux structures secondaires peut s'expliquer par des réactions secondaires avec l'acide acétique dans le milieu réactionnel issu de l'hydratation de l'anhydride acétique utilisé comme solvant de la réaction. En effet, l'acide acétique peut réagir directement avec une fonction carbamate en extrémité de chaîne de **PL-2** pour former la fonction acétylcarbamate observée pour **SS-3** (**Figure 95 - i**).

De même, lorsque l'acide acétique réagit avec une extrémité de chaîne alcool telle que proposée par la structure **SS-1**, il en résulte la formation d'une fonction acétate en bout de chaîne comme le montre la structure **SS-4** (Figure 95 - ii)).

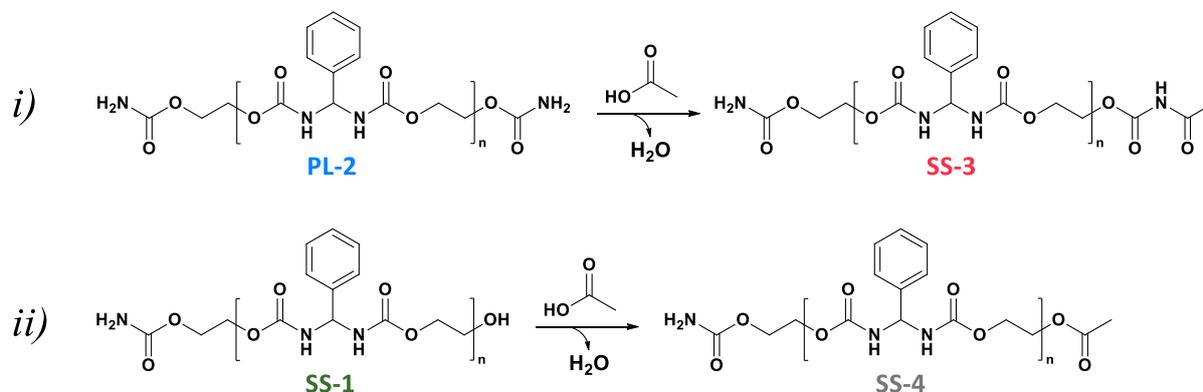


Figure 95 - i) Formation de l'extrémité acétylcarbamate (**SS-3**) à partir de **PL-2** par réaction avec l'acide acétique

ii) Formation de l'extrémité acétate (**SS-4**) à partir de **SS-1** par réaction avec l'acide acétique

En résumé, nous pouvons maintenant conclure que le polymère **PL-2** a bien été synthétisé par polycondensation CA, validant ainsi cette méthode pour la synthèse de PU linéaire sans isocyanate ni phosgène, avec néanmoins une taille très faible des polymères ainsi obtenus comme observé par RMN <sup>13</sup>C quantitative (DP moyen de 9,4, soit 2 366 g.mol<sup>-1</sup>). Cependant, la spectrométrie de masse a également permis de mettre en évidence de nombreuses structures secondaires venant remettre en question ce calcul. Néanmoins, les tailles observées en spectrométrie de masse restent cohérentes avec cette estimation, malgré la présence de ces structures secondaires.

Ces dernières présentent toutes une seule extrémité de chaîne différente, et sont toutes issues d'une réaction de terminaison venant stopper la croissance normale des chaînes, ce qui explique la faible taille des polymères **PL-2** obtenus.

Par ailleurs, les structures secondaires **SS-3** et **SS-4** témoignent d'une réaction secondaire imprévue à cause de l'anhydride acétique utilisé comme solvant de réaction. Or, nous avons pu voir dans nos réactions modèles que le rôle de l'anhydride acétique n'est pas seulement celui d'un simple solvant, mais aussi et surtout de piègeur d'eau (Cf. [Chapitre 2, partie 3.2.3](#)). Son remplacement devient alors nécessaire pour la suite du projet, mais doit alors prendre en compte tous ses rôles pour ne pas impacter la réaction CA.

#### 2.2.4. Remplacement de l'anhydride acétique

Suite à l'étude de spectrométrie MALDI-TOF, il est devenu clair que l'anhydride acétique amenait plus d'inconvénients que d'avantages pour la polycondensation par réaction CA.

En effet, non seulement il est un mauvais solvant du dicarbamate utilisé, mais il est en plus responsable de plusieurs réactions secondaires de terminaison, freinant ainsi considérablement la croissance des chaînes de polymère.

Cependant, il joue également un rôle primordial pour la réaction CA : l'élimination de l'eau formée au cours de la réaction, étape nécessaire pour l'avancement de la polymérisation.

Deux voies d'alternatives s'ouvrent alors à nous. Dans un premier temps, nous pouvons utiliser un bon solvant du dicarbamate, permettant de partir d'un milieu initial homogène. Cependant, cela nécessiterait alors un additif supplémentaire pour jouer le rôle de piègeur d'eau. Sinon, c'est le procédé en lui-même qui devra être repensé pour pallier l'absence d'anhydride acétique.

#### Utilisation d'un bon solvant avec agent hygroscopique

Très peu de choix sont à notre disposition si nous désirons utiliser un bon solvant de notre polycarbamate modèle. En effet, d'après nos études préliminaires, celui-ci est insoluble dans la plupart des solvants organiques classiques. Seul le diméthylsulfoxyde (DMSO) permet, à notre connaissance, la solubilisation totale de nos composés polycarbamates. Cependant, ce solvant ne possède pas, à l'instar de l'anhydride acétique, la capacité à éliminer l'eau formée au cours de la réaction.

Notre première idée a été alors d'ajouter dans le milieu réactionnel un additif pouvant jouer ce rôle de piègeur d'eau : un agent hygroscopique. Des essais avec différents composés hygroscopiques ont alors été réalisés avec à chaque fois le même dicarbamate (1 eq molaire) et le benzaldéhyde (1 eq molaire), catalysés par le TFA (0,1 eq molaire). Dans tous ces essais, le DMSO est utilisé comme solvant, avec une concentration en dicarbamate de 250 g.L<sup>-1</sup>. La réaction a été opérée sur une durée d'une nuit, soit 15 h, à l'issue de laquelle le milieu réactionnel brut a été analysé par RMN <sup>1</sup>H. Le **Tableau 30** résume ces différents essais.

**Tableau 30 - Liste des différents agents hygroscopiques testés pour la polycondensation CA dans le DMSO**

Agent hygroscopique		Température	Réaction visible <sup>a</sup>
Sulfate de magnésium anhydre (MgSO <sub>4</sub> )	0,5 eq	25°C	NON
		80°C	NON
Orthoformiate d'éthyle	4 eq	25°C	NON
		80°C	NON
Tamis moléculaire 3Å (TM-3A)	-	25°C	-
		80°C	-

<sup>a</sup> Identification par RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25°C), avec recherche des pics d'intérêt, notamment du triplet à 6,1 ppm correspondant au proton de la fonction diuréthane géminée.

Les quantités des agents hygroscopiques testés sont exprimées en équivalents molaires par rapport au dicarbamate

Le sulfate de magnésium anhydre a été le premier agent hygroscopique testé. Chaque mole de cette poudre insoluble dans le DMSO peut capter au maximum 7 mol d'eau, faisant d'elle un très bon candidat pour servir de piègeur d'eau. Néanmoins, aucune réaction CA n'a été visible par RMN  $^1\text{H}$ , que ce soit à température ambiante ou à 80°C.

L'orthoformiate d'éthyle quant à lui est un composé classiquement utilisé dans certaines réactions d'estérification en tant que piègeur d'eau dans le but de déplacer l'équilibre de ces réactions. Le but est ici identique avec notre réaction CA, cependant, là encore, aucune réaction CA n'est observée à 25°C ou à 80°C.

Enfin, le dernier piègeur d'eau que nous avons testé est le tamis moléculaire 3Å. Ce dernier est un minéral à base de silice présentant des pores d'une taille de 3 Å (soit 0,3 nm). Ces pores sont particulièrement utiles pour adsorber et piéger des petites molécules telles que l'eau. Le tamis moléculaire doit être activé préalablement à son utilisation. Pour cela, il est séché dans une étuve sous vide à 250°C pendant 2 h. Pour notre réaction, nous avons pu vite voir que le tamis moléculaire se désagrègeait dans le DMSO, quelle que soit la température, rendant toute analyse impossible.

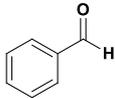
Il ressort de ces essais que l'ajout d'un additif pour jouer le rôle de piègeur d'eau ne semble pas être une stratégie efficace pour la polycondensation par réaction CA. Une question demeure alors, comment éliminer l'eau au cours de la réaction sans utiliser d'agent hygroscopique ?

#### *Utilisation d'un bon solvant sans agent hygroscopique*

Le moyen le plus direct d'éliminer l'eau d'un milieu réactionnel sans faire intervenir d'additif supplémentaire est tout simplement d'augmenter la température du milieu au-dessus de la température d'ébullition de l'eau (100°C) ou d'un éventuel azéotrope entre celle-ci et un solvant. Le DMSO est alors un solvant d'autant plus intéressant que son point d'ébullition (189°C) se situe bien au-dessus de la température d'ébullition de l'eau, ce qui nous permet de travailler aisément à une température de 100°C. De même, le 1,2-dicarbamate d'éthylène et le benzaldéhyde possèdent tous deux des températures d'ébullition largement supérieures à 100°C (433°C et 179°C respectivement).

Cette idée a été mise en application dans l'essai **PL-3** réalisé à 100°C sur une durée de 24 h. Les paramètres utilisés sont présentés dans le [Tableau 31](#).

Tableau 31 - Essai de polymérisation linéaire PL-3 réalisé dans le DMSO sans agent hygroscopique

Nom de l'essai	Dicarbamate d'éthyle (DC-1)	Aldéhyde		Catalyseur	DMSO	Température	Rendement massique <sup>a</sup>
PL-3	0,3013 g (2,04 mmol) (1 eq molaire) (2 eq de fonction)	 Benzaldéhyde (T <sub>eb</sub> = 179°C)	0,2183 g (2,06mmol) (1 eq molaire et de fonction)	TFA 0,0230 g (0,20 mmol) (0,1 eq molaire)	5 mL	100°C	52 %

<sup>a</sup> Rendement massique calculé sur le produit lavé et sec

Au terme de la réaction, le milieu réactionnel, initialement homogène et fluide, présentait de nombreux objets insolubles. Après précipitation et lavage dans l'acétone, mauvais solvant du dicarbamate, nous avons récupéré le produit **PL-3** sous la forme d'une pâte jaune telle que visible sur la photo en *Figure 96*.



Figure 96 - Photo du produit PL-3 après lavage

Une fois ce produit récupéré, nous avons tenté de l'analyser par nos méthodes habituelles, et notamment par RMN. Cependant, et comme observé au cours de la réaction, le produit **PL-3** présente une importante fraction insoluble même dans le DMSO, qui était jusqu'alors le seul solvant capable de solubiliser nos composés PU. La fraction soluble de **PL-3** a néanmoins été analysée en RMN <sup>1</sup>H, et le spectre obtenu a été comparé à celui de **PL-2** (*Figure 97*).

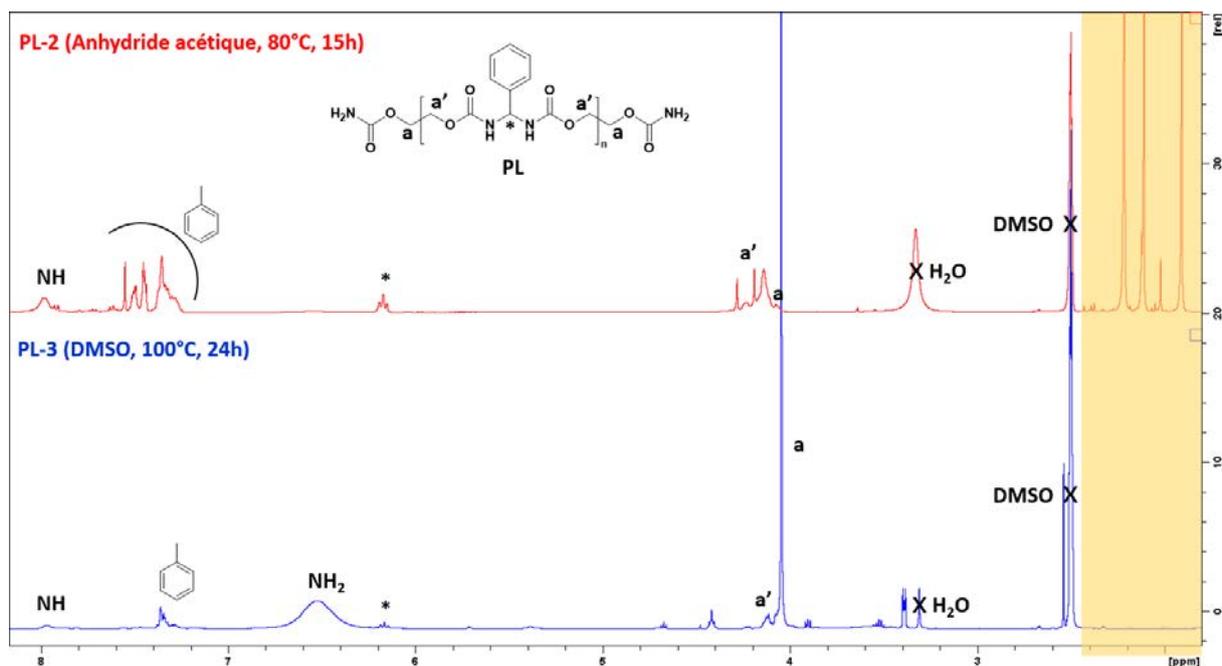


Figure 97 - Superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 25°C) des composés PL-2 et de la fraction soluble de PL-3 et mise en évidence de la zone des déplacements chimiques < 2,5ppm

Ce spectre nous montre tout d'abord que la réaction a bien eu lieu, avec la présence dans la fraction soluble de PL-3 du signal caractéristique de la fonction diuréthane géminée à 6,1 ppm (noté \*). Néanmoins, nous pouvons également noter que cette fraction soluble dans le DMSO ne comporte que des chaînes très courtes, comme le témoigne la forte intensité du pic attribué aux protons notés **a**. Cependant, ce spectre nous dévoile une dernière information importante. En effet, lorsque l'on s'intéresse à la zone des déplacements chimiques inférieurs à 2,5 ppm, nous pouvons remarquer que, dans le cas de **PL-3**, cette zone est vide.

A l'inverse, cette zone comportait de nombreux signaux dans les spectres de **PL-2** et **PL-1**, signaux qui peuvent être attribués à des structures secondaires. Cela montre donc bien que le remplacement de l'anhydride acétique dans notre procédé a permis d'éliminer de nombreuses réactions secondaires.

Ce composé a été analysé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), entre -80°C et 180°C à 10°C/min. Le thermogramme obtenu est présenté en [Figure 98](#).

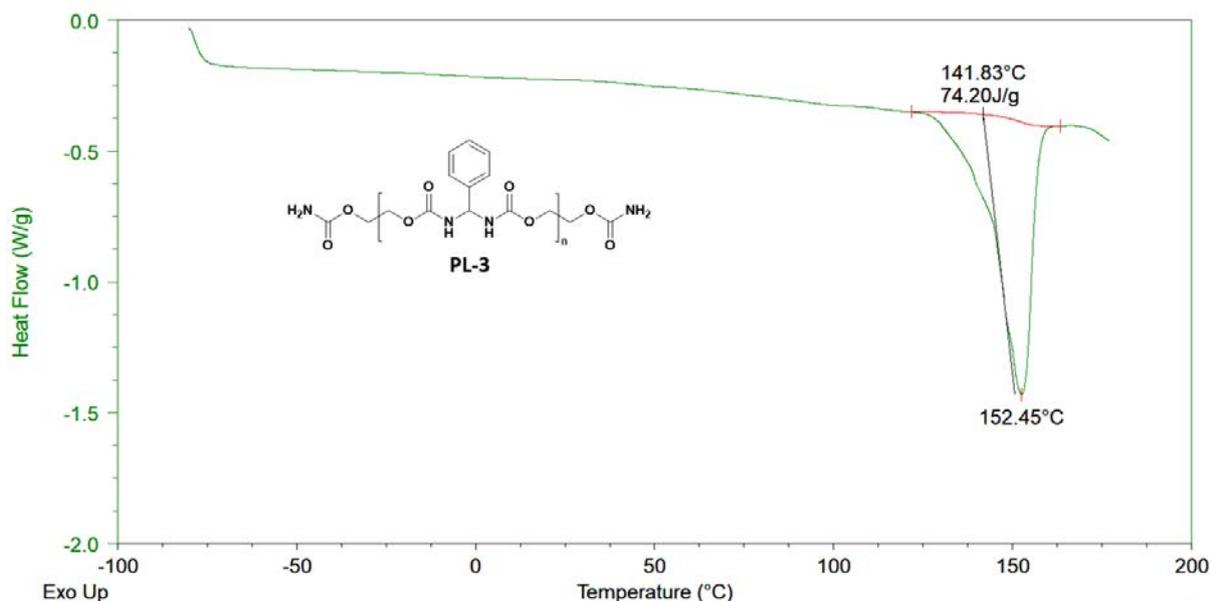


Figure 98 - Thermogramme DSC du composé PL-3 (10°C/min)

Tout comme pour le composé PL-2, nous pouvons observer que seule une température de fusion est visible à 152°C. En effet, nous n’observons aucune température de transition vitreuse sur ce thermogramme, laissant penser là aussi que le composé est principalement semi-cristallin avec peu de phases amorphes. De plus, la faible valeur de température de fusion laisse poser que la taille des chaînes polymère reste encore trop faible.

En définitive, le DMSO paraît être une alternative parfaitement viable à l’anhydride acétique. En effet, lorsque la réaction est opérée à une température d’au moins 100°C, l’eau est naturellement éliminée même sans anhydride acétique, et la polycondensation peut se faire avec beaucoup moins de réactions secondaires de terminaison. Cela permettrait ainsi d’atteindre une meilleure conversion, ce qui se traduirait par une taille de chaînes bien plus importante pour le PU obtenu. Malheureusement, alors que la conversion augmentait, nous avons observé l’apparition d’une fraction insoluble dans le DMSO, même à chaud, empêchant alors une analyse complète des polymères obtenus. Cette fraction insoluble peut être due à des chaînes polymères atteignant une taille critique, ou bien à une réaction secondaire aboutissant à une réticulation partielle.

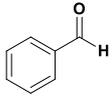
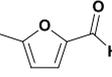
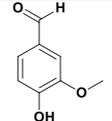
#### Essais en masse

Suite à nos essais précédents, et dans le but de s’approcher au maximum de notre procédé final, nous avons également décidé de réaliser des essais sans solvant.

Pour cela, nous avons réalisé un pré-mix avec les deux réactifs (dicarbamate et aldéhyde) auquel nous avons ajouté le catalyseur au dernier moment. Le tout subit ensuite une étape de cuisson en étuve ventilée sous air, à une température de 100°C pendant 24h. Le produit obtenu est directement pesé et analysé par RMN en sortie d’étuve, après refroidissement à température ambiante.

Nous avons en outre décidé de tester ce procédé sur nos deux aldéhydes biosourcés retenus après nos études modèles : le 5-méthyl furfural et la vanilline, possédant tous deux des températures d'ébullition suffisamment élevées pour ce procédé (187°C et 285°C respectivement). Par ailleurs, pour ces essais, nous avons décidé d'utiliser comme catalyseur l'acide éthylphosphonique (EPA) au lieu de l'acide trifluoroacétique (TFA), ce dernier s'évaporant trop rapidement avec ce procédé ( $T_{eb}=72^{\circ}\text{C}$ ), ce qui rend son activité catalytique moins efficace. Le **Tableau 32** présente les paramètres de ces trois essais.

**Tableau 32 - Essais de polymérisation linéaire réalisés en masse**

Nom de l'essai	Dicarbamate d'éthylène (DC-1)	Aldéhyde	Catalyseur (EPA)	Température	Durée de réaction	Rendement massique <sup>a</sup>	
<b>PL-4</b>	0,2048 g (1,38 mmol) (1 eq molaire) (2 eq de fonction)	 <b>Benzaldéhyde</b> ( $T_{eb} = 179^{\circ}\text{C}$ )	0,1509 g (1,42 mmol) (1 eq molaire et de fonction)	0,0761 g (0,69 mmol) (0,5 eq molaire)	100°C	24 h	64 %
<b>PL-5</b>	0,2524 g (1,71 mmol) (1 eq molaire) (2 eq de fonction)	 <b>5-Méthyl Furfural</b> ( $T_{eb} = 187^{\circ}\text{C}$ )	0,1868 g (1,70 mmol) (1 eq molaire et de fonction)	0,0931 g (0,85 mmol) (0,5 eq molaire)	100°C	24 h	-
<b>PL-6</b>	0,2017 g (1,36 mmol) (1 eq molaire) (2 eq de fonction)	 <b>Vanilline</b> ( $T_{eb} = 285^{\circ}\text{C}$ )	0,2055 g (1,35 mmol) (1 eq molaire et de fonction)	0,0756 g (0,69 mmol) (0,5 eq molaire)	100°C	24 h	95 %

<sup>a</sup> Rendement calculé directement sur le produit en sortie d'étuve, en tenant compte de l'eau éliminée

Dans le cas du benzaldéhyde (**PL-4**), nous avons obtenu un solide orangé avec de nombreuses zones hétérogènes (**Figure 99**).



**Figure 99 - Photo de PL-4 en sortie d'étuve après 24h à 100°C**

Le prémix initial était déjà hétérogène, le dicarbamate (poudre, avec  $T_f = 167^{\circ}\text{C}$ ) n'étant pas soluble dans le benzaldéhyde (liquide à température ambiante). De plus, nous pouvons remarquer que le calcul de rendement témoigne d'une importante perte de masse.

Cela est dû au fait que, bien qu'ayant une température d'ébullition élevée (179°C), le benzaldéhyde possède une pression de vapeur faible (133 Pa à 25°C), ce qui entraîne une élimination rapide de ce composé au cours de la cuisson. Ceci est particulièrement problématique pour les conditions stœchiométriques nécessaires au bon fonctionnement de la réaction. Néanmoins, de nombreux insolubles dans le DMSO n'ont pas permis d'analyser précisément le produit.

Pour le 5-Méthyl-furfural (**PL-5**), nous avons pu confirmer un doute que nous avons déjà soulevé dans le chapitre précédent. En effet, le produit résultant de cette réaction était un solide noir ressemblant en tout point à la description d'une résine furanique (*Figure 100*).<sup>10</sup>



Figure 100 - Photo de PL-5 en sortie d'étuve après 24h à 100°C

Cette réaction semble donc bien plus liée à la résinification du furfural qu'à la réaction CA dont elle partage les conditions. Nous pouvons donc définitivement conclure que cet aldéhyde est un mauvais candidat pour la suite de ce projet, ce qui conforte par la même occasion notre choix d'abandonner la voie utilisant le DFF.

La vanilline reste donc notre dernière option pour intégrer un aldéhyde aromatique biosourcé à notre système PU. Cependant, celui-ci présente un inconvénient que nous n'avons pas rencontré sur les autres aldéhydes : la vanilline est solide à température ambiante. Cela entraîne ainsi un prémix sous la forme d'un mélange de poudres. Néanmoins, sa température de fusion de 81,5°C permet de pallier rapidement cet inconvénient mineur dans notre procédé où la température sera au minimum de 100°C. De plus, cette particularité devient un avantage au cours de notre procédé car la vanilline est beaucoup moins volatile que les autres aldéhydes utilisés (pression de vapeur de la vanilline :  $1,18 \cdot 10^{-4}$  mmHg à 25°C), ce qui évite les variations de stœchiométrie en cours de réaction, comme le montre le rendement massique de l'essai **PL-6**. Nous obtenons en fin de cuisson un solide orangé sombre (*Figure 101*), présentant là aussi des insolubles dans le DMSO empêchant toute analyse approfondie notamment en RMN.



Figure 101 - Photo de PL-6 en sortie d'étuve après 24h à 100°C

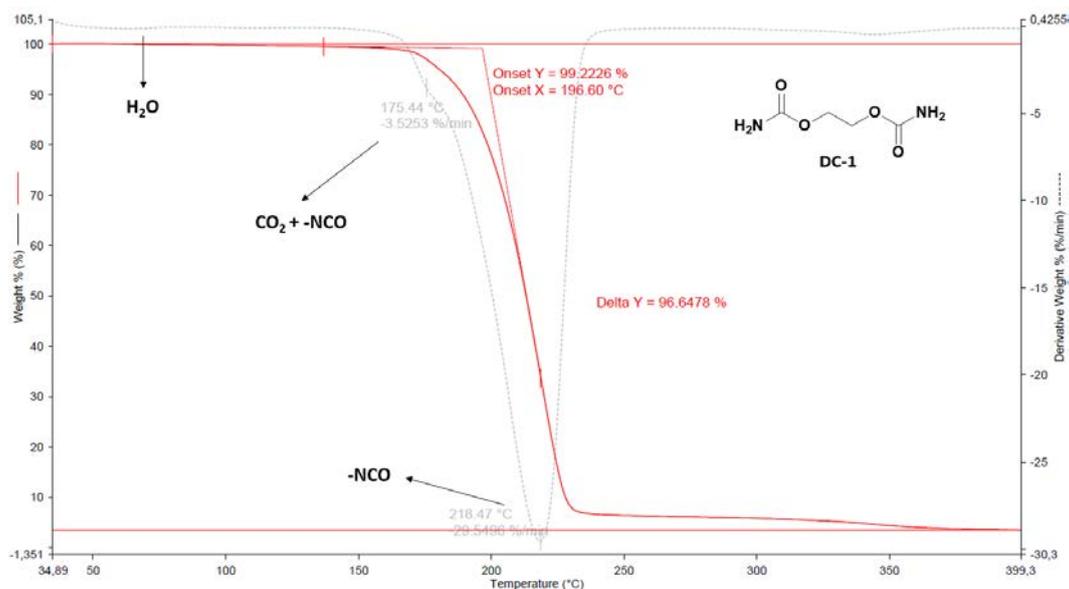
En résumé, nous avons pu voir dans cette partie qu'une simple modification de la température du procédé permettait de remplacer l'anhydride acétique pour son action d'élimination de l'eau. De plus, en remplaçant l'anhydride acétique de cette façon, nous nous sommes débarrassés des réactions secondaires de terminaison directement liées à celui-ci.

Cependant, la taille de chaîne n'a malheureusement pas pu être déterminée avec précision car les plus hautes conversions présentent des insolubles dans tous les solvants testés, empêchant alors toute analyse supplémentaire. Enfin, si l'augmentation de la température au-dessus de 100°C semble être la solution toute trouvée pour l'élimination de l'eau au cours de la réaction CA, nous pouvons nous demander si cela ne va pas entraîner d'autres phénomènes indésirables.

#### 2.2.5. Stabilité en température

Les fonctions carbamate en général sont connues pour être sensibles à la température. En effet, de nombreuses études rapportent la dégradation thermique des fonctions carbamate à haute température (>200 °C).<sup>11,12</sup> Mais si nos fonctions uréthane géminées formées par la réaction CA sont stables dans la gamme de température utilisée, il n'en est peut-être pas de même pour les fonctions carbamate primaires de nos réactifs. Pour vérifier cela, nous avons fait subir à notre 1,2-dicarbamate d'éthylène (**DC-1**) plusieurs analyses dans un appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG).

Dans un premier temps, nous avons utilisé un appareil TGA 8000 de PerkinElmer, couplé avec un détecteur Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Ici, l'échantillon subit un profil de température de 35 °C à 400 °C à 10 °C/min sous un balayage constant d'azote. Les gaz sont ensuite dirigés vers le détecteur FT-IR pour analyse en continu. Le thermogramme alors obtenu est présenté en *Figure 102*.



Nous pouvons directement voir que la perte de masse débute très faiblement dès 40°C avec l'évaporation d'eau, sans doute adsorbée sur le 1,2-dicarbamate d'éthylène **DC-1**. Par la suite, on observe une perte de masse très importante débutant à 170°C. Un premier épaulement libère principalement du CO<sub>2</sub> ainsi que des molécules avec des fonctions isocyanate (-NCO). Le CO<sub>2</sub> disparaît ensuite et seule la signature de la fonction -NCO demeure dans les gaz de décomposition. Ces profils de décomposition sont en accord avec la littérature déjà existante sur la stabilité thermique des fonctions carbamate.<sup>11</sup> D'après ce thermogramme, la gamme de température envisagée pour notre procédé (entre 100°C et 120°C) semble parfaitement adaptée pour garantir la stabilité thermique des fonctions carbamate primaires, mais il reste à vérifier que ces dernières peuvent également tenir dans le temps à ces températures.

Pour vérifier cela, nous avons utilisé un appareil ATG Q500 de TA Instruments que nous avons utilisé en isotherme cette fois. Les isothermes ont été fixées à 100°C, 110°C et 120°C sous un balayage constant d'air. Les pertes de masses sont mesurées sur une durée de 250 minutes. La **Figure 103** présente les résultats de ces analyses.

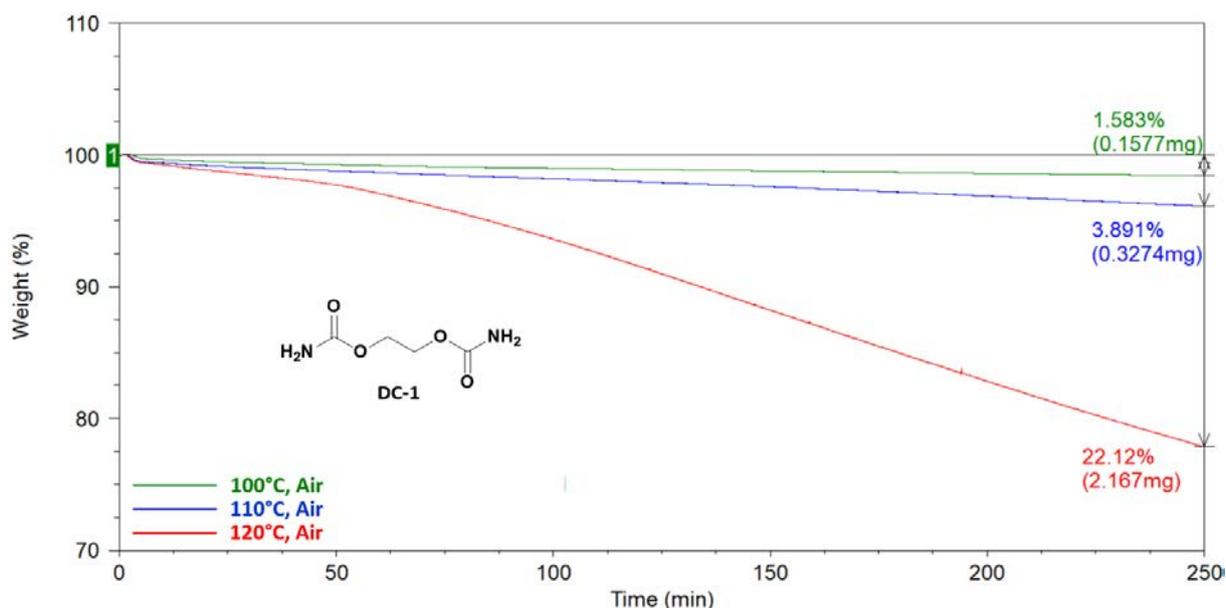


Figure 103 - Thermogrammes de DC-1 à différentes isothermes sous balayage d'air mettant en évidence les pertes de masse après 250 minutes

Ces thermogrammes nous confirment ce que nous craignons, à savoir une perte de masse au cours du temps pour toutes les isothermes testées. Ces pertes de masses, globalement linéaires au cours du temps après 50 minutes, sont relativement faibles pour les isothermes à 100°C et 110°C (1,6 % et 3,9 % de la masse totale initiale respectivement, après 250 min). Ces pertes de masses peuvent également être liées à l'évaporation d'eau adsorbée sur l'échantillon en plus d'une quelconque dégradation, comme nous l'avons noté sur le thermogramme en *Figure 102*, expliquant alors le premier palier avant 50 minutes. Cependant, lorsque **DC-1** est placé à 120°C, il subit une perte de masse bien plus importante (22,1 % de la masse totale initiale après 250 min, avec une pente calculée à 6 % par heure).

Cette perte de masse à 120°C est bien trop importante pour être uniquement liée à l'eau adsorbée, et montre donc que la fonction carbamate primaire n'est pas parfaitement stable au cours du temps à cette température, même sur une durée aussi courte que 250 min, ce qui pourra par la suite poser des problèmes de stœchiométrie sur une réaction pouvant durer jusqu'à 24 h. En effet, si une partie des fonctions carbamate primaires sont dégradées au cours de la réaction, elles ne seront plus disponibles pour la réaction avec l'aldéhyde et risquent même d'entraîner la formation de produits secondaires indésirables.

En conclusion de cette partie, nous avons pu constater grâce à une étude sur un dicarbamate simple que la réaction CA permet d'obtenir un PU sans isocyanate ni phosgène avec une structure originale étant donné la présence des fonctions diuréthane géminées. Cependant, nous nous sommes rendu compte que l'anhydride acétique, initialement vu comme indispensable à cause de son rôle de piègeur d'eau, était également à l'origine de plusieurs réactions secondaires venant grandement inhiber la croissance des chaînes PU.

Le rôle de piègeur d'eau de l'anhydride acétique fut rapidement remplacé par une simple augmentation de la température du procédé au-dessus de la température d'ébullition de l'eau. Néanmoins, la question de la stabilité thermique de nos composés s'est posée. Pour les aldéhydes, la faible pression de vapeur du benzaldéhyde entraîne des soucis de stœchiométrie au cours de la réaction, alors que la vanilline est pour sa part parfaitement adaptée au procédé. Cependant, nous nous sommes aperçus que la fonction carbamate primaire était beaucoup plus sensible à la température. En effet, nous avons observé une dégradation thermique significative de cette fonction au cours du temps, et ce dès une température de 120°C.

Le passage d'un système de polymérisation linéaire, tel que celui que nous venons d'étudier, à un système tridimensionnel doit ainsi prendre en compte toutes ces observations pour optimiser le procédé de synthèse par un jeu de compromis entre dégradation et conversion. C'est justement ce que nous allons développer dans la dernière partie de ce chapitre, avec l'étude de la réaction entre un aldéhyde et un tricarbamate dans le but d'obtenir un réseau PU sans isocyanate ni phosgène.

---

### 3. Formation d'un réseau PU sans isocyanate ni phosgène

Comme expliqué dans la [partie 1.2](#) de ce chapitre, il existe plusieurs façons d'obtenir un réseau PU tridimensionnel par réaction CA. Pour ce projet, nous avons finalement choisi de garder un monoaldéhyde ( $f = 2$ ) afin de nous démarquer le plus possible du cadre déjà exploité par les brevets DOW Chemicals et la publication de Silbert *et al.* qui eux utilisent toujours des dialdéhydes ( $f = 4$ ).<sup>2-7</sup> Mais pour avoir la formation d'un réseau, cela nécessite alors que nous augmentions la fonctionnalité du polycarbamate au-dessus de 2. Notre stratégie est donc dans un premier temps de synthétiser un tricarbamate, toujours par la même réaction de transcaramatation, qui sera à l'origine des points de réticulation de notre réseau PU comme le montre la [Figure 104](#).

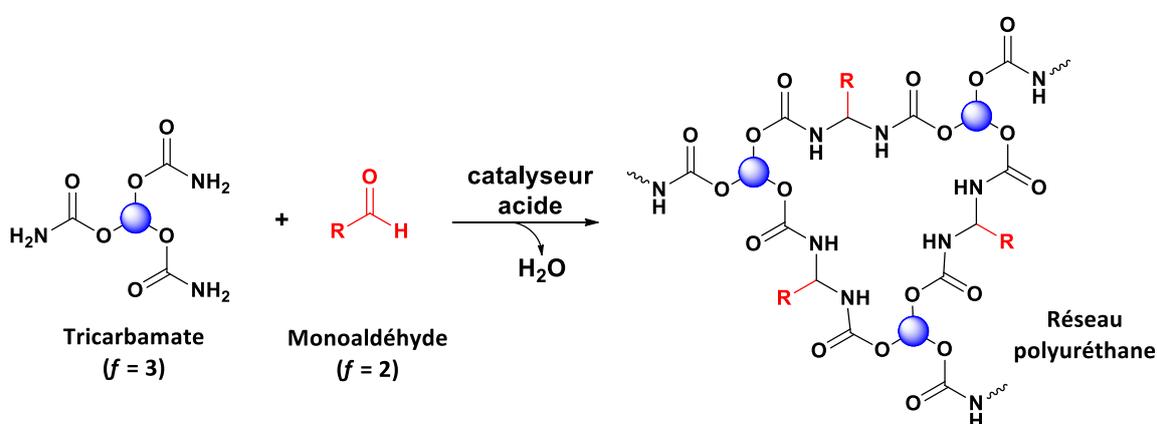


Figure 104 - Schéma de la réaction entre un tricarbamate et un monoaldéhyde pour former un réseau polyuréthane

Ce réseau PU pourra ainsi être mis en œuvre pour l'obtention de nouveaux matériaux PU thermodurcissables grâce à la réticulation inhérente à ce système.

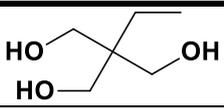
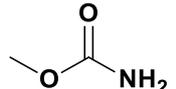
#### 3.1. Matériel et méthodes

Pour cette étude, nous avons dû réaliser la synthèse de notre tricarbamate nous-mêmes avant de pouvoir l'utiliser dans la formation des réseaux PU par réaction CA. Les produits utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux des deux synthèses successives nécessaires à l'obtention de nos réseaux sont présentés dans le [Tableau 33](#) ci-après.

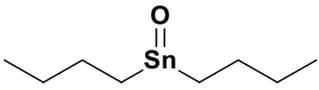
### 3.1.1. Produits utilisés

Tableau 33 - Liste des réactifs utilisés

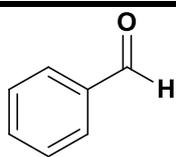
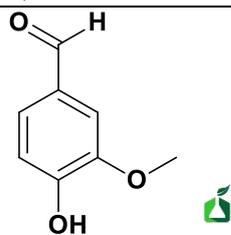
#### Synthèse du tricarbamate – réactifs

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Triméthylolpropane		77-99-6	Sigma-Aldrich
Carbamate de méthyle		598-55-0	Sigma-Aldrich

#### Synthèse du tricarbamate – catalyseur

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Oxyde de dibutylétain (DBTO)		818-08-6	Sigma-Aldrich

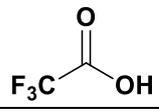
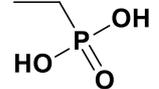
#### Aldéhydes

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Benzaldéhyde		100-52-7	Sigma-Aldrich
Vanilline		121-33-5	Sigma-Aldrich

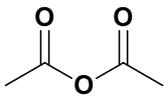
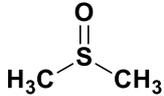
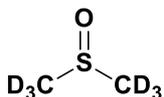


Ce symbole signifie que les aldéhydes en question sont d'origine biosourcée.

#### Catalyseurs acides

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Acide Trifluoroacétique (TFA)		76-05-1	Sigma-Aldrich
Acide Ethylphosphonique (EPA)		6779-09-5	Sigma-Aldrich

## Solvants

Nom	Structure chimique	Numéro CAS	Fournisseur
Anhydride acétique		108-24-7	Sigma-Aldrich
Diméthylsulfoxyde (DMSO)		67-68-5	Sigma-Aldrich
Diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- <i>d</i> 6)		2206-27-1	Euriso-Top

Tous les produits ont été utilisés tels quels sans préparation ni purification préalable.

## 3.1.2. Protocoles de synthèse classique

Tout comme pour la partie 2 de ce chapitre, deux étapes successives sont nécessaires pour l'obtention de nos réseaux PU. En effet, nous avons d'abord réalisé la synthèse à façon de notre tricarbamate avant de le mettre en jeu dans la réaction CA avec différents aldéhydes.

## Synthèse du tricarbamate

La méthode de synthèse par transcarbamatation du tricarbamate est identique à celle de la synthèse du 1,2-dicarbamate d'éthylène (DC-1) présentée dans la partie 2.1.2 de ce chapitre. Nous avons ainsi choisi d'utiliser un triol (le triméthylolpropane) à la place de l'éthylène glycol, selon le schéma réactionnel présenté en Figure 105.

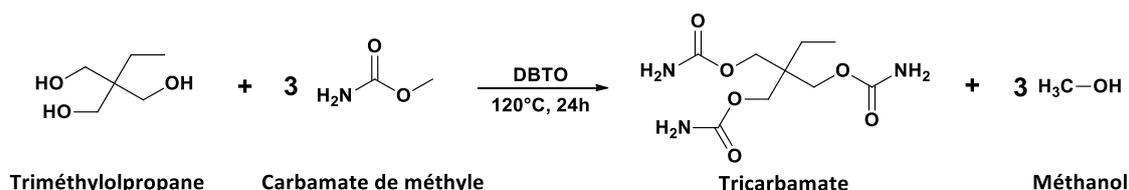


Figure 105 - Synthèse du tricarbamate à partir du triméthylolpropane et du carbamate de méthyle

Ici encore, le montage réactionnel utilisé est celui présenté en Figure 44. Le triméthylolpropane (1 eq molaire) est ajouté dans un ballon bicol avec le carbamate de méthyle (10 eq molaire), solide à température ambiante ( $T_f = 54^{\circ}\text{C}$ ). Le ballon est plongé dans un bain d'huile chauffé à  $120^{\circ}\text{C}$  grâce à une plaque chauffante doublée d'un agitateur magnétique. Le catalyseur, le DBTO (0,05 eq molaire), est ajouté dans le milieu réactionnel lorsque celui-ci est homogène, marquant ainsi le début de la réaction. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu à  $120^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h sous agitation magnétique, avec un léger flux d'azote traversant le montage pour aider à entraîner le méthanol formé au cours de la réaction et ainsi éliminer plus facilement ce produit secondaire.

Au terme de la réaction, et après vérification de la disparition totale du signal des groupements –OH par RMN  $^1\text{H}$ , le produit brut est directement lavé dans le ballon par ajout d'acétone ou d'eau, bons solvants des réactifs, mais mauvais solvants du produit de réaction. Après filtration et séchage, le tricarbamate est analysé par RMN  $^1\text{H}$  afin de valider sa pureté pour utilisation dans nos prochaines synthèses.

#### *Synthèse des réseaux PU par réaction CA*

La synthèse de nos réseaux PU se réalise généralement en deux étapes. La première de ces étapes est la préparation d'un prémix de la formulation du réseau, suivie d'une étape de cuisson.

Pour le prémix, le **tricarbamate** et l'**aldéhyde** sont mélangés dans un creuset ou une coupelle. Ce mélange est préparé en se plaçant au-dessus de la température de fusion de l'aldéhyde (température ambiante dans le cas du benzaldéhyde, 80°C dans le cas de la vanilline). Le **catalyseur acide** est ensuite ajouté, et le tout est homogénéisé une seconde fois à la même température par mélange manuel.

Une fois le prémix bien homogène, celui-ci est placé dans une étuve préalablement équilibrée à la température de cuisson. Cette température, ainsi que l'atmosphère de l'étuve (air ou argon), sont des paramètres ajustables. Dans les deux cas, les étuves ne sont pas ventilées pour ne pas faciliter l'évaporation des réactifs. La durée de cuisson est fixée à 24 h, après laquelle le produit est sorti de l'étuve pour refroidir à température ambiante avant d'être pesé et analysé.

#### **3.1.3. Méthode d'analyse : taux d'insoluble**

Le but de cette réaction étant la synthèse d'un réseau tridimensionnel PU, les produits obtenus seront, naturellement, insolubles dans tous les solvants. Cela empêche alors d'analyser précisément la structure par RMN, ou encore de déterminer la taille des chaînes par chromatographie. Cependant, c'est cette caractéristique que nous allons utiliser pour déterminer l'avancement de nos réactions, grâce à la méthode dite du taux d'insoluble.

Avec cette méthode, nous allons utiliser le fait que tous les réactifs ainsi que les chaînes PU les plus courtes soient solubles dans un solvant, contrairement au réseau formé qui lui est insoluble. Le solvant choisi pour cette analyse est le DMSO.

Pour cela, une quantité connue de réseau (masse initiale :  $m_i$ ) est insérée dans un pilulier en verre. Un volume fixe de DMSO est ensuite ajouté dans le pilulier et le tout est laissé 2 h dans une étuve à 25°C.

Au terme de ces 2 h, l'échantillon est filtré, lavé d'abord au DMSO, puis à l'acétone, avant d'être séché et pesé à nouveau (masse finale :  $m_f$ ).

Le taux d'insoluble (TI) est un pourcentage calculé selon l'équation  $TI = \frac{m_f}{m_i} \times 100$ . Chaque analyse est réalisée 2 fois et une moyenne est ensuite calculée à partir de ces deux valeurs. Ce pourcentage d'insoluble nous permettra alors de comparer nos différents essais en voyant directement l'impact de certains paramètres sur la conversion. En effet, plus le taux d'insoluble sera élevé, plus notre échantillon sera réticulé, et donc plus la conversion sera élevée, en admettant l'absence de réactions secondaires conduisant elles aussi à un produit réticulé.

L'objectif final est donc d'obtenir un réseau PU par réaction CA présentant un taux d'insoluble de 100%, signe que la réticulation est totale.

### 3.2. Résultats et discussion

Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse d'un lot de tricarbamate afin de pouvoir l'utiliser par la suite dans les différentes formulations de nos réseaux. Pour cette synthèse, nous avons suivi le protocole présenté précédemment en utilisant les pesées et paramètres du **Tableau 34**.

**Tableau 34 - Paramètres de synthèse du tricarbamate TC-1**

Nom de l'essai	Carbamate de méthyle	Triméthylol propane	Catalyseur (DBTO)	Température	Durée de réaction	Rendement Massique <sup>a</sup>
<b>TC-1</b>	28,0 g (373 mmol) (10 eq)	5,0g (37,3mmol) (1 eq)	0,4733g (1,86mmol) (0,05 eq)	120°C	24 h	60,1 %

<sup>a</sup> Rendement massique calculé sur le produit lavé sec. Pertes principalement attribuées aux étapes de lavage et filtration.

Les quantités des réactifs sont exprimées en équivalents molaires.

La réaction est arrêtée après nous être assurés de la disparition du signal des fonctions alcool sur le spectre RMN <sup>1</sup>H du produit brut (4.16 ppm). Après un lavage à l'eau suivi d'un séchage, la pureté du tricarbamate final ( $T_f = 117^\circ\text{C}$ ) est validée par RMN <sup>1</sup>H (**Figure 106**). Ce spectre nous permet tout d'abord de valider la structure tricarbamate attendue du produit **TC-1** grâce notamment au signal à 3.8 ppm, intégrant pour 6 H, et correspondant aux 3 -CH<sub>2</sub>- en α des fonctions carbamate. On note également les signaux des protons du groupement éthyle restant du tricarbamate synthétisé (-CH<sub>2</sub>- quadruplet, 1.3 ppm, 2,3 H ; et -CH<sub>3</sub> triplet, 0.8 ppm, 3 H), montrant bien que la structure globale de la molécule n'a pas été perturbée par la fonctionnalisation.

Nous voyons également que, en dehors des signaux à 3.3 ppm et 2.5 ppm correspondant respectivement à l'eau et au DMSO-*d*6 utilisé comme solvant d'analyse, le produit est suffisamment pur pour être utilisé dans la suite de ce projet. Cette eau provient principalement du DMSO-*d*6 et ne gênera donc en rien les synthèses suivantes.

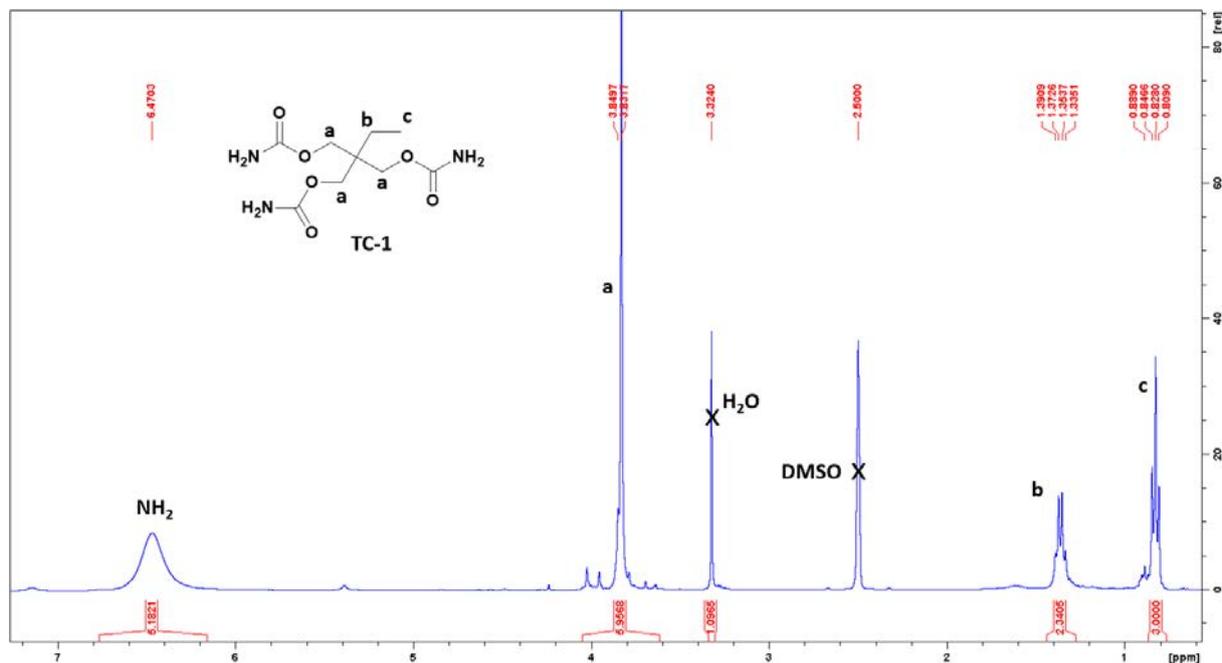


Figure 106 - Spectre RMN 1H du produit TC-1 après lavage (DMSO-*d*6, 25°C)

Maintenant que notre tricarbamate **TC-1** est synthétisé, nous pouvons le mettre en œuvre avec un aldéhyde afin d'obtenir notre réseau PU visé. Pour cette étude, plusieurs paramètres peuvent être modifiés afin de déterminer la formulation optimale. Tout d'abord, nous avons étudié le rapport entre le nombre de fonctions aldéhyde et de fonctions carbamate. Dans un second temps, c'est sur la proportion de catalyseur acide optimale que nous nous sommes penchés. Enfin, nous nous sommes intéressés à la température et à l'atmosphère optimale pour notre étape de cuisson.

A l'issue de cette étude, nous avons ainsi compilé les impacts de chacun de ces paramètres afin de mettre en lumière les compromis à faire pour optimiser ce procédé.

### 3.2.1. Influence du rapport entre fonction aldéhyde et carbamate

Du fait de la complexité de notre système en termes de fonctionnalité, il est nécessaire de clarifier certains points. Tout d'abord, il est important de différencier **équivalence molaire** ( $eq_{mol}$ ), **équivalence en fonction** ( $eq_{fct}$ ) et **fonctionnalité** ( $f$ ) pour bien comprendre les rapports de quantité entre nos deux réactifs, à savoir le tricarbamate et l'aldéhyde.

Ainsi, la particularité de ce système étant le fait que chaque fonction aldéhyde réagit avec 2 fonctions carbamate, nous nous retrouvons avec les rapports présentés dans le **Tableau 35** pour 1 mole de chacun des réactifs.

**Tableau 35 - Récapitulatif des rapports d'équivalence molaire, de fonctions et de fonctionnalité pour 1 mole de tricarbamate et 1 mole d'aldéhyde dans la réaction CA**

1 mole	Tricarbamate	Aldéhyde
Equivalence molaire ( $eq_{mol}$ )	1	1
Equivalence en fonction ( $eq_{fct}$ )	3	1
Fonctionnalité ( $f$ )	3	2

Ce tableau montre bien que, si l'on se place à l'équivalence molaire comme nous le faisons jusqu' alors, nous obtenons dans notre système 3 fonctions carbamate pour chaque fonction aldéhyde. Or, chaque fonction aldéhyde pouvant réagir avec 2 fonctions carbamate, cela signifie que pour chaque mole de fonction aldéhyde, nous avons 1 mole de fonction carbamate inutile, ce qui diminue fortement le taux de conversion total possible. Ce problème ne s'est pas présenté dans les systèmes étudiés précédemment (polymérisation linéaire) car l'équivalence molaire correspondait à un rapport fonction carbamate / fonction aldéhyde égal à 2, permettant d'atteindre la conversion théorique totale.

Nous avons illustré cela dans nos premiers essais de formation d'une résine PU dans lesquels nous avons choisi une formulation classique avec tricarbamate et benzaldéhyde, et l'acide trifluoroacétique (TFA) comme catalyseur. Dans les deux cas, l'étape de cuisson s'est opérée à 100°C pendant 24h sous air. Nous nous sommes alors intéressés à l'influence des proportions de nos réactifs, et plus particulièrement de l'impact de la quantité d'aldéhyde. Le **Tableau 36** présente les paramètres utilisés pour ces essais ainsi que les taux d'insoluble obtenus.

**Tableau 36 - Comparaison des essais en équivalence molaire et en équivalence de fonctionnalité**

Nom de l'essai	Tricarbamate (TC-1)	Benzaldéhyde	Fonction Carbamate / Fonction Aldéhyde	TFA	Temp.	Atm.	Taux d'insoluble
R-1	0,5001 g (1,90 mmol) (1 $eq_{mol}$ ) (3 $eq_{fct}$ )	0,2059 g (1,94 mmol) (1 $eq_{mol}$ ) (1 $eq_{fct}$ )	3	0,0207 g (0,2 mmol) (0,1 $eq_{mol}$ )	100°C	Air	0 %
R-2	0,5012 g (1,91 mmol) (1 $eq_{mol}$ ) (3 $eq_{fct}$ )	0,3109 g (2,93 mmol) (1,5 $eq_{mol}$ ) (1,5 $eq_{fct}$ )	2	0,0208g (0,2 mmol) (0,1 $eq_{mol}$ )	100°C	Air	31 %

Dans le premier essai, noté **R-1**, nous nous sommes donc placés en **équivalence molaire** pour nos deux réactifs principaux, ce qui a entraîné un excès de fonction carbamate par rapport aux fonctions aldéhyde disponibles (3 fonctions carbamates pour chaque fonction aldéhyde, soit une de trop). Après l'étape de cuisson, nous avons obtenu un solide blanc avec de nombreuses bulles. Cet échantillon nous a donné un taux d'insoluble de 0%, ce qui signifie que l'avancement de la réaction était trop faible pour obtenir une quelconque réticulation.

Dans le second essai, noté **R-2**, nous nous sommes placés en **équivalence de fonctionnalité** cette fois. En effet, nous avons 2,9 mmol de fonctions aldéhyde qui vont pouvoir réagir avec 5,7 mmol de fonctions carbamate, soit 2 fonctions carbamate pour chaque fonction aldéhyde, permettant ainsi de respecter la stœchiométrie de la réaction CA. Cette petite modification a un effet très positif sur l'avancement de la réaction car on mesure en fin de cuisson un taux d'insoluble moyen de 31% au lieu de 0% dans les mêmes conditions que précédemment.

Dans la suite de cette étude, toutes les formulations de nos essais seront basées sur l'essai **R-2**, en nous plaçant à un rapport entre fonction carbamate et fonction aldéhyde égal à 2.

De plus, par souci de clarté, chaque nom d'essai sera désormais associé à une référence unique sous la forme suivante : **Temp/Ald/Cata/Atm** avec **Temp** correspondant à la température de cuisson en °C (100, 110 ou 120), **Ald** correspondant à l'aldéhyde employé (B pour benzaldéhyde ou V pour vanilline), **Cata** correspondant au catalyseur acide utilisé (TFA ou EPA) associé à sa quantité en équivalent molaire par rapport au tricarbamate. Enfin, **Atm** correspond à l'atmosphère utilisée (Air ou Ar pour l'argon). Ainsi, l'essai **R-2** a pour référence **100/B/TFA(0,1)/Air**.

### 3.2.2. Influence du catalyseur acide

Comme indiqué lors de nos essais de polymérisation linéaire réalisés en masse lors de la partie **2.2.4** de ce chapitre, l'acide trifluoroacétique (TFA) employé comme catalyseur acide n'est pas adapté pour être opéré à des températures supérieures ou égales à 100°C. En effet, avec une température d'ébullition de 72°C, cet acide fort n'est pas assez stable dans le milieu réactionnel pour maintenir son activité catalytique optimale, et ce malgré une valeur de  $pK_a$  très intéressante (0,3).

## Etude de la nature du catalyseur acide

Parmi les alternatives déjà étudiées dans la partie 3.2.2 du **chapitre 2** de ce manuscrit, seul l'acide éthylphosphonique (EPA) possède les propriétés thermiques adéquates pour son utilisation en masse à des températures entre 100 et 120°C, grâce à sa température de fusion de 61°C et à un point d'ébullition très élevé de l'ordre de 330°C sous 8 Torr. C'est pourquoi cet acide a été choisi pour nos formulations **R-3 (100/B/EPA(0,1)/Air)** et **R-4 (100/V/EPA(0,1)/Air)** dont les paramètres sont présentés dans le **Tableau 37**.

Tableau 37 - Essais pour l'étude de la nature du catalyseur acide employé

Nom de l'essai	Tricarbamate (TC-1)	Aldéhyde	Catalyseur acide	Temp.	Atm.	Taux d'insoluble	Rendement massique <sup>a</sup>
<b>R-2</b> <i>100/B/TFA(0,1)/Air</i>	0,5012 g (1,91 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	<b>Benzaldéhyde</b> 0,3109 g (2,93 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	<b>TFA</b> 0,0208 g (0,18 mmol) (0,1 eq <sub>mol</sub> )	100°C	Air	31 %	91 %
<b>R-3</b> <i>100/B/EPA(0,1)/Air</i>	0,5017 g (1,91 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	<b>Benzaldéhyde</b> 0,3048 g (2,87 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	<b>EPA</b> 0,0211 g (0,19 mmol) (0,1 eq <sub>mol</sub> )	100°C	Air	4 %	87 %
<b>R-4</b> <i>100/V/EPA(0,1)/Air</i>	0,5034 g (1,91 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	<b>Vanilline</b> 0,4362 g (2,87 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	<b>EPA</b> 0,0218 g (0,19 mmol) (0,1 eq <sub>mol</sub> )	100°C	Air	2 %	100 %

<sup>a</sup> Rendement théorique prenant en compte la perte d'eau au cours de la réaction

Pour ces essais, nous avons alternativement utilisé le benzaldéhyde et la vanilline comme aldéhyde dans nos formulations. En effet, nous avons déjà remarqué lors des essais en polymérisation linéaire que le benzaldéhyde était lui aussi moins adapté au procédé en masse à cause de sa forte volatilité. Nous avons ici pu constater que la variation de nature de l'aldéhyde utilisé n'avait que très peu d'impact sur le taux d'insoluble moyen final de notre réseau. Cependant, l'impact est beaucoup plus important sur la perte de masse observée après cuisson. En effet, pour les essais **R-2 (100/B/TFA(0,1)/Air)** et **R-3 (100/B/EPA(0,1)/Air)** utilisant le benzaldéhyde, nous avons observé une perte de masse de près de 10% sur le produit final par rapport à la masse du prémix initial, et ce en prenant en compte l'eau éliminée au cours de la réaction dans le calcul. Cette perte de masse est attribuée à l'évaporation du benzaldéhyde au cours de la cuisson dans l'étuve.

A l'inverse, cette perte de masse n'est pas du tout visible dans le cas de l'essai **R-4 (100/V/EPA(0,1)/Air)**, ce qui montre bien que la vanilline est beaucoup plus adaptée que le benzaldéhyde pour notre procédé de cuisson en masse car beaucoup moins volatile. Pour cette raison, la vanilline sera utilisée dans toutes nos formulations suivantes. De plus, d'après ce tableau, il est clair que, bien que plus adapté au procédé utilisé, l'EPA reste un catalyseur moins efficace que le TFA à proportions égales. En effet, on peut voir une forte diminution du taux d'insoluble moyen pour les deux essais avec l'EPA comme catalyseur acide, et ce quel que soit l'aldéhyde utilisé. Cela peut être dû à la différence entre leurs valeurs de  $pK_a$  (0,3 pour le TFA contre 2,4 pour l'EPA). Il semble donc nécessaire, si l'on souhaite garder l'EPA comme catalyseur acide, d'adapter les proportions utilisées pour contrebalancer la plus faible activité catalytique de cet acide.

#### *Etude de la proportion de catalyseur acide*

Pour les essais suivants, nous sommes simplement partis du dernier essai **R-4 (100/V/EPA(0,1)/Air)** auquel nous avons doublé la proportion d'EPA à chaque fois afin d'étudier l'effet sur le taux d'insoluble résultant, et ainsi essayer de compenser la diminution d'activité catalytique du système. Les essais obtenus sont regroupés dans le **Tableau 38**.

**Tableau 38 - Essais pour l'étude de l'influence de la proportion employée du catalyseur acide EPA**

Nom de l'essai	Tricarbamate (TC-1)	Vanilline	EPA	Température	Atmosphère	Taux d'insoluble
<b>R-4</b> <i>100/V/EPA(0,1)/Air</i>	0,5034 g (1,91 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,4362 g (2,87 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0218 g (0,19 mmol) <b>(0,1 eq<sub>mol</sub>)</b>	100°C	Air	2 %
<b>R-5</b> <i>100/V/EPA(0,2)/Air</i>	0,5168 g (1,97 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,4362 g (2,87 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0481 g (0,44 mmol) <b>(0,2 eq<sub>mol</sub>)</b>	100°C	Air	8 %
<b>R-6</b> <i>100/V/EPA(0,4)/Air</i>	0,5011 g (1,91 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,4342 g (2,85 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0848 g (0,77 mmol) <b>(0,4 eq<sub>mol</sub>)</b>	100°C	Air	9 %

Si les résultats de ces essais montrent bien une augmentation du taux d'insoluble moyen des réseaux obtenus, les valeurs de ces taux d'insolubles moyens sont encore trop faibles pour être satisfaisantes. En effet, en multipliant par 4 la quantité d'acide dans notre formulation, nous sommes simplement passés de 2 à 9 % de taux d'insoluble moyen. Cela montre bien que l'impact de la valeur du  $pK_a$  de l'acide employé est primordial dans l'activité catalytique de celui-ci dans la réaction CA.

Néanmoins, nous ne pouvons pas augmenter indéfiniment la quantité d'EPA dans notre système. Aussi, il existe d'autres moyens d'augmenter la réactivité de notre système, et notamment en augmentant la température de l'étape de cuisson. Or, c'est ici que l'EPA montre tout son intérêt, car, contrairement au TFA, il permet de travailler à des températures plus élevées que 100°C sans être dénaturé ou éliminé par évaporation.

### 3.2.3. Influence de la température

Comme indiqué précédemment, les différents composés utilisés dans nos formulations ont été choisis afin de nous permettre de travailler à des températures supérieures à 100°C.

En effet, le benzaldéhyde et le TFA, tous deux trop volatils, ont été remplacés par la vanilline et l'EPA respectivement, bien plus stables en température. Les essais suivants, présentés dans le **Tableau 39**, montrent ainsi l'influence d'une simple augmentation de la température de 10°C à chaque fois, pour toute la durée de l'étape de cuisson, soit 24 h.

**Tableau 39 - Essais pour l'étude de l'influence de la température de l'étape de cuisson**

Nom de l'essai	Tricarbamate (TC-1)	Vanilline	EPA	Température	Atmosphère	Taux d'insoluble
<b>R-6</b> <i>100/V/EPA(0,4)/Air</i>	0,5011 g (1,91 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,4342 g (2,85 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0848 g (0,77 mmol) (0,4 eq <sub>mol</sub> )	<b>100°C</b>	Air	9 %
<b>R-7</b> <i>110/V/EPA(0,4)/Air</i>	0,5004 g (1,90 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,4308 g (2,84 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0938 g (0,86 mmol) (0,4 eq <sub>mol</sub> )	<b>110°C</b>	Air	33 %
<b>R-8</b> <i>120/V/EPA(0,4)/Air</i>	0,5036 g (1,91 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,4345 g (2,86 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0857 g (0,78 mmol) (0,4 eq <sub>mol</sub> )	<b>120°C</b>	Air	63 %

D'après les résultats de ces essais, il semble clair que l'influence de la température est prépondérante sur l'avancement de la réaction. En effet, en passant simplement de 100°C à 110°C, tout autre paramètre restant identique, le taux d'insoluble moyen du réseau obtenu passe de 9 % à 33 %. Et cette valeur monte à 63 % lorsque la température de cuisson est fixée à 120°C.

Cependant, cette forte augmentation de la conversion est probablement contrebalancée par la dégradation des fonctions carbamate au cours du temps. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie **2.2.5** de ce chapitre, les fonctions carbamate subissent une dégradation thermique d'autant plus rapide que la température est élevée. C'est pourquoi il ne nous semble pas judicieux de réaliser l'étape de cuisson à une température supérieure à 120°C, température à laquelle le 1,2-dicarbamate d'éthylène (**DC-1**) présente déjà une perte de masse de 6 % par heure (**Figure 103**). Or cette dégradation des fonctions carbamate va être à l'origine d'une limitation de densité de réticulation difficile à prédire et encore plus à contrôler. En effet, au cours de l'étape de cuisson, plusieurs fonctions carbamate seront aléatoirement dégradées au cours du temps, diminuant ainsi le nombre de nœuds de réticulation possibles, et par la même occasion, la densité du réseau formé. C'est pourquoi les taux d'insolubles restent limités malgré la tendance observée.

### 3.2.4. Influence de l'atmosphère

S'il est maintenant clair qu'une température élevée est la clé pour obtenir un haut taux d'insoluble, cet avantage sera toujours contrebalancé par la dégradation thermique des fonctions carbamate. En effet, cette dégradation va limiter la densité de réticulation atteignable et ainsi diminuer le taux d'insoluble maximal. Or, les premiers mécanismes de dégradation sont généralement liés à la présence d'oxygène dans le milieu. Dans notre cas, cet oxygène est présent lors de l'étape de cuisson dans l'atmosphère de l'étuve.

Il semble donc intéressant de vérifier si le fait de travailler dans une atmosphère inerte, c'est-à-dire sans oxygène, permet au moins de limiter la dégradation des fonctions carbamate. Pour cela, nous avons de nouveau analysé le 1,2-dicarbamate d'éthylène (**DC-1**) avec l'appareil ATG Q500 de TA Instruments. Tout comme dans l'analyse présentée en partie 2.2.5 de ce chapitre, les isothermes ont été à nouveau fixées à 100°C, 110°C et 120°C, mais sous un balayage constant d'un gaz inerte cette fois-ci, en l'occurrence l'azote, à un débit identique. Les pertes de masses sont mesurées sur une durée de 250 minutes. La **Figure 107** compare les thermogrammes obtenus à 120°C sous balayage d'air et d'azote.

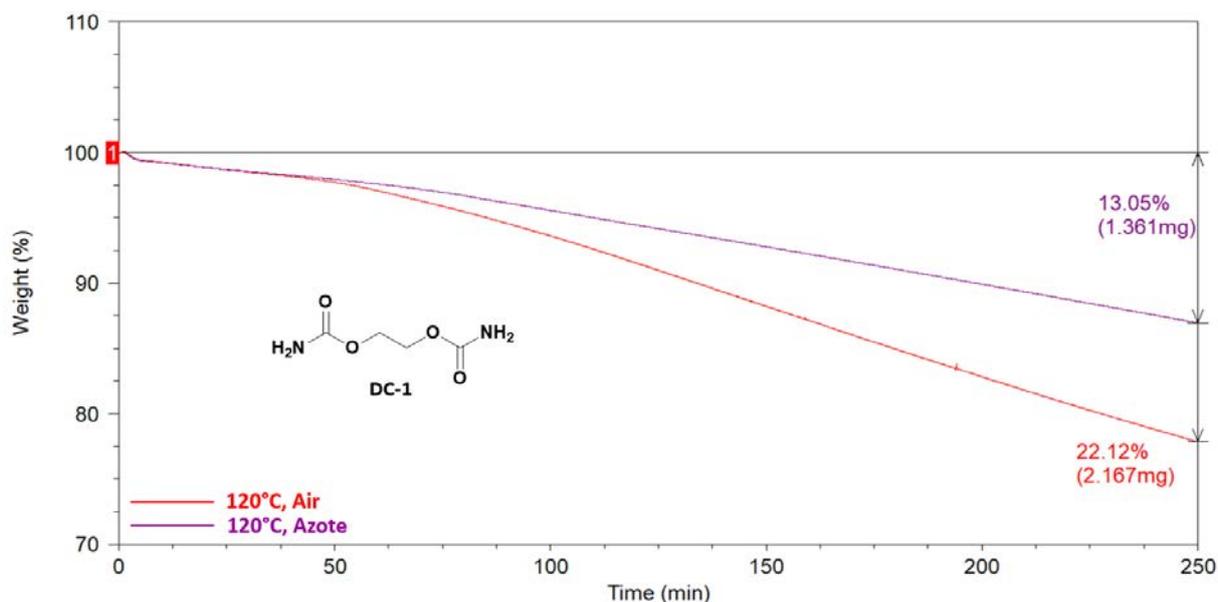


Figure 107 - Thermogrammes du 1,2-dicarbamate d'éthylène (DC-1) à 120°C sous balayage d'air et d'azote, mettant en évidence les pertes de masse après 250 minutes

Ces thermogrammes montrent bien qu'une atmosphère inerte permet de ralentir fortement la dégradation des fonctions carbamate. Ce ralentissement est particulièrement visible à la température de 120°C, où la dégradation sous air suit une pente de 6 % par heure (22,1 % de perte de masse après 250 min). Cette même dégradation, dans une atmosphère inerte telle que l'azote, suit une pente de 3,4 % par heure (13 % de perte de masse après 250 min).

Le fait de travailler en atmosphère inerte permet donc de diviser presque de moitié la vitesse de dégradation des fonctions carbamate à 120°C, ce qui permettra d'améliorer en conséquence l'avancement de la réaction.

La mise en application de ces observations est présentée dans le **Tableau 40** où les essais **R-6 (100/V/EPA(0,4)/Air)**, **R-7(110/V/EPA(0,4)/Air)** et **R-8 (120/V/EPA(0,4)/Air)**, réalisés sous air, sont comparés à leurs homologues opérés sous atmosphère inerte (Argon).

**Tableau 40 - Essais pour l'étude de l'influence de l'atmosphère de l'étape de cuisson à différentes températures**

Nom de l'essai	Tricarbamate (TC-1)	Vanilline	EPA	Température	Atmosphère	Taux d'insoluble
<b>R-6</b> <i>100/V/EPA(0,4)/Air</i>	0,5011 g (1,91 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,4342 g (2,85 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0848 g (0,77 mmol) (0,4 eq <sub>mol</sub> )	<b>100°C</b>	<b>Air</b>	9 %
<b>R-9</b> <i>100/V/EPA(0,4)/Ar</i>	0,2525 g (0,96 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,2169 g (1,43 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0435 g (0,40 mmol) (0,4 eq <sub>mol</sub> )	<b>100°C</b>	<b>Argon</b>	57 %
<b>R-7</b> <i>110/V/EPA(0,4)/Air</i>	0,5004 g (1,90 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,4308 g (2,84 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0938 g (0,86 mmol) (0,4 eq <sub>mol</sub> )	<b>110°C</b>	<b>Air</b>	33 %
<b>R-10</b> <i>110/V/EPA(0,4)/Ar</i>	0,2500 g (0,95 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,2165 g (1,42 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0467 g (0,42 mmol) (0,4 eq <sub>mol</sub> )	<b>110°C</b>	<b>Argon</b>	61 %
<b>R-8</b> <i>120/V/EPA(0,4)/Air</i>	0,5036 g (1,91 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,4345 g (2,86 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0857 g (0,78 mmol) (0,4 eq <sub>mol</sub> )	<b>120°C</b>	<b>Air</b>	63 %
<b>R-11</b> <i>120/V/EPA(0,4)/Ar</i>	0,2558 g (0,97 mmol) (1 eq <sub>mol</sub> )	0,2195 g (1,44 mmol) (1,5 eq <sub>mol</sub> )	0,0451 g (0,41 mmol) (0,4 eq <sub>mol</sub> )	<b>120°C</b>	<b>Argon</b>	82 %

L'impact de l'atmosphère dans l'étape de cuisson de nos réseaux PU est sans appel. En effet, quelle que soit la température étudiée, le taux d'insoluble moyen obtenu est significativement plus élevé lorsque l'étape de cuisson est réalisée sous argon que sous air. Cela est d'autant plus visible sur la température la plus faible, 100°C, où le taux d'insoluble moyen passe de 9% sous air à 57% sous argon. De même, ce taux d'insoluble moyen est presque doublé à 110°C lorsque l'on passe de l'air à l'argon pour l'atmosphère de l'étuve, allant jusqu'à 61%. Cependant, c'est à 120°C sous argon que l'on obtient le résultat le plus prometteur, avec un réseau PU présentant un taux d'insoluble moyen de 82%, contre seulement 63% sous air. Il semble donc exister une compétition entre cinétique de dégradation et cinétique de réaction, cette dernière étant apparemment favorisée sous argon.

Tous ces matériaux, quel que soit leur taux d'insoluble, se présentent sous la forme d'une mousse rigide et cassante de couleur orange (**Figure 108**).



Figure 108 - Photo du matériau R-11

Les nombreuses bulles présentes dans le matériau sont dues à l'évaporation de l'eau au cours de la synthèse et rendent le contrôle de l'épaisseur du matériau final difficile, d'autant plus avec la technique de prémix hétérogène utilisé. En effet, un meilleur contrôle de l'épaisseur serait possible par un mélange initial liquide, par l'ajout d'un solvant par exemple.

Les matériaux obtenus au cours de ces différents essais ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur un appareil Q10 de TA Instruments, entre -80°C et 200°C avec une pente de 10°C/min. Le programme d'analyse comprenait une première étape de chauffe jusqu'à 60°C afin d'effacer le passé thermique du matériau et éviter ainsi l'apparition d'artéfacts de mesure. Les thermogrammes des deux matériaux extrêmes **R-6** (9% d'insoluble) et **R-11** (82% d'insoluble) sont présentés en *Figure 109* et *Figure 110* respectivement.

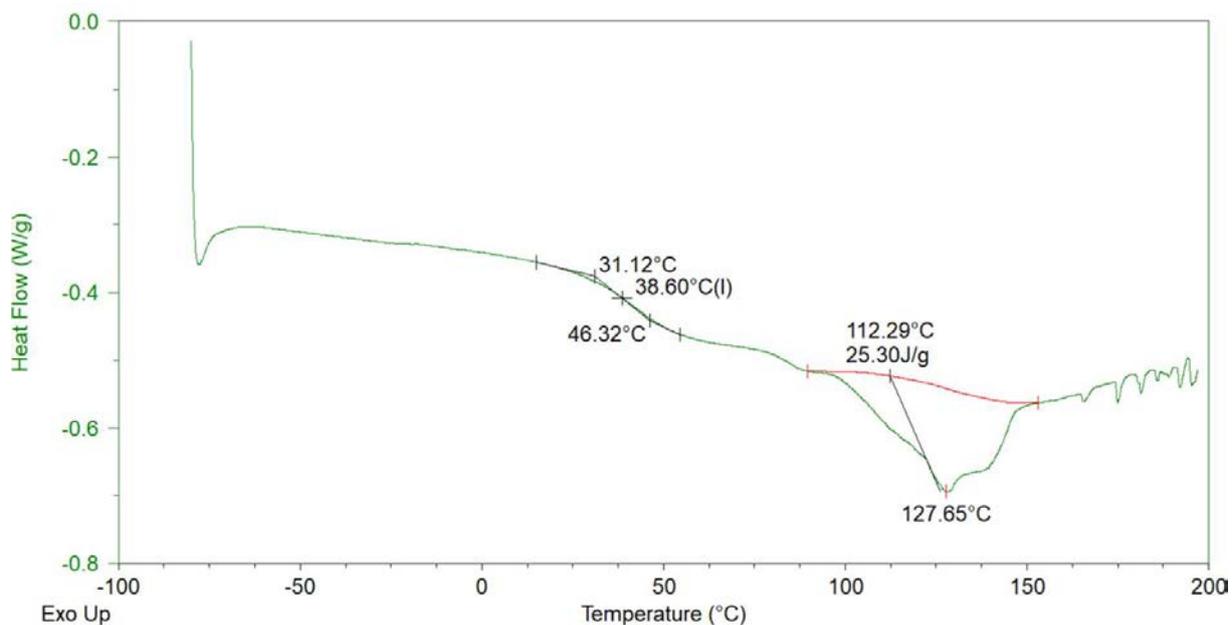


Figure 109 - Thermogramme DSC du composé R-6 (10°C/min)

Le réseau **R-6**, avec 9% d'insoluble, présente un signal endothermique très large, pouvant peut être correspondre à une fusion, avec un pic à 127°C. Or, la présence d'une température de fusion montre que le réseau est loin d'être totalement réticulé, et ne peut être qualifié de thermodurcissable qui est, par définition, infusible. De plus, ce signal très étalé peut être le signe d'un matériau inhomogène et comportant de nombreuses phases différentes.

Nous pouvons également noter la présence d'une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) à 39°C ainsi que d'une dégradation thermique après 150°C, comme le témoigne l'aspect irrégulier du signal.

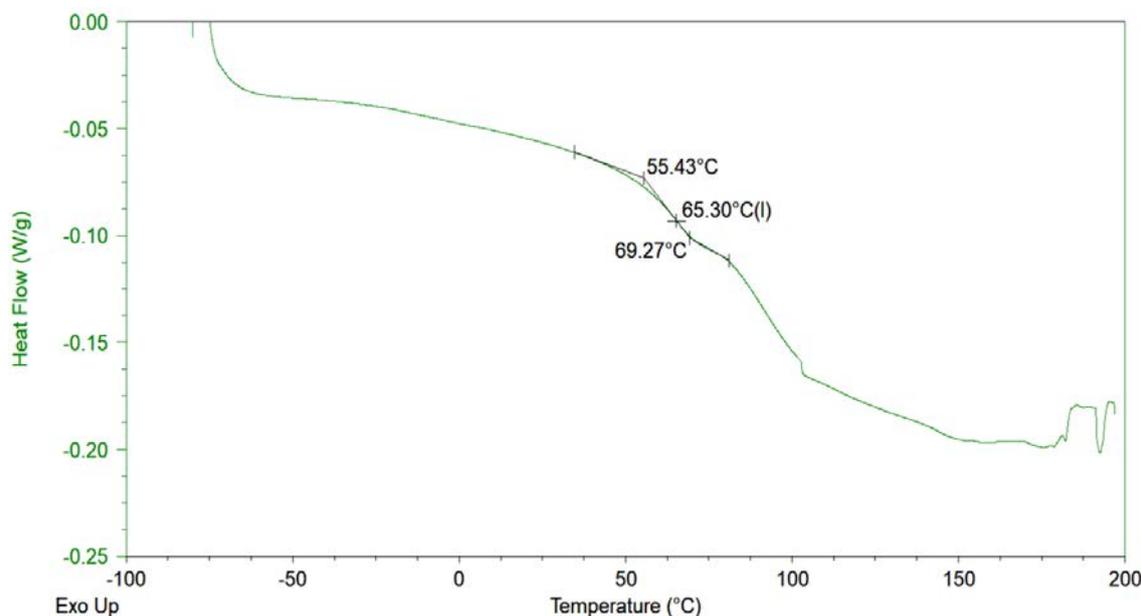


Figure 110 - Thermogramme DSC du composé R-11 (10°C/min)

Dans le cas du composé **R-11** avec un taux d'insoluble de 82%, aucune fusion n'est observée, que ce soit sur le thermogramme ou simplement à l'œil nu en chauffant le matériau. Cela est typique d'un réseau thermodurcissable dont la structure réticulée ne permet pas la fusion du matériau. En outre, l'aspect irrégulier et haché du signal à partir de 170°C témoigne des premiers signes de dégradation thermique du matériau. Enfin, on observe une valeur de  $T_g$  de 65°C, bien plus élevée que pour le réseau précédent (39°C), apportant un argument supplémentaire en faveur d'une augmentation de la conversion.

---

En conclusion de ces essais, nous avons pu obtenir des réseaux PU sans isocyanate ni phosgène par réaction CA à partir de la vanilline, en suivant une amélioration continue de notre procédé nous permettant de passer à des taux d'insoluble de 0% à 82%. Si ces résultats sont encourageants, nous sommes encore loin de la valeur visée de 100% pour le taux d'insoluble. Cela s'explique par le fait que la température, paramètre clé pour augmenter l'avancement de la réaction CA, est aussi responsable d'un phénomène de dégradation qui, à l'inverse, va limiter l'avancement total de cette réaction. De plus, l'inhomogénéité du prémix initial peut également limiter le rendement de la réaction en créant des zones de concentration de réactifs différentes. L'utilisation d'autres précurseurs permettant d'avoir un mélange liquide homogène à plus basse température pourrait résoudre ce problème.

---

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons rapporté l'intérêt que la réaction CA représente en tant que voie pour obtenir des matériaux PU sans isocyanate ni phosgène. Nous avons ainsi pu voir deux exemples utilisant cette réaction dans des applications de revêtement, en faisant réagir des polycarbamates ( $f > 2$ ) avec des polyaldéhydes ( $f \geq 4$ ).<sup>2-7</sup> Cependant, les systèmes décrits ne prennent jamais en compte l'option d'utiliser un monoaldéhyde ( $f = 2$ ) pour l'obtention de réseaux PU de cette façon.

C'est donc cette voie que nous avons explorée plus en détail, à commencer par la validation de la polymérisation linéaire avec le 1,2-dicarbamate d'éthylène. Nous avons ainsi pu constater que l'anhydride acétique utilisé jusqu'alors dans nos réactions modèles était à l'origine de nombreuses réactions secondaires limitant grandement le degré de polymérisation, nous obligeant à augmenter la température de notre procédé pour nous passer de ce produit.

La synthèse de réseaux PU à partir d'un tricarbamate et de la vanilline a ensuite été décrite pour la première fois. Ces réseaux ne sont cependant pas encore optimisés, présentant un taux d'insoluble moyen maximum de 82%, au lieu des 100% visés pour valider la réticulation totale. Cette limitation est expliquée par la dégradation du tricarbamate au cours de l'étape de cuisson, dégradation d'autant plus rapide que la température augmente. Mais en contrepartie, l'augmentation de cette température permet d'accélérer grandement la réaction.

L'optimisation de ce procédé se présente donc sous la forme d'un compromis à trouver entre dégradation des fonctions carbamate et amélioration de la réactivité par la température. En effet, la dégradation n'est jamais évitée, elle ne peut être que ralentie. C'est pourquoi la densité de réticulation de nos réseaux PU sera toujours difficile à contrôler et à prédire à cause de la disparition aléatoire de certaines fonctions carbamate au cours du temps.

En conclusion, la synthèse de matériaux thermodurcissables PU partiellement biosourcés à partir de vanilline par réaction CA est une voie prometteuse et particulièrement intéressante, mais nécessitant encore de nombreuses étapes d'optimisation pour trouver le compromis idéal entre réactivité et dégradation. L'utilisation de précurseurs polycarbamates différents peut être un premier moyen d'optimisation. En effet, en ajustant les propriétés de ces précurseurs par des structures différentes, nous pouvons obtenir des matériaux plus résistants à la température, ou bien partir d'un pré-mix initialement liquide, permettant de diminuer la température du procédé.

## Bibliographie :

- (1) Mercier, J.-P.; Godard, P. *Chimie organique, une initiation*; 1995; pp 240–241.
- (2) Argyropoulos, J. N.; Bhattacharjee, D.; Foley, P.; Spilman, G. E.; Zhang, H. Ambient Temperature Curable Isocyanate-Free Compositions for Preparing Crosslinked Polyurethanes. US20110313091 A1, December 22, 2011.
- (3) Greyson, E.; Argyropoulos, J. N.; Foley, P.; Swartz, A.; Kamber, N. E.; Slone, C.; Sekharan, M. N. Crosslinkable Composition and Method of Producing the Same. US20130172472 A1, July 4, 2013.
- (4) Popa, P. J.; Schaefer, B. W.; Argyropoulos, J. N.; Wohltmann, K. E.; Hofmann, S.; Haile, D.; Foley, P.; Li, Y. Cross-Linkable Coating Composition and Method of Producing the Same. US20140369850 A1, December 18, 2014.
- (5) Spilman, G. E.; LU, C.; Beigzadeh, D.; He, Y.; Popa, P. J.; Argyropoulos, J. N. A Method for Producing Polycarbamate, a Polycarbamate Produced Thereby and a Coating Containing the Polycarbamate. WO2015042228 A1, March 26, 2015.
- (6) Anderson, J. R.; Spilman, G. E.; Popa, P. J.; Argyropoulos, J. N. Crosslinkable Composition, a Method of Making the Same and a Crosslinked Composition Produced Therefrom. US20150166828 A1, June 18, 2015.
- (7) Silbert, S. D.; Serum, E. M.; LaScala, J.; Sibi, M. P.; Webster, D. C. Biobased, Nonisocyanate, 2K Polyurethane Coatings Produced from Polycarbamate and Dialdehyde Cross-Linking. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (24), 19621–19630. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04713>.
- (8) O’Neil, M. J.; Knovel (Firm). *The Merck Index : An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 1996.
- (9) Ciftja, A. F.; Hartono, A.; Svendsen, H. F. <sup>13</sup>C NMR as a Method Species Determination in CO<sub>2</sub> Absorbent Systems. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2013**, *16*, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.04.006>.
- (10) Trickey, J. P.; Miner, C. S.; Brownlee, H. J. Furfural Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1923**, *15* (1), 65–66. <https://doi.org/10.1021/ie50157a039>.
- (11) Fishbein, L.; Zielinski, W. L. Structural Transformations during the Gas Chromatography of Carbamates. *Chromatographia* **1969**, *2* (2), 38–56. <https://doi.org/10.1007/BF02341318>.
- (12) Daly, N. J.; Ziolkowski, F. The Thermal Decompositions of Carbamates. II. Methyl N-Methylcarbamate. *Aust. J. Chem.* **1972**, *25* (7), 1453–1458. <https://doi.org/10.1071/ch9721453>.



## Conclusion générale

---

Ce travail de recherche avait pour objectif d'explorer une voie alternative originale pour la synthèse de réseaux polyuréthane thermodurcissables, sans utiliser d'isocyanate ni de phosgène.

Nous avons pu constater à la suite d'une étude bibliographique que la voie de synthèse choisie, par réaction carbamate / aldéhyde, n'avait quasiment pas été étudiée, notamment d'un point de vue mécanistique. C'est pourquoi nous nous sommes tout d'abord intéressés à la compréhension des paramètres chimiques et procédés régissant cette réaction, et ce à travers l'étude de réactions modèles, entre le carbamate d'éthyle, monofonctionnel, et plusieurs aldéhydes, en présence d'anhydride acétique. Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- La structure diuréthane géminée caractéristique de cette réaction, permettant d'obtenir deux fonctions uréthanes sur le même carbone, particulièrement intéressante pour obtenir une forte densité de fonctions uréthane dans une chaîne polymère.
- Les conditions simples de mise en œuvre de cette réaction qui nécessite une catalyse acide et l'élimination de l'eau formée au cours de la réaction. Nous avons de plus montré que cette réaction est possible à température ambiante.
- Le rôle important de l'anhydride acétique en tant que piègeur d'eau, malgré les inconvénients que son utilisation entraîne, notamment à cause de l'apparition de réactions secondaires nécessitant son remplacement, en montant la température de réaction au-dessus de 100°C en l'occurrence.
- La possibilité d'utiliser de nombreux aldéhydes différents, et notamment la vanilline biosourcée.

En outre, nous avons proposé un mécanisme réactionnel, ce qui n'avait encore jamais été réalisé à notre connaissance pour la réaction carbamate / aldéhyde. Ce mécanisme propose notamment une activation acide du carbonyle de l'aldéhyde, deux attaques nucléophiles successives ainsi que le passage par un intermédiaire de type iminium. Néanmoins, et même si le mécanisme proposé est parfaitement en accord avec les observations expérimentales, la preuve formelle de l'existence de l'intermédiaire réactionnel manque encore pour le valider entièrement. Pour cela, un suivi RMN à froid peut être envisagé afin d'observer ce composé dont la durée de vie est très faible.

Par la suite, nous avons transposé ces résultats à des systèmes multifonctionnels modèles où nous avons rencontré les principaux verrous de ce projet. Tout d'abord, la stratégie initiale a rapidement dû être revue. En effet, si la synthèse de précurseurs polycarbamate primaires à partir de différents diols est maintenant bien maîtrisée, les polyhydroxyuréthanes carbamatés ainsi obtenu présentent une structure complexe rendant leur utilisation inadéquate pour des réactions modèles.

De plus, le dialdéhyde initialement visé par notre projet, le diformylfuran, a également dû être abandonné suite aux essais non concluants avec son homologue monofonctionnel, le 5-méthyl furfural. En effet, nous avons observé une réaction secondaire de résinification due au noyau furanique de ces composés, dans les mêmes conditions que la réaction CA. Cette réaction secondaire étant prépondérante dans nos essais avec le 5- méthyl furfural, nous avons dû nous réorienter vers un aldéhyde différent : la vanilline.

Ainsi, ce changement de stratégie nous a permis d'explorer une voie encore jamais testée, celle de la formation de réseaux par un système polycarbamate / monoaldéhyde. En effet, nous sommes parvenus à décrire pour la première fois la formation d'un réseau polyuréthane à partir d'un tricarbamate et de vanilline, après une étape de cuisson de 24h à 120°C sous argon. Cependant, les échantillons ainsi obtenu n'ont montré qu'une réticulation partielle, avec des taux d'insoluble allant jusqu'à 82% au lieu des 100% qu'un réseau thermodurcissable devrait présenter. L'explication est apportée par les analyses thermiques de nos composés, qui ont mises en évidence la présence d'une dégradation thermique des fonctions carbamate au cours de la réaction venant perturber l'avancement. La clé de cette réaction se trouve donc dans le compromis suivant :

- Il faut que la température du procédé soit suffisamment élevée pour favoriser la réaction par évaporation de l'eau.
- Mais une température trop élevée favorisera la dégradation des fonctions carbamates, perturbant ainsi la stœchiométrie de la réaction.

Dans la continuité de ce travail, il serait ainsi intéressant d'optimiser la synthèse des réseaux polyuréthane par réaction carbamate / aldéhyde jusqu'à obtenir un taux d'insoluble de 100%. Pour cela, nous pouvons compter sur le large choix de polyols pouvant être utilisés pour la synthèse de précurseurs polycarbamate à façon. Cela permettra non seulement de simplifier le procédé en utilisant des réactifs à plus faible point de fusion, ou solubles dans des solvants verts, mais également d'ajuster les propriétés finales du matériau obtenu. En effet, la structure du réseau final va être fortement dépendante des chaînes du polycarbamate utilisé, notamment en termes de densité de fonctions uréthane, ainsi que de résistance chimique et thermique. Il sera alors possible de synthétiser toute une gamme de matériaux aux propriétés thermomécaniques variées, et pouvant alors être comparés à des réseaux polyuréthane classiques.

### *Conclusion générale*

En définitive, cette voie de synthèse de réseau polyuréthane sans isocyanate ni phosgène par réaction carbamate / aldéhyde n'en est donc encore qu'à ses balbutiements. Néanmoins, la compréhension fondamentale de cette réaction décrite dans ce manuscrit, associé à nos essais modèles montrant son fort potentiel en terme d'originalité de structure et donc de propriétés, font de ces travaux de thèse une fondation sur laquelle des études suivantes plus applicatives pourront se baser.



# Annexes

---

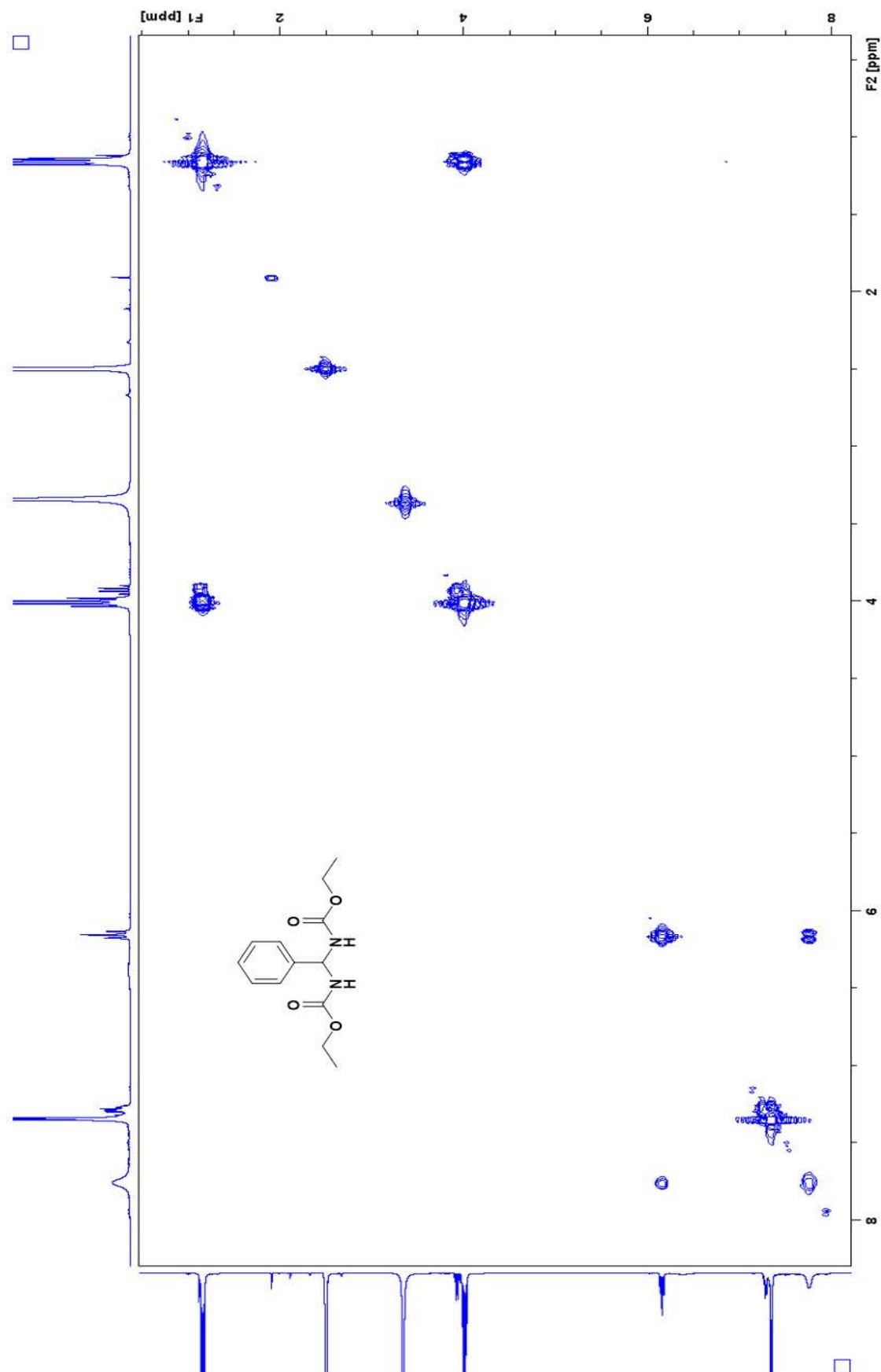
**Annexe 1 : Spectres RMN 2D de l'essai IA-1 entre le carbamate d'éthyle et le benzaldéhyde, ayant permis la validation de la structure diuréthane géminée.**

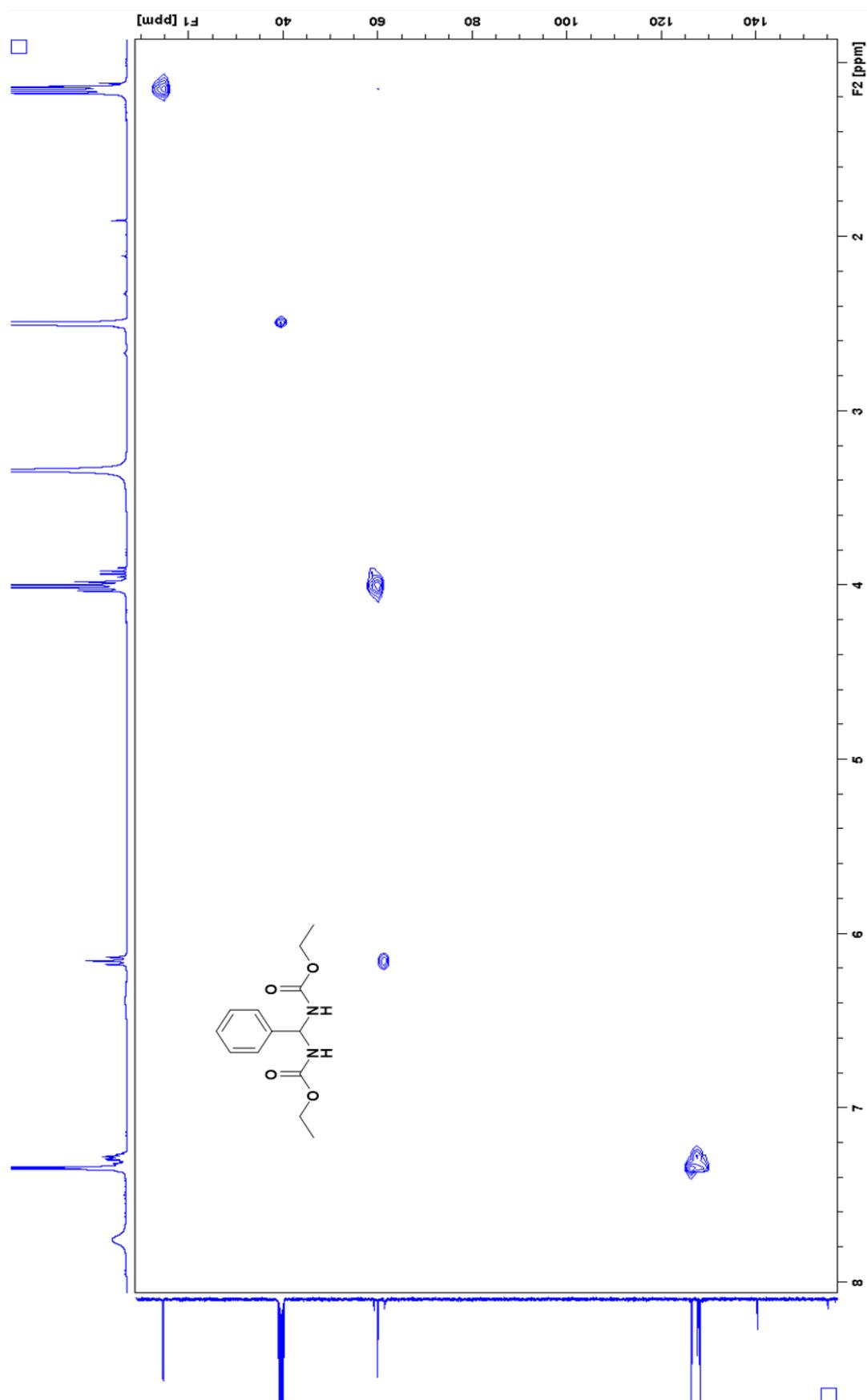
- [Annexe 1.a/ Spectre RMN COSY de IA-1 \(DMSO-d6, 25°C\).....190](#)
- [Annexe 1.b/ Spectre RMN HSQC de IA-1 \(DMSO-d6, 25°C\).....191](#)
- [Annexe 1.c/ Spectre RMN HMBC de IA-1 \(DMSO-d6, 25°C\).....192](#)

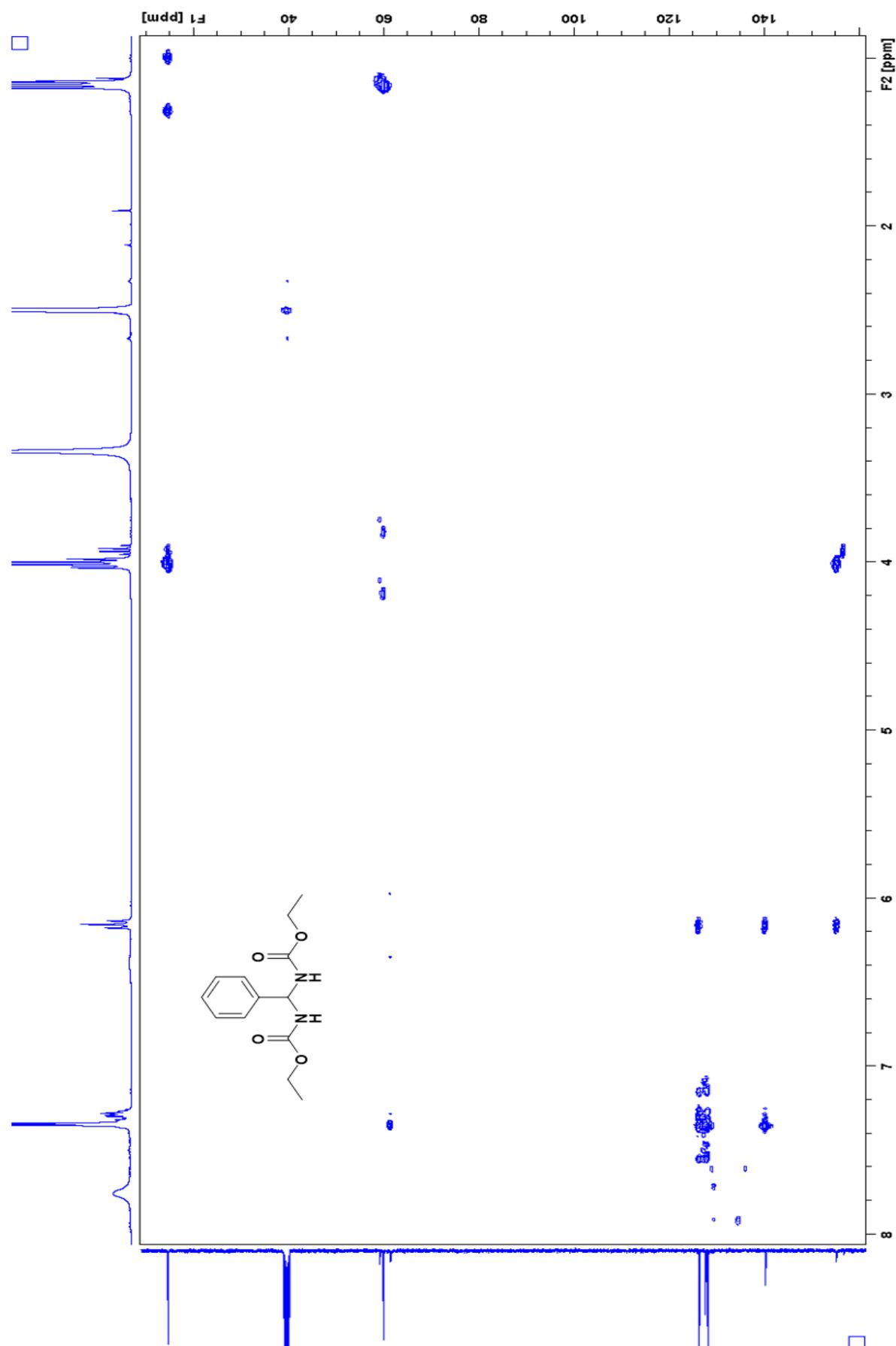
**Annexe 2 : Spectres RMN 2D de l'essai AR-1 pour tenter d'isoler l'intermédiaire réactionnel iminium de manière indirecte. Les différentes structures identifiées sont indiquées sur les septres.**

- [Annexe 2.a/ Spectre RMN COSY de AR-1 \(DMSO-d6, 25°C\).....193](#)
- [Annexe 2.b/ Spectre RMN HSQC de AR-1 \(DMSO-d6, 25°C\).....194](#)
- [Annexe 2.c/ Spectre RMN HMBC de AR-1 \(DMSO-d6, 25°C\).....195](#)

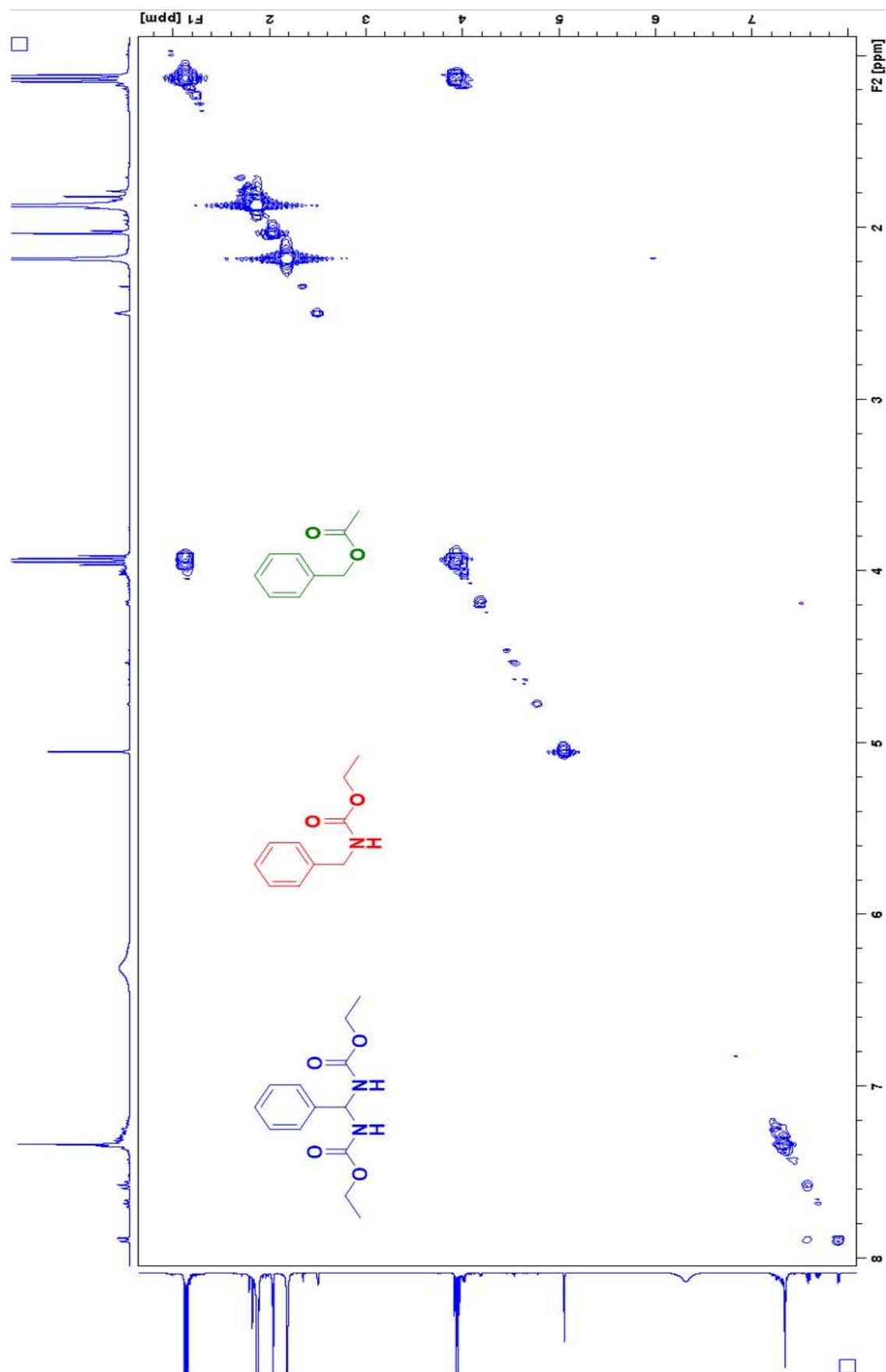
Annexe 1.a/ Spectre RMN COSY de IA-1 (DMSO-d6, 25°C)



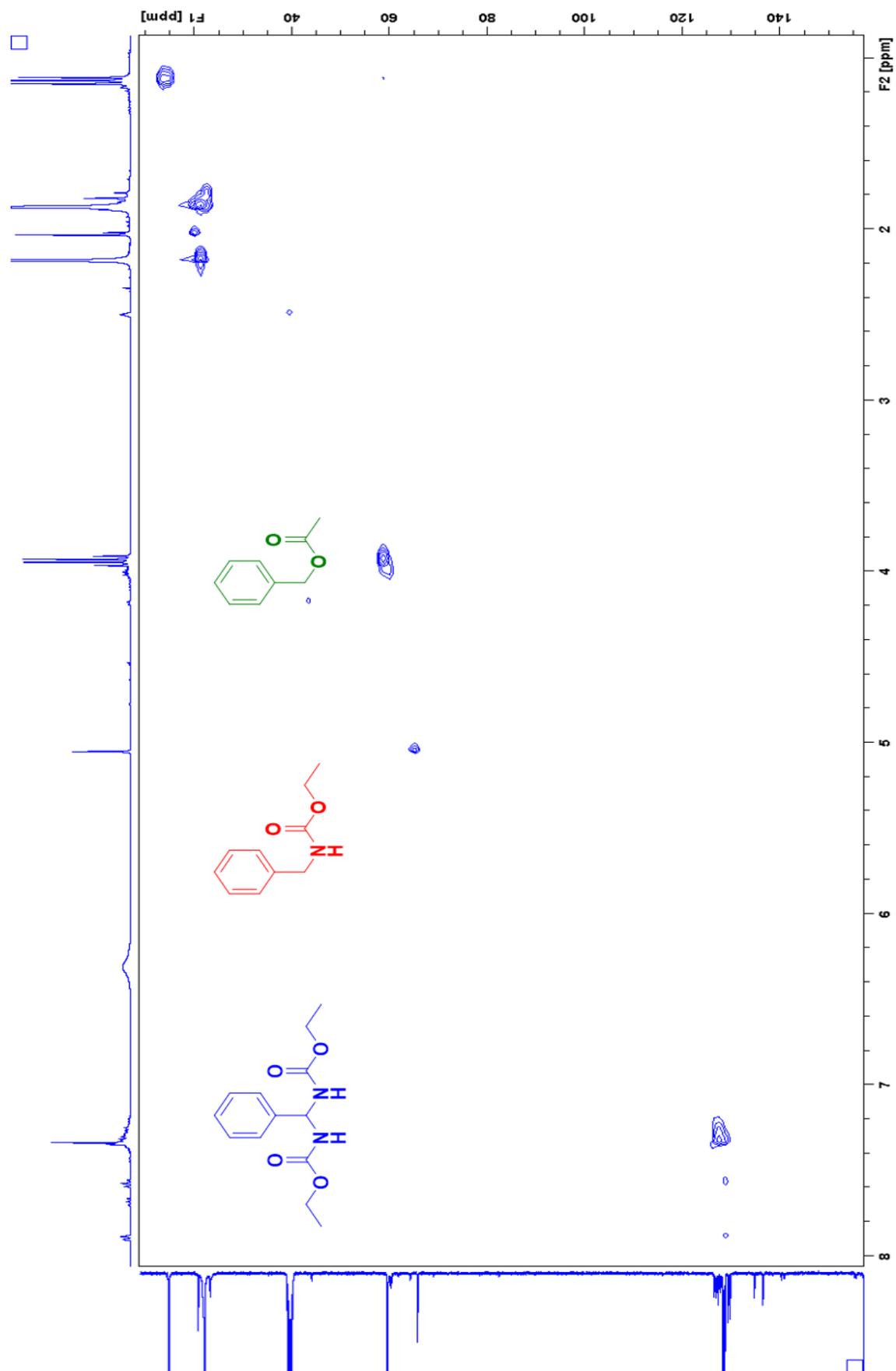
Annexe 1.b/ Spectre RMN HSQC de IA-1 (DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C)

Annexe 1.c/ Spectre RMN HMBC de IA-1 (DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C)

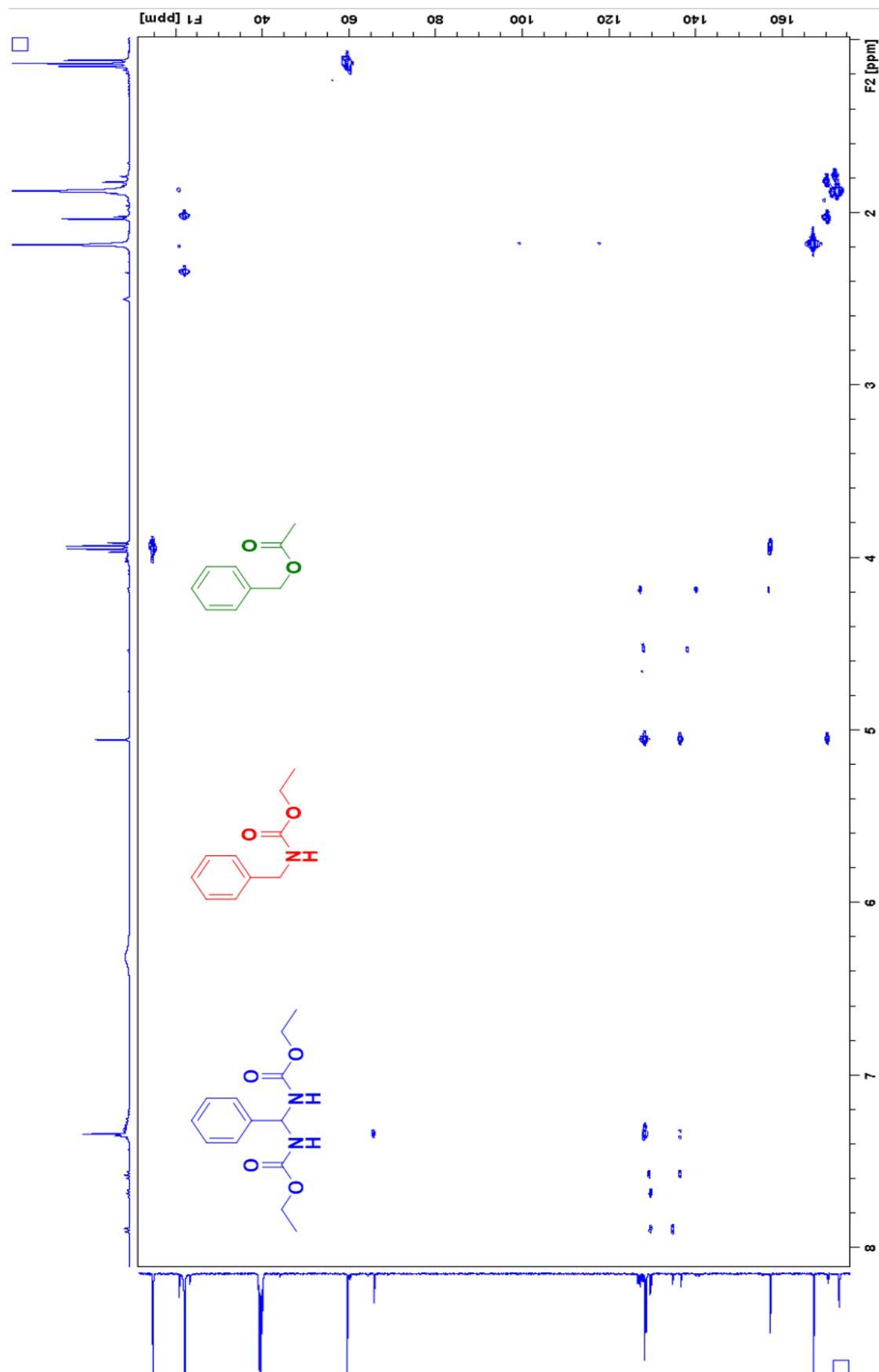
Annexe 2.a/ Spectre RMN COSY de AR-1 (DMSO-d6, 25°C)



Annexe 2.b/ Spectre RMN HSQC de AR-1 (DMSO-d6, 25°C)



Annexe 2.c/ Spectre RMN HMBC de AR-1 (DMSO-d6, 25°C)





## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : GERARD

DATE de SOUTENANCE : 27/11/2020

Prénoms : David, Stéphane, Nicolas

TITRE : Etude de la réaction Carbamate / Aldéhyde et son application vers de nouveaux matériaux thermodurcissables

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2020LYSEI105

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon (ED34)

Spécialité : Matériaux

RESUME : La grande majorité des systèmes réticulant actuellement mis en jeu dans la synthèse de matériaux thermodurcissables nécessitent l'utilisation de composés souvent dangereux pour l'environnement comme pour les opérateurs. Les polyuréthanes, particulièrement importants car utilisés dans de nombreuses applications, ne font pas exception à cette règle. En effet, ces polymères sont classiquement obtenus par polyaddition entre un polyol et un polyisocyanate, ce dernier étant issu de dérivés du phosgène très toxiques. Le développement d'alternatives plus sûres et durables présente ainsi un intérêt particulièrement important pour les équipes de recherche tant académiques qu'industrielles. Le but de ce projet est d'explorer une nouvelle alternative pour la synthèse de matériaux polyuréthanes réticulés via la réaction entre des fonctions carbamate primaires et aldéhydes. Bien que connue depuis le 19e siècle, cette réaction n'a été utilisée pour obtenir des matériaux thermodurcissables que depuis très récemment, et ce sans jamais utiliser de composés biosourcés. Cette étude débute ainsi par la compréhension de la réaction carbamate / aldéhyde en elle-même à travers l'étude de différentes réactions modèles monofonctionnelles afin de valider la faisabilité de notre stratégie. Notre proposition d'un mécanisme réactionnel vient compléter cette étude fondamentale afin de comprendre au mieux les paramètres clés de cette réaction. Nous nous sommes par la suite intéressés à des systèmes polyfonctionnels afin d'obtenir des polyuréthanes linéaires puis tridimensionnels par cette réaction, mettant en jeu des composés biosourcés, jusqu'à l'élaboration et la caractérisation des polymères obtenus. Ce travail constitue ainsi un socle sur lequel des études suivantes peuvent s'appuyer pour élaborer de nouveaux matériaux polyuréthane thermodurcissables biosourcés sans isocyanate ni phosgène.

MOTS-CLÉS : Polyuréthane, Thermodurcissables, Réticulation, Biosourcé

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'INSA de Lyon

Directeur de thèse: Etienne FLEURY

Présidente de jury : Florence POPOWYCZ

Composition du jury : Françoise MECHIN (encadrante), René SAINT-LOUP (encadrant), Sophie GUILLAUME (Rapporteuse), Philippe ZINCK (Rapporteur)