

SYNTHESE DE MONOMERES ETHYLENIQUES ISSUS DE LA BIOMASSE VEGETALE PRECURSEURS DE BIOPOLYMERES

Hana Ben Abderrazak ^a, Raouf Medimagh ^b, Sylvain Marque ^b, Damien Prim ^b
Hatem Ben Romdhane ^c, Saber Chatti ^{a*}

^a *Laboratoire de Chimie Verte, Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique (INRAP), Pôle Technologique de Sidi Thabet, Sidi Thabet 2020 Tunisie*

^b *Institut Lavoisier de Versailles, UMR CNRS 8180, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, 45, Avenue des Etats-Unis, 78 035 Versailles Cedex, France*

^c *Laboratoire de Chimie Organique Structurale-Synthèse et Etudes Physicochimiques- Faculté des sciences Tunis, campus universitaire, 2092 El Manar Tunis, Tunisie*

(Reçu le 16 Juin 2010, accepté le 28 Décembre 2010)

RESUME: De nouveaux monomères éthyléniques issus des 1,4:3,6-dianhydrohexitols (diols issus de la biomasse) et du 5-bromo-2-furaldéhyde ont été préparés selon un mécanisme non métallo-assisté suivi de la réaction de Wittig. Les monomères cibles ont été obtenus avec de bons rendements. La polymérisation du méthacrylate de benzyle isosorbide synthétisé à partir de l'isosorbide monobenzylé en présence du 2,2'-azobisisobutyronitrile mène à l'obtention du polyméthacrylate de benzyle isosorbide. La structure des différents monomères et polymère a été déterminée par différentes techniques analytiques complémentaires tels que la spectroscopie RMN du proton, du Carbone 13 et la spectroscopie IRTF. Les propriétés thermiques du polymère ont été réalisées par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et les masses molaires moyennes ont été obtenues par la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Mots clés : 1,4:3,6-dianhydrohexitols, 5-bromo-2-furaldéhyde, monomères éthyléniques, polymérisation radicalaire.

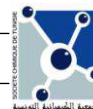
ABSTRACT: New ethylenic monomers based on 1,4:3,6-dianhydrohexitols and 5-bromo-2-furaldehyde were prepared by a metal free synthesis of furannyl-isosorbide and isomannide derivatives. The monomers were obtained with high yields. The polymerization of the unsaturated monomer using 2,2'-azobisisobutyronitrile as catalyst provides the resulting polymethacrylate benzyl isosorbide with high molecular weight. The bio-based monomers and polymer were characterized by several analytical methods such as ¹H NMR, ¹³C NMR and FTIR spectroscopy. Thermal properties of the polymer were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) and molecular weights by SEC measurements.

Key words: dianhydrohexitol, 5-bromide-2-furaldehyde, ethylenic monomers, radical polymerization.

1. INTRODUCTION

La hausse du coût de pétrole, la sensibilisation aux enjeux environnementaux et la tendance vers une chimie verte ont favorisé le développement de matériaux biorenouvelables qui sont produits soit par la modification chimique de polymères naturels abondants comme la cellulose, l'amidon et leurs dérivés [1-3], soit encore par la polymérisation de monomères naturels ou

* Correspondant, e-mail : saber.chatti@inrap.rnrt.tn



biosourcés. La possibilité d'employer ces polymères dans plusieurs domaines tels que les matériaux plastiques, les fibres et les carburants, a été largement étudiée [4-11].

Depuis plusieurs années, notre équipe de recherche s'intéresse à la valorisation de la biomasse végétale, source de matières premières organiques renouvelables, par la synthèse de monomères fonctionnels précurseurs de divers biopolymères à haute valeur ajoutée à partir de l'amidon de maïs, en particulier les 1,4:3,6-dianhydrohexitols [12] existant sous la forme de trois diols : l'isosorbide (1), l'isomannide (2) et l'isoidide (3) (Figure 1).

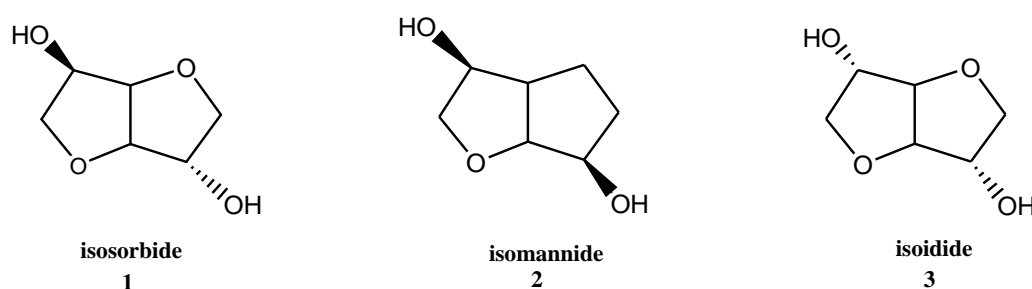


Figure 1 : Structures chimiques de l'isosorbide, l'isomannide et l'isoidide

Le grand intérêt porté pour ces diols est dû à leur rigidité, chiralité et leur non toxicité [13]. La synthèse de polymères biodégradables, à partir des 1,4:3,6-dianhydrohexitols, ayant une haute température de transition vitreuse, une bonne résistance thermomécanique et des propriétés optiques spécifiques, ont pu être élaborés tels que les polyesters [14-17], les polyéthers [18-20], les polycarbonates [21-24], les polyamides [25,26], les polyéthersulfones [27] et les polyuréthanes [28-31].

Nous décrivons dans cet article la préparation de nouveaux monomères éthyléniques incorporant des dianhydrohexitols (isosorbide ou isomannide protégés) et des hétérocycles aromatiques oxygénés fonctionnalisés (le 5-bromo-2-furaldéhyde et la morpholine) selon un processus non métallo-assisté suivi par une réaction de Wittig. De telles structures n'ont jamais été décrites dans la littérature. Ces monomères peuvent servir de précurseurs à de nouveaux polymères vinyliques tels que les polymères méthacryliques qui sont intéressants à cause de leur haute stabilité thermique et photochimique [32] et aux nombreuses applications qu'ils présentent dans le domaine des adhésifs et des biomatériaux [33].

2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. Synthèse des monomères vinyliques

Dans le but d'une meilleure utilisation et valorisation des dérivés de la biomasse, nous avons synthétisé de nouveaux monomères éthyléniques en se basant sur les 1,4:3,6-dianhydrohexitols et des hétérocycles aromatiques oxygénés et azotés.

Selon le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale, quatre monomères (**4a-d**) ont été synthétisés à partir de dianhydrohexitols monobenzylés [34], du 5-bromofuraldéhyde et de la morpholine. La structure générale de ces monomères est représentée dans le tableau I.

La synthèse de ces monomères a été réalisée selon trois voies :

i/ Les monomères **4a,b** sont synthétisés par action de l'isosorbide **2a** ou de l'isomannide monobenzylés **2b** sur le 5-bromo-2-furaldéhyde. Les produits obtenus conduisent en une deuxième

étape aux structures ciblées par réaction de Wittig en utilisant l'ylure de triphénylphosphine méthylcarbonylate d'éthyle.

ii/ Le monomère **4c** est obtenu par action de la morpholine sur le 5-bromo-2-furaldéhyde suivie de la réaction de Wittig en utilisant l'ylure de triphénylphosphine méthylcarbonylate d'éthyle.

iii/ Le troisième monomère **4d** est réalisé à partir de l'isosorbide monobenzylé **2a** et du chlorure de méthacryole.

La synthèse des deux monomères **4a,b** est réalisée en quatre étapes :

Au cours de la première étape, la réaction de monobenzylation de l'isosorbide **1** et de l'isomannide **2** est réalisée en opérant avec une quantité stoechiométrique du substrat et de bromure de benzyle dans l'eau à ébullition. Dans ces conditions, l'isosorbide et l'isomannide monobenzylés **2a** et **2b** sont obtenus avec des rendements respectifs de 30 et 32%. (Figure 2).

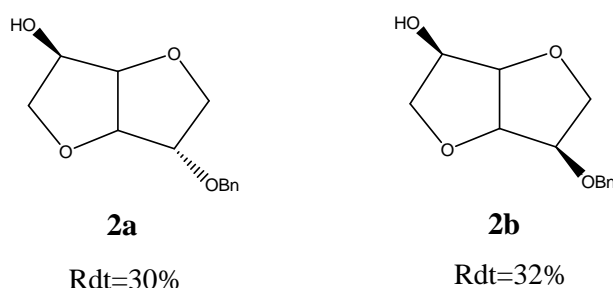
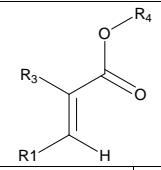
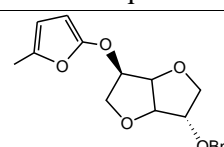
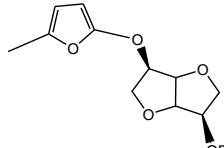
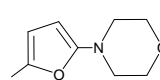
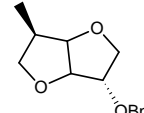


Figure 2 : Synthèse de l'isosorbide et de l'isomannide monobenzylés [34(a)]

Tableau I : Différents monomères éthyléniques synthétisés

Structure des monomères éthyléniques synthétisés					
	Monomères	R ₁	R ₃	R ₄	Rdt(%)
4a			H	CH ₂ CH ₃	53
4b			H	CH ₂ CH ₃	61
4c			H	CH ₂ CH ₃	75
4d	H		CH ₃		71

La benzylation de l'isosorbide conduit à deux isomères, monobenzylés en position *endo* et *exo* accompagnés du dérivé dibenzylé [34(a)].

Afin d'améliorer la régiosélectivité et favoriser la formation du dérivé monobenzylé en position *exo*, nous avons eu recours à la catalyse par transfert de phase (CTP) couplée à des irradiations micro-ondes (MO). La réaction a eu lieu en milieu aqueux basique (KOH), contenant un agent de transfert de phase : le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) en absence de solvant organique et pendant un temps relativement court. On remarque que les meilleurs résultats sont obtenus sous irradiation micro ondes (Tableau II). Ces résultats ont été attribués aux effets spécifiques des micro-ondes [35,36].

Tableau II : Les principaux paramètres utilisés pour la synthèse de l'isosorbide monobenzylé **2a**

Mode d'activation	T (°C)	t (min)	Rdt (%)
Micro-ondes	110	10	32
Chauffage thermique	100	30	30

La synthèse des produits **3a** et **3b** (Figure 3) est réalisée selon un procédé non métallo-assisté simple et efficace que nous avons décrite dans des travaux antérieurs [37]. Il s'agit de la réaction de dianhydrohexitols monoprotégés **2a,b** avec le 5-bromo-2-furaldéhyde en présence de carbonate de césium (2,2 éq) dans le toluène. Les rendements respectifs des produits **3a** et **3b** sont de 94% et 98%.

La synthèse des produits **4a** et **4b**, à partir de l'isosorbide ou l'isomannide monobenzylés et le 5-bromo-2-furaldéhyde, est résumée dans la figure 3 :

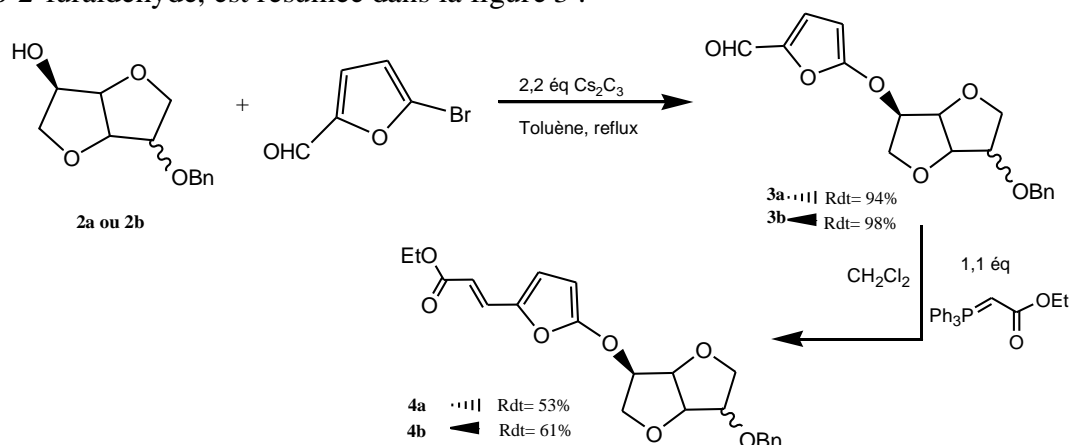


Figure 3: Synthèse des monomères **4a** et **4b**

La dernière étape est réalisée au reflux du dichlorométhane, sous atmosphère inerte, et en présence d'ylure de triphénylphosphine méthylcarbonyle d'éthyle. Dans ces conditions, les monomères **4a** et **4b** sont isolés avec des rendements respectifs de 53 et 61%.

Le monomère **4c** est obtenu en deux étapes. Une première étape qui consiste à faire réagir la morpholine sur le 5-bromofuraldéhyde pour aboutir au composé **3c** avec un rendement de 80% [38]. Ce dernier réagit à son tour sur l'ylure de triphénylphosphine méthylcarbonyle d'éthyle dans le dichlorométhane pour conduire au produit **4c** qui est isolé avec un rendement de 75% (Figure 4).

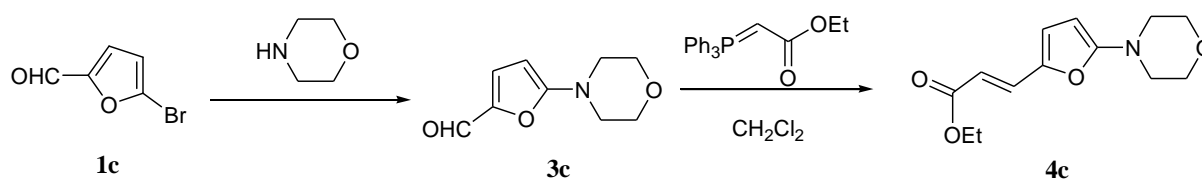


Figure 4: Synthèse du monomère **4c**

La synthèse du monomère **4d** est réalisée suite à la réaction d'alkylation de l'isosorbide monobenzylé par le chlorure de méthacryloyle dans un mélange dichlorométhane/triéthylamine à 0°C. Après 24 heures, le monomère **4d** est récupéré par une filtration du sel et d'une extraction dans le dichlorométhane. On récupère un liquide visqueux avec un rendement de 96% (Figure 5).

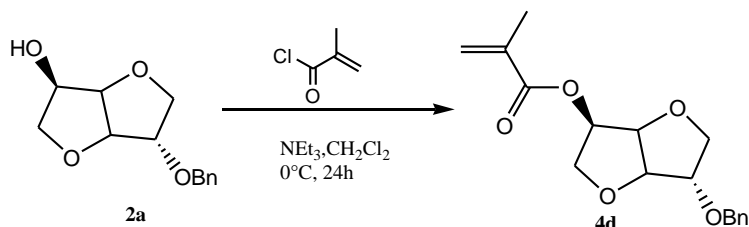


Figure 5 : Synthèse du monomère **4d**

2.2. Essai de polymérisation radicalaire du monomère **4d** :

Au cours de cette partie, nous nous sommes intéressés à la polymérisation de l'un des quatre monomères vinyliques déjà synthétisés qui est le monomère **4d**. Cette partie représente l'un des essais préliminaires de la polymérisation radicalaire de ce type de monomères. La polymérisation du monomère **4d** a été réalisée en présence du 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) utilisé comme amorceur dans le toluène à 60°C et pendant 24 heures (figure 6). Le polymère est obtenu sous forme d'un solide blanc par précipitation du mélange réactionnel dans le méthanol avec un rendement de 98%.

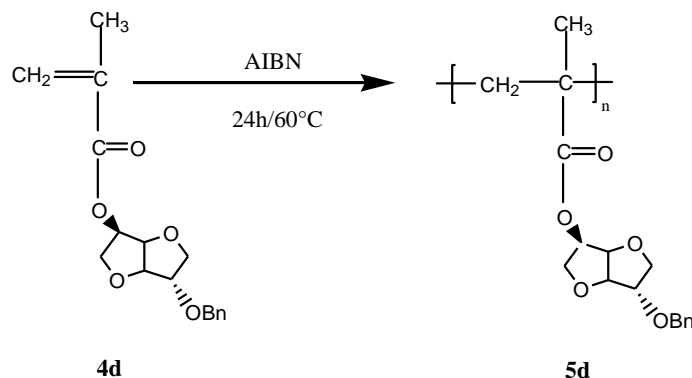


Figure 6: Synthèse du polyméthacrylate de benzyle isosorbide

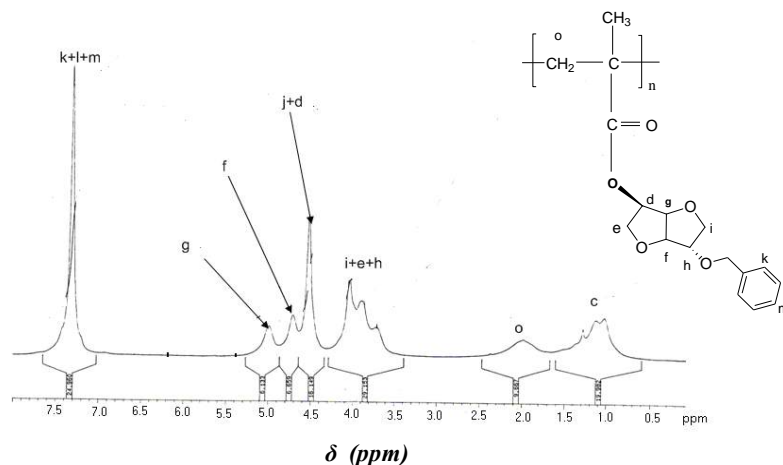
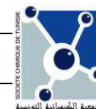


Figure 7: Spectre RMN ^1H du polyméthacrylate de benzyle isosorbide (200 MHz, CDCl_3 , Ref (TMS))



L'analyse du spectre RMN du proton (Figure 7) du polymère **5d** montre la présence de tous les protons attribuables à l'isosorbide et qui sont situés entre 1.1 et 1.6 ppm. On remarque également l'absence des pics relatifs aux protons vinyliques Ha et Hb du composé **4d**. Le proton Hc est blindé vers les champs forts et sort sous forme d'une bande large vers 1,1 ppm.

L'analyse par spectroscopie IRTF indique l'absence de la bande vers 1635 cm^{-1} de la double liaison C=C du monomère **4d**. Ceci confirme la structure du polymère vinylique **5d**. Les principales bandes d'absorption sont résumées dans le tableau IV :

Tableau IV : Principales bandes d'absorption du polymère **5d**

vibration	νCH_2	νCH_3	$\nu\text{C-O}$	νCH_{ar}	$\nu\text{C-O-C}$	$\nu\text{C=C}$
Nombre d'onde(cm^{-1})	2923	2862	1454-1714	1082	1013-1048	absente

La masse molaire moyenne du polymère est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en opérant à température ambiante, avec le THF comme éluant et en utilisant des étalons standards de polystyrène (PS). La masse molaire moyenne est de 13800 g/mol et l'indice de polymolécularité est égal à 1,35 (Tableau V).

Tableau V : Propriétés physico-chimiques du polymère **5d**

Polymère	Rendement	$M_n(\text{g/mol})$	M_n/M_w
5d	98	13800	1,35

Le comportement thermique du polymère **5d** est étudié par analyse calorimétrique différentielle (DSC) entre 25 et 250°C avec une vitesse linéaire de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. L'analyse du thermogramme révèle une température de transition vitreuse de 147°C (figure 8).

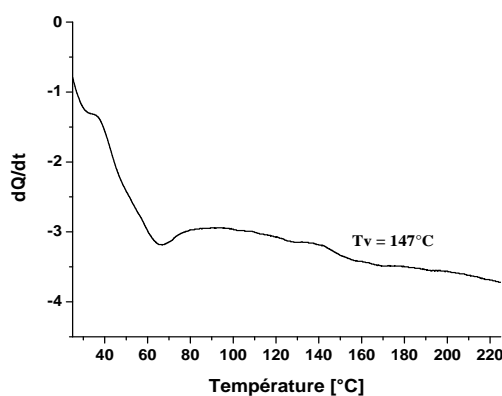


Figure 8 : Thermogramme DSC du polymère **5d**

3. CONCLUSION

Dans le but d'une meilleure utilisation des produits issus de la biomasse, nous nous sommes intéressés aux 1,4:3,6-dianhydrohexitols et plus particulièrement à l'isosorbide et l'isomannide. Nous avons essayé d'élargir cette gamme de monomères afin d'agrandir le nombre de biopolymères qui pourraient substituer les polymères conventionnels. L'intérêt a été porté à la synthèse de nouveaux monomères éthyléniques portant des groupements volumineux et qui sont préparés en

présence du 5-bromo-2-furaldéhyde et de la morpholine suivi par la réaction de Wittig. Ces nouveaux monomères éthyléniques ont été obtenus avec de bons rendements.

Dans la deuxième partie de nos travaux, nous avons réalisé la polymérisation radicalaire de l'un des quatre monomères éthyléniques déjà synthétisés. Ce dernier est obtenu par voie directe en faisant réagir l'isosorbide monobenzylé avec le chlorure de méthacryole. Le polyméthacrylate de benzyle isosorbide, préparé par un mécanisme de polymérisation radicalaire, est caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques, la RMN du proton, la RMN du carbone 13 et par l'IRTF. Il présente une température de transition vitreuse de 147°C et une masse molaire moyenne élevée de l'ordre de 13800g/mol avec un indice de polymolécularité I_p de 1,35.

4. PARTIE EXPERIMENTALE

Le dichlorométhane est utilisé sans purification préalable. L'isosorbide nous a été fourni par la société Roquette Frères (France), est purifié et recristallisé dans l'acétone.

La chromatographie sur couche mince est réalisée avec des plaques prêtes à l'emploi Merck 5567-gel de silice (épaisseur 0,2 mm). Les composés élués par CCM sont révélés par UV ($\lambda = 254$ nm) ou par l'acide cérium molybdique (CAM) puis chauffés.

Les purifications des bruts réactionnels sont réalisées par chromatographie sur colonne de gel de silice chromagel 60 (35-70 μ m).

Les spectres RMN¹H et ¹³C ont été enregistrés respectivement à 200 (500) MHz et 50 (125) MHz sur des spectromètres Bruker AC-200 et de Bruker AC-500. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hertz. Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un appareil EQUINOX 55 équipé d'un logiciel OPUS/IR.

Les mesures SEC sont réalisées à l'aide d'un appareil Knauer équipé de colonnes PLgel 5-10 μ m, à température ambiante, avec le THF comme éluant et un débit de 1 ml/ min⁻¹.

L'analyse thermique est réalisée avec un calorimètre (DSC-131, SETARAM, France), en utilisant l'azote comme gaz de refroidissement à un débit de (1.5 ml/min).

Les points de fusion ont été déterminés par DSC.

Les synthèses de l'isosorbide et l'isomannide monobenzylés sont conduites selon le mode opératoire dans la référence [34(a)]

2a : Rdt = 32% ; cristaux blancs

2b : Rdt = 30% ; cristaux blancs

Les synthèses des furfural-dianhydrohexitol sont conduites selon le mode opératoire dans la référence [37]

3a : Rdt = 94% ; cristaux jaunes

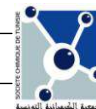
3b : Rdt = 98% ; cristaux jaunes

Synthèse des monomères **4a** et **4b** :

Dans un ballon de 50 mL, 200 mg de **3a** ou **3b** (0,605mmol, 1éq) sont introduits dans 20mL de dichlorométhane fraîchement distillé. 231,95 mg d'ylure de triphénylphosphine méthylcarbonyle d'éthyle (réactif de Wittig) (0,666 mmol, 1,1éq) sont ensuite rajoutés. Le mélange est agité sous reflux atmosphérique (ballon d'argon) pendant 20 heures. A la fin de la réaction (un contrôle par CCM étant réalisé sur le brut réactionnel à des intervalles de temps réguliers au cours de la réaction), le solvant est évaporé et le résidu est purifié sur une colonne de gel de silice (éther de pétrole /AcOEt : 40/60)

4a: C₂₀H₁₉O₆

$R_f = 0,41$ (éther de pétrole /AcOEt : 40/60); Rdt= 43 %, liquide jaune visqueux. IR (cm⁻¹): 3138,3108,3031,2970,2911,2873,1644,1579,1524. RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz), ($\delta =$ ppm ; $J =$ Hz) (δ =ppm):7,37 (m,5H_{ar}); 7,30 (d,1H, $J=16$); 6,55 (d,1H, $J=4$); 6,11 (d,1H, $J=16$); 5,43 (d,1H, $J=4$); [4,83-4,93] (m,2H); 4,62 (m,1H); 4,61 (s,2H); 4,25 (q,2H, $J=8$); [3,90-4,08] (m,5H); 1,34 (t,3H, $J=6$). RMN¹³C (CDCl₃, 50 MHz), (δ =ppm):167,33(C=O); 160,90(Cq); 141,97(Cq); 137,39(Cq); 130,57(CH=CH); 128,43(CH=CH);



127,66(CH); 127,64(CH); 117,90(CH); 112,25(CH); 86,53(CH); 85,93(CH); 83,15(CH); 80,43(CH); 73,44(CH₂); 71,40(CH₂); 69,99(CH₂); 60,14(CH₂); 14,26(CH₃).

4b: C₂₀H₁₉O₆;

R_f = 0,41 (éther de pétrole /AcOEt : 40/60); Rdt= 41%, liquide jaune visqueux. IR (cm⁻¹): 3135,3035,2964,2964,2865,1663,1582,1523. RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz), (δ = ppm ; J = Hz) δ (ppm):7,34 (m,5H_{ar}); 7,23 (d,1H, J =16); 6,49 (d,1H, J =4); 6,05 (d,1H, J =16); 5,37 (d,1H, J =4); [4,70-4,82] (m,2H); [4,52-4,54] (m,2H); 4,50 (s,2H); 4,18 (q,2H, J =4); [3,91-4,13] (m,4H); 1,27 (t,3H, J =6). RMN¹³C (CDCl₃,50MHz) (δ =ppm):167,41(C=O); 160,94(Cq); 142,04(Cq); 137,56(Cq); 130,64(CH=CH); 128,50(CH=CH); 127,97(CH); 117,99(CH); 112,30(CH); 88,34(CH); 85,99(CH); 80,66(CH); 76,61(CH); 75,90(CH); 72,65(CH₂); 71,11(CH₂); 70,66(2CH₂); 60,22(CH₂); 14,34(CH₃).

Synthèse du monomère **4c** :

Dans un ballon de 25 mL, 400 mg de morpholinofuraldéhyde **3a** (2,20 mmol, 1éq) sont introduits et dissous dans 10 mL de dichlorométhane fraîchement distillé. 919,72 mg (2,64 mmol, 1,2éq) sont rajoutés d'ylure de triphénylphosphine méthylcarbonylate d'éthyle (réactif de Wittig) instantanément soluble. Le mélange est agité sous atmosphère inerte (ballon d'argon) pendant 72 heures à reflux. Après réaction (suivi par CCM), le solvant est évaporé puis le résidu est greffé sur silice et purifié sur une colonne de gel de silice (éther de pétrole /AcOEt : 40/60).

4c:C₁₃H₂₁O₄N

R_f = 0,84 (éther de pétrole /AcOEt : 40/60); Rdt= 75 %, solide jaune, T_{fus} = 75°C. IR (cm⁻¹): 2973, 2901,2860,1691,1625,1560,1533. RMN¹H (CDCl₃, 500 MHz), (δ = ppm ; J = Hz) δ (ppm):7,27 (d,1H, J =15); 6,57 (d,1H, J =5); 5,97 (d,1H, J =15); 5,25 (d,1H, J =5); 4,23 (q,2H, J =5); 3,82 (m,1H); 3,27 (m,1H); 1,31 (t,3H, J =10). RMN¹³C (CDCl₃, 125 MHz) δ (ppm):167,78(C=O); 160,67(Cq); 140,02(Cq); 130,42(CH=CH); 119,40(CH=CH); 109,46(CH) 86,73(CH); 65,96(2CH₂); 59,94(CH₂); 46,81(2CH₂); 14,36(CH₃).

Synthèse du monomère **4d**:

La réaction d'alkylation de l'isosorbide monobenzylé par le chlorure méthacrylate de méthyle est réalisée à 0°C pendant 24 heures dans un mélange dichlorométhane/triéthylamine à 0°C. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince. Après 24 heures, le monomère **4d** est récupéré par extraction dans le chloroforme suivi d'une filtration du sel. On récupère un liquide visqueux avec un rendement de 96%.

R_f =(éther de pétrole /AcOEt : 40/60); Rdt=75%, cristaux blancs, T_{fus} = 85°C. IR (cm⁻¹): 1740, 1635, 1460, 1210, 1150, 1092, 1019. RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz), δ (ppm):7,30 (m,5H); 6,15 (s,1H); 5,60 (s,1H); 5,15 (m,1H); 4,85 (m,1H); 4,55 (m,3H); 3,80 (m,5H); 1,95 (s, 3H). RMN¹³C (CDCl₃,50MHz) (δ =ppm): 167,42(C=O); 137,05(Cq); 136,20(Cq); 128,60(CH); 128,50(CH); 127,98(CH); 124,80(C_{vinyle}); 84,63(CH); 83,99(CH); 76,30(CH); 71,60(CH₂); 69,40(CH₂); 68,70(CH₂); 67,55(CH₂); 18,01(CH₃).

Synthèse du polyméthacrylate de benzyle isosorbide :

Dans un tube cylindrique en Pyrex spécialement adapté pour un réacteur micro-ondes monomode, 0.5g du monomère **4d** sont dissous dans le toluène puis 1% d'AIBN est ajouté dans le milieu réactionnel. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 24 heures. Une solution visqueuse est obtenue et refroidie. Le polymère est obtenu par précipitation dans le méthanol. Il est ensuite purifié est séché sous vide à 50°C pendant 48 heures.

IR (cm⁻¹): 2923,2869,1726,1454,1082,1048,1013. RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz), δ (ppm):7,35 (s,5H); 5,00 (s,1H); 4,71 (s,1H); 4,52 (m,3H); 4,01 (m,5H); [1,70-2,50] (massif,2H); 1,1 (m,3H). RMN¹³C (CDCl₃, 50MHz) δ (ppm):178,12(C=O); 139,14(Cq); 128,42(CH); 87,34(CH); 83,55(CH); 80,66(CH); 75,23(CH); 73,55(CH₂); 71,21(CH₂); 69,78(CH₂); 54,67(CH₂); 45,84(Cq); 19,78(CH₃).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Gandini, *Macromolecules*, **2008**, 41, 9491–9504.
- [2] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, S. Perrier, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2046–2064.
- [3] (c) M. Tizzotti, A. Charlot, E. Fleury, M. Stenzel, J. Bernard, *J. Macromol. Rapid Commun.*, **2010** DOI: 10.1002/marc.201000072.
- [4] C. K. Williams et M. A. Hillmyer, *Polym. Rev.*, **2008**, 48, 1923.
- [5] M. A. R. Meier, J. O. Metzger et S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1788



- [6] (a) A. krouf, S. Boufi, R. El Gharbi, N. M. Belgacem et A. Gandini, *Polym. Bull.*, **1996**, *37*, 589. (b) A. krouf, M. Abid, S. Boufi, R. El Gharbi et A. Gandini, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 2755.
- [7] S. Gharbi, J. P. Andryolety et A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, **2000**, *36*, 463.
- [8] S. Abid, R. El Gharbi et A. Gandini, *Polym.*, **2004**, *45*, 5793.
- [9] A. Afli, S. Gharbi, R. El Gharbi, Yves Le Bigot et A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, **2001**, *38*, 667.
- [10] S. Abid, S. Mattoussi, R. El Gharbi et A. Gandini, *Polym. Bull.*, **2006**, *57*, 43.
- [11] (a) L. Shen, E. Worrell, M. Patel, *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, **2010**, *4*, 25–40. (b) A. Hoglund, M. Hakkarainen, A.-C Albertsson, *Biomacromolecules*, **2010**, *11*, 277–283.
- [12] (a) H. R. Kricheldorf, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *4*, 599. (b) D. Braun et M. Bergmann, *J. Prakt. Chem.*, **1992**, *334*, 298. (c) F. Fenouillot, A. Rousseau et G. Colomines, R. Saint-Loup et J.-P. Pascault, *Progress in Polymer Science*, **2010**, *35*, 578.
- [13] P. Stross et R. Hemmer, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1991**, *49*, 119-173.
- [14] M. Okada, K. Tachikawa et K. Aoi, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 2729.
- [15] M. Okada, K. Tsunoda, K. Tachikawa et K. Aoi, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **2000**, *77*, 338.
- [16] H. R. Kricheldorf, S. Chatti, G. Schwarz, R. P. Kruger, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **2003**, *41*, 3414.
- [17] R. Storbeck, M. Rehahn et M. Ballauff, *Makromol. Chem.*, **1993**, *194*, 53.
- [18] S. Chatti, M. Bortolussi, A. Loupy, J. C. Blais, D. Bogdal et M. Majdoub, *Eur. Polym. J.*, **2002**, *38*, 1851.
- [19] S. Chatti, M. Bortolussi, A. Loupy, J. C. Blais, D. Bogdal et P. Roger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *90*, 1255.
- [20] S. Chatti, M. Bortolussi, A. Loupy, J. C. Blais, D. Bogdal, *Eur. Polym. J.*, **2004**, *40*, 561.
- [21] S. Chatti, G. Schwarz, H. R. Kricheldorf, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 9064.
- [22] S. Chatti, H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 3616–28.
- [23] H. R. Kricheldorf, S. Bohme, G. Schwarz, *Macromol Rapid Com.*, **2002**, *23*, 803.
- [24] S. J. Sun, G. Schwarz, H. R. Kricheldorf et T. C. Chang, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 1125.
- [25] A. Caouthar, A. Loupy, M. Bortolussi, J. C. Blais, L. Dubreucq, A. Meddour, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 6480.
- [26] A. Caouthar, P. Roger, M. Tessier, S. Chatti, J. C. Blais, M. Bortolussi, *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 220.
- [27] S. Chatti ; M. A. Hani ; K. Bornhorst ; H. R. Kricheldorf, *High Performance Polymers Journal*, **2009**, *21*, 105.
- [28] E. Cognet-Georjon, F. Mechin et J. P Pascault, *Macromol Chem Phy.*, **1995**, *196*, 3733.
- [29] M. Beldi, R. Medimagh, S. Chatti, S. Marque, D. Prim et A. Loupy, *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 415.
- [30] F. Bachmann, J. Reimer, M. Ruppenstein et J. Thiem, *Macromol. Rapid. Comm.*, **1998**, *19*, 21.
- [31] F. Bachmann, J. Reimer, M. Ruppenstein et J. Thiem, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 34, 9.
- [32] Y. Itoh, T. Goshima, H. Shirai, *J. Appl. Polym. Testing*, **2001**, *14*, 343.
- [33] Z. Zhue, Z. Kang, C. Li, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, *5*, 3016.
- [34] (a) D. Abenhaim, A. Loupy, L. Munnier, R. Tamion, F. Marsais et G. Quéguiner, *Carbohydr. Res.*, **1994**, *261*, 255–263. (b) R. Tamion, F. Marsais, P. Ribereau, G. Quéguiner, D. Abenhaim et A. Loupy, *Tetrahedron Asymmetry*, **1993**, *4*, 1879. (c) S. Chatti, M. Bortolussi et A. Loupy, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4365.
- [35] L. Perreux et A. Loupy, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9199.
- [36] L. Perreux et A. Loupy, Weinheim, Germany: Wiley-VCH., **2006**, 134.
- [37] R. Medimagh, H. B. Abderrazak, I. Aouam, I. Gabsi, S. Marque, T. B. Ayed, S. Chatti et D. Prim, *J. Soc. Chim. Tunisie.*, **2009**, *11*, 167.
- [38] (a) R. Medimagh, S. Marque, D. Prim, S. Chatti, et H. Zarrouk, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 2191-2197. (b) D. Prim, G. Kirsch, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 6511-6526. (c) D. Prim, G. Kirsch, J-FNicoud, *Synlett.*, **1998**, 383-384. (d) E. Migianu, D. Prim, G. Kirsch, *Synlett.*, **2000**, 459-462.