

Université des Sciences et Technologies de Lille
Ecole Doctorale de
Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille
Molécules et Matière Condensée

Par Jonathan LAI

Soutenue le 23 novembre 2011

**Ethers en C8 dérivés de polyéthylènes glycols, de
l'isosorbide et du sorbitol : synthèse par télomérisation du
butadiène et étude des propriétés amphiphiles**

Directeurs de thèse :

M. André MORTREUX, Professeur à l'USTL
M. Jean-Marie AUBRY, Professeur à l'ENSCL

Devant le jury composé de :

Président :

M. Jacques MUZART, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Reims

Rapporteurs :

M. Jean LACHAISE, Professeur à l'Université de Pau

M. François JEROME, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Poitiers

Examineurs :

M. André MORTREUX, Professeur à l'USTL

M. Jean-Marie AUBRY, Professeur à l'ENSCL

M. Mathieu SAUTHIER, Professeur à l'USTL

Invités :

Mlle. Valérie MOLINIER, Maître de Conférences à l'ENSCL

M. Yves CASTANET, Professeur à l'USTL

Université des Sciences et Technologies de Lille
Ecole Doctorale de
Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille
Molécules et Matière Condensée

Par Jonathan LAI

Soutenue le 23 novembre 2011

**Ethers en C8 dérivés de polyéthylènes glycols, de
l'isosorbide et du sorbitol : synthèse par télomérisation du
butadiène et étude des propriétés amphiphiles**

Directeurs de thèse :

M. André MORTREUX, Professeur à l'USTL
M. Jean-Marie AUBRY, Professeur à l'ENSCL

Devant le jury composé de :

Président :

M. Jacques MUZART, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Reims

Rapporteurs :

M. Jean LACHAISE, Professeur à l'Université de Pau

M. François JEROME, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Poitiers

Examineurs :

M. André MORTREUX, Professeur à l'USTL

M. Jean-Marie AUBRY, Professeur à l'ENSCL

M. Mathieu SAUTHIER, Professeur à l'USTL

Invités :

Mlle. Valérie MOLINIER, Maître de Conférences à l'ENSCL

M. Yves CASTANET, Professeur à l'USTL

A ma famille et à Aurore,

Remerciements

Au terme de ce doctorat, je tiens tout d'abord à remercier les directeurs d'unité Lionel Montagne (UCCS), Jean-Marie Aubry (CMF) et Jean-Marc Lefèbvre (Institut Chevreul) pour avoir soutenu et porté à bien ce projet de thèse, ainsi que le CNRS et la région Nord-Pas-de-Calais pour l'avoir co-financé.

Je remercie les Professeurs André Mortreux et Jean-Marie Aubry de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs ce qui a encouragé à une diversité d'échanges entre nos spécialités respectives, ainsi que leur soutien pour mes différentes participations dans de nombreux congrès français et étrangers.

J'exprime aussi mes remerciements, tout particulièrement, pour le Professeur Mathieu Sauthier et le Docteur Valérie Molinier pour leur gentillesse, leur disponibilité et la transmission de compétence dans leurs domaines, ainsi que leur passion pour la recherche. Un grand merci à Yves Castanet, Professeur émérite à la retraite, pour m'avoir apporté son expérience personnelle sur de nombreux domaines de la chimie et de m'avoir ainsi prêté une oreille attentive à mes nombreuses questions ouvertes.

Je remercie les membres du jury, les Professeurs Jean Lachaise et Jacques Muzart, ainsi que le Docteur François Jérôme d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie le Professeur Dominique Langevin et le Docteur Anniina Salonen du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay pour leur chaleureux accueil et leur expertise sur la compréhension des phénomènes « mousses ». Je remercie également le laboratoire UCCS Artois et notamment le Docteur Hervé Bricout pour sa gentillesse et son savoir-faire dans la synthèse de ligand trisulfoné nécessaire à nos travaux.

J'ai eu l'honneur d'encadrer deux stagiaires pendant ce travail de thèse. Je tiens donc à remercier Messieurs Paul Alvares-Capote (Licence Professionnelle de Chimie) et Yann Philippon (Master de Chimie 1^{ère} année). Ils ont contribué aux résultats contenus dans ce manuscrit, ainsi qu'aux études annexes de la thèse. Merci également à Laurianne Moity et Fermin Ontiveros pour leur participation au projet (étude COSMO, synthèse de C_8E_4) et leur bonne humeur qui m'a donné plaisir à travailler en formulation.

Merci au Docteur François-Xavier Legrand, ancien camarade de paillasse, qui s'est investi afin de réaliser les manipulations RMN à haut champ ; Je n'oublierai pas les longues discussions scientifiques sur tous sujets et les synergies catalyse / formulation que nous avons eues. Merci au Docteur Sandra Bigot qui s'est chargée de mon apprentissage en début de thèse et m'a montré tout ce qui ne fallait pas faire en télomérisation. Je n'oublierai pas les deux années passées en votre compagnie et les bons moments que nous avons partagés.

Une dédicace spéciale pour le Professeur Christel Pierlot et les collègues de la « Chimie Itinérante » pour leur soutien et leur bonne humeur durant les nombreuses sorties de vulgarisation scientifique effectuées lors de cette thèse.

Je n'oublierai pas mes collègues de travail du laboratoire de catalyse : Benoît Wahl et Romain Pruvost (attention au BuLi !) de la « Dream Team Carbonylation » et Samir Ibn El Alami pour ses discussions philosophiques.

Je remercie et dédie ce travail à ma famille et à Aurore, qui ont toujours cru en mes capacités et m'ont donné la force et la confiance dans les moments les plus difficiles pour aboutir à ce travail de thèse et à la personne que je suis aujourd'hui.

Enfin, merci à toutes les personnes que je n'ai pas citées ici et qui se reconnaîtront dans ces quelques lignes.

Résumé

Ce mémoire décrit la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques d'amphiphiles à base d'éthylènes glycols, d'isosorbide et de sorbitol. Dans un contexte de chimie verte, la télomérisation du butadiène, une réaction pallado-catalysée et industriellement viable, a été utilisée pour obtenir des éthers en chaînes C8 insaturées. Cette réaction, économe en atomes et en énergie, est une voie alternative aux réactions de Williamson et de glycosylation de Fischer et est applicable à de nombreux substrats dont les polyols naturels. Elle permet d'accéder à des amphiphiles non ioniques possédant une chaîne octadiényle dont les caractéristiques sont peu explorées dans la littérature.

Ainsi, les propriétés physicochimiques des octadiényl- et octyl-éthers à base de tri- et tétra-éthylènes glycols ont été comparées à l'aide de la notion de HLD afin d'évaluer l'influence que peut avoir la présence des doubles liaisons sur ces propriétés.

Ce manuscrit décrit une application de la réaction de télomérisation avec l'isosorbide comme nucléophile. L'isosorbide est un diol asymétrique issu de la biomasse végétale dont les éthers sont de bons candidats pour remplacer les éthers d'éthylènes glycols courts reprotoxiques. La réaction de télomérisation avec ce substrat a donc été optimisée vers la production d'espèces amphiphiles mono-alkylées spécifiques en tenant compte de la dissymétrie de la molécule.

L'un des plus grands défis dans la synthèse de tensioactifs à base de polyols est de limiter la substitution à une seule chaîne, afin de conserver des propriétés amphiphiles. Ce défi a été envisagé dans le cas du sorbitol, un hexitol issu de l'hydrogénation du glucose dont les éthers sont difficilement accessibles au niveau industriel. Par conséquent, la télomérisation du sorbitol, suivie de l'hydrogénation des produits, a permis d'obtenir une fraction de mono-éthers dont les performances, notamment en tant qu'agent moussant, sont analogues voire supérieures à l'octylglucoside, un agro-tensioactif 100% biodégradable.

Titre : Ethers en C8 dérivés de polyéthylènes glycols, de l'isosorbide et du sorbitol : synthèse par télomérisation du butadiène et étude des propriétés amphiphiles

Mots clés : Télomérisation, isosorbide, sorbitol, palladium, éther d'éthylène glycol, microémulsion, pouvoir moussant, hydrotrope, tensioactif.

Abstract

This paper describes the synthesis and physicochemical studies of amphiphiles based on ethylene glycol, isosorbide and sorbitol. Noteworthy in the present context of green chemistry, the telomerization of butadiene, a pallado-catalyzed and industrially viable reaction, was used to obtain the corresponding unsaturated C8 ethers with a high atom-economy and smooth reaction conditions. The procedure thus advantageously substitutes the Williamson reaction and the Fischer glycosylation and is applicable to many substrates including biobased polyols from starch.

This reaction provides a straight forward and environmentally benign access to non-ionic amphiphilic compounds with an octadienyl chain that can be hydrogenated to give the saturated derivatives. The physicochemical properties of octadienyl and octyl ethers based on tri- and tetra-ethylene glycol were compared using the HLD concept in order to determine the effects induced by the presence of unsaturations in the C8-chain on those properties.

This manuscript describes an application of this reaction with isosorbide as nucleophile. Isosorbide is an asymmetric diol issuing from biomass. The corresponding ethers are good candidates to replace harmful short-ethers derived from ethylene glycols. The telomerization reaction with this substrate has been optimized to produce amphiphilic mono-alkylated species, taking into account the dissymmetry of the molecule.

One of the biggest challenges in the synthesis of polyol-based surfactants is to limit the alkylation to one chain in order to maintain amphiphilic properties. This challenge has been issued in the case of sorbitol, a hexitol obtained from the hydrogenation of glucose. Ethers derived from sorbitol are currently not easily accessible at the industrial scale. By hydrogenation of the products of telomerization, a fraction of pure saturated monoethers has been synthesized at the laboratory scale. The performances of this product, especially as foaming agent, are similar or even better than the ones of octylglucoside, a 100 % biodegradable agro-based surfactant.

Title: C8 ethers derived from polyethylene glycols, isosorbide and sorbitol: synthesis *via* butadiene telomerization and their amphiphilic properties

Keywords: Telomerization, isosorbide, sorbitol, palladium, ethylene glycols ethers, microemulsion, foam, hydrotrope, surfactant

Abréviations utilisées

AcOEt	Acétate d'éthyle
APG / C_iG_j	AlkylPolyGlucoside ; i=nombre de carbone de la chaîne carbonée et j=nombre de motifs glucoside
APP	AlkylPolyPentoside
C_iE_j	Ether d'éthylène glycol ; i=nombre de carbone de la chaîne hydrophobe et j=nombre de motifs éthylène glycol
C_iGly₁	Ether de glycérol ; i=nombre de carbone de la chaîne hydrophobe
CMC	Concentration Micellaire Critique
CMR	Cancérigène Mutagène Reprotoxique
COSMO	COnductor-like Screening MOdel
COSY	COrrélation SpectroscopY
COV	Composé Organique Volatil
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DLS/ELSD	Dynamic Light Scattering
DMAc	Diméthyl acétamide
DMF	Diméthyl formamide
DMI	Diméthyl isosorbide
DMSO	Diméthyl sulfoxyde
DPPB	Diphénylphosphino butane
DPPE	Diphénylphosphino éthane
DPPM	Diphénylphosphino méthane
DPPP	Diphénylphosphino propane
DR13	Disperse Red 13 (colorant)
EACN	Equivalent Alkan Carbon Number
ECN	Equivalent Carbon Number
GC	Chromatographie en phase gaz
HLB	Hydrophilic Lipophilic Balance
HLD	Hydrophilic Lipophilic Deviation
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
HRMS	High Resolution Mass Spectra
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
iBuCOMe	<i>isobutyl</i> méthyl cétone
LABS	AlkylBenzèneSulfonate Linéaire
MAC	Concentration Minimale d'Agrégation
MeCOEt	Ethyl méthyl cétone
MOMPP	Mono (<i>ortho</i> -méthoxyphényl) phosphine
PACN	Preferred Alkane Carbon Number
Pd(acac)₂	Acétylacétonate de palladium
Pd(dba)₂	Dibenzylidène acétone de palladium
Pd(OAc)₂	Acétate de palladium
Pd/[Pd]	Palladium (les crochets indiquent la présence de ligand coordonné au métal)
PEG / E_i	Polyéthylène glycol ; i= nombre de motif éthylène glycol
PEt₃	Tri éthyl phosphine

PiPr₃	Tri <i>isopropyl</i> phosphine
PIT	Température d'Inversion de Phase
P<i>n</i>Bu₃	Tri <i>n</i> Butyl phosphine
P<i>n</i>Dod₃	Tri <i>n</i> Dodécyl phosphine
P<i>n</i>Hex₃	Tri <i>n</i> Hexyl phosphine
PPh₃	Tri phényl phosphine
REACH	Registration Evaluation Authorisation of CHemicals
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SDS	Dodécyl sulfate de sodium
TCP	Tri Critical Point
THF	Tétrahydrofurane
TOF	Turn Over Frequency
TOMPP	Tri (<i>ortho</i> -méthoxyphényl) phosphine
TON	Turn Over Number
TPFPP	Tri (pentafluorophényl) phosphine
T<i>p</i>FPP	Tri (<i>para</i> -fluorophényl) phosphine
TPPMS	Tri phényl phosphine mono- <i>méta</i> -sulfoné (sel de sodium)
TPPTS	Tri phényl phosphine tri- <i>méta</i> -sulfoné (sel de sodium)
TTMPP	Tri (2,4,6 méthoxyphényl) phosphine
TXPTS	Tri xylényl phosphine tri- <i>méta</i> -sulfoné (sel de sodium)
UV	Ultra-Violet
WI/WII/WIII/WIV	Winsor I, II, III, IV

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1. Etude bibliographique	5
I. Tensioactifs agro-sourcés et méthodes de préparation	5
I.1. Positionnement des agro-tensioactifs sur le marché	5
I.2. Les principaux agro-tensioactifs	8
I.3. Conclusion.....	18
II. Synthèse d'éthers <i>via</i> la télomérisation du butadiène avec un alcool.....	19
II.1. Télomérisation du butadiène avec un nucléophile.....	19
II.2. Mécanisme catalytique.....	20
II.3. Facteurs régissant la chimio- et la régio-sélectivité.....	23
II.4. Système catalytique.....	26
II.5. Etude des Polyols : vers la mono- ou la poly-substitution	40
II.6. Conclusion	51
III. Description des propriétés amphiphiles.....	52
III.1. Système binaire Amphiphile/Eau.....	52
III.2. Système ternaire Amphiphile/Eau/Huile	56
III.3. Conclusion.....	64
Conclusion de l'étude bibliographique.....	65
Chapitre 2. Propriétés des 2,7-octadiényl et octyl éthers de tri- et tétra- éthylène glycol	67
I. Synthèse des $C_{8:2}E_j$ et C_8E_j avec $j = 2, 3$ et 4.....	67
I.1. Télomérisation des di- et tri-éthylène glycols	67
I.2. Augmentation d'échelle pour la synthèse du $C_{8:2}E_4$	69
I.3. Synthèse des C_8E_j par hydrogénation des $C_{8:2}E_j$	69
II. Comparaison des propriétés physicochimiques des $C_{8:2}E_j$ et des C_8E_j.....	72
II.1. Point de trouble	72
II.2. Comparaison des Concentrations Minimales d'Agrégation.....	75
II.3. Comportement en systèmes microémulsions	80
III. Conclusion	87
IV. Partie expérimentale de l'étude des dérivés de polyéthylène glycols.....	88
IV.1. Synthèse des $C_{8:2}E_j$	88
IV.2. Synthèse des dérivés saturés par hydrogénation	92

IV.3. Purification et Analyses	94
IV.4. Analyses RMN et HRMS	95
IV.5. Analyses en système binaire.....	97
IV.6. Analyses en système ternaire	101
Chapitre 3. Télomérisation de l'isosorbide.....	105
I. Télomérisation de l'isosorbide	106
I.1. Télomérisation en milieu aqueux.....	106
I.2. Télomérisation en milieu organique.....	115
I.3. Extension à la télomérisation de l'isoidide et de l'isomannide	126
II. Propriétés des monotélomères de l'isosorbide.....	127
III. Conclusion	131
IV. Partie expérimentale de l'étude des dérivés de l'isosorbide	132
IV.1. Etude de la télomérisation de l'isosorbide.....	132
IV.2. Purification.....	136
IV.3. Analyses RMN et HRMS	138
IV.4. Mesure de la variation de la PIT par ajout d'alcool	142
Chapitre 4. Synthèse par télomérisation du butadiène et propriétés de mono-éthers en C8 dérivés du sorbitol.....	145
I. Synthèse et purification du mono-octyl sorbitol.....	146
I.1. Acétylation des télomères pour analyses GC.....	146
I.2. Télomérisation préliminaire du sorbitol et observation du milieu.....	146
I.3. Analyse des fractions de télomères de sorbitol.....	149
I.4. Synthèse d'un C ₈ Sorbitol parfaitement défini par chimie organique classique	153
I.5. Conclusion sur la télomérisation du sorbitol.....	154
II. Propriétés physicochimiques des mono-octyl éthers de sorbitol en comparaison de l'octyl-β-D-glucoside	155
II.1. Système binaire Amphiphile/Eau.....	155
II.2. Comportement en système pseudo-ternaire	159
III. Evaluation du pouvoir moussant des mono-octyl éthers de sorbitol en comparaison de l'octyl-β-D-glucoside.....	161
III.1. Génération de la mousse, moussabilité.....	161
III.2. Notions de stabilité de la mousse.....	161
III.3. Comparaison du pouvoir moussant	162
IV. Conclusion.....	168

V. Partie expérimentale de l'étude des dérivés du sorbitol	169
V.1. Télomérisation du sorbitol.....	169
V.2. Hydrogénation.....	171
V.3. Purification, HPLC et étude RMN	171
V.4. Protection du sorbitol.....	174
V.5. Etude physicochimique en système binaire et ternaire	176
V.6. Pouvoir moussant	176
<i>Conclusion Générale</i>	181
<i>Références Bibliographiques</i>	183
<i>Annexe 1 : Publication</i>	197
<i>Annexe 2 : Nouveau Chapitre de Thèse.....</i>	217

Introduction

En 2001, la communauté européenne a publié le *Livre Blanc « Stratégie pour la future politique dans le domaine des substances chimiques »* concluant sur la nécessité d'une réforme de la législation afin d'assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement, tout en permettant de garantir le bon fonctionnement du marché et de la compétitivité de l'industrie chimique. Le programme REACH (« Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals ») a ainsi été créé pour recueillir les informations sur les produits chimiques et statuer sur l'autorisation de production d'une substance chimique. Depuis fin 2010, toute substance produite en quantité supérieure à 1000 tonnes, ainsi que les composés classés cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) produits à plus d'une tonne et ceux très dangereux pour l'environnement produits à plus de 100 tonnes doivent être enregistrés et évalués par les industries avant d'être autorisés à la vente. D'ici 2018, toutes les productions supérieures à 1 tonne seront concernées.

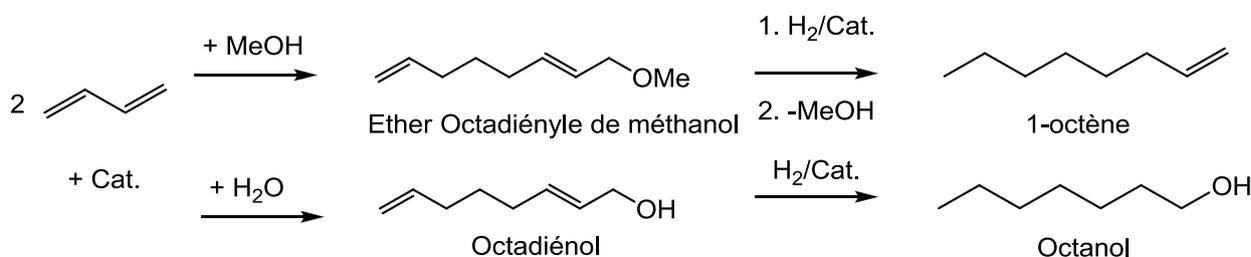
Le monde de la détergence est particulièrement affecté par cette directive car il fournit à fort tonnage des produits d'usage courant destinés au grand public. Ainsi, les deux catégories d'amphiphiles les plus consommés dans le monde peuvent subir des restrictions de production à cause de leur mauvaise biodégradabilité, comme les Alkylbenzènesulfonates (3,5Millions t/an*), ou de leur toxicité, comme certains éthers de glycol (2,4 Mt/an*). Il devient donc urgent de trouver des alternatives, ce qui crée un nouvel élan à la fois dans le secteur industriel et dans le monde académique.

Les agro-tensioactifs sont des composés alternatifs aux dérivés pétroliers. Ils sont généralement favorisés car ils sont plus facilement biodégradables et ils possèdent une bonne image de marque auprès des consommateurs, facilitant leur insertion sur le marché. Ainsi, les alkylpolyglucosides (APGs), issus de la condensation de Fischer entre le glucose et un alcool gras, sont totalement biodégradables et possèdent un champ d'applications vaste, variant en fonction de la substitution des chaînes alkyles sur le polyol. Cependant, leur utilisation à grande échelle reste limitée par leur coût élevé (3,70 €/kg*), comparé aux tensioactifs issus du pétrole (autour de 1 €/kg*). La plupart des agro-tensioactifs, issus de polyols naturels, souffrent d'une synthèse peu sélective et d'un coût en matière première plus important pouvant être en concurrence directe avec le domaine de l'alimentaire, comme c'est le cas pour les composés dérivés du glucose ou du saccharose. Au niveau industriel, la faible marge de manœuvre financière entraîne la production d'un mélange d'isomères plus ou moins substitués pouvant modifier les propriétés physicochimiques et la vitesse de dégradation des composés.

* Consommation mondiale et prix moyen en 2002 [1]

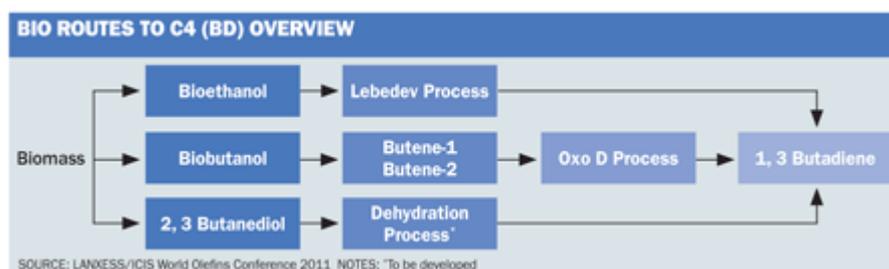
La télomérisation du 1,3-butadiène se positionne comme une voie alternative à la glycosylation de Fischer ou à la réaction de Williamson. Cette réaction catalysée au palladium permet de coupler deux unités d'un diène conjugué avec un nucléophile pour former, dans le cas des alcools, un octadiényl éther. La télomérisation incorpore tous les réactifs dans les produits finaux à une température relativement plus basse que la glycosylation. Elle est donc économe en atomes et en énergie en plus de fournir des chaînes insaturées à 8 carbones fonctionnalisables. Par ailleurs, les propriétés physicochimiques des amphiphiles comportant ce type de chaînes sont peu étudiées dans la littérature, ce qui confère un intérêt fondamental supplémentaire à ces dérivés.

Au niveau industriel, cette catalyse est déjà appliquée à la production de plastifiants à fort tonnage comme en atteste la synthèse du 1-octanol par la compagnie Kuraray au Japon (5000t/an), ou encore, depuis 2008, la production du 1-octène *via* la télomérisation du méthanol par DOW Chemical à Tarragone en Espagne.



Obtention de dérivés par télomérisation au niveau industriel : synthèse du 1-octène et du 1-octanol

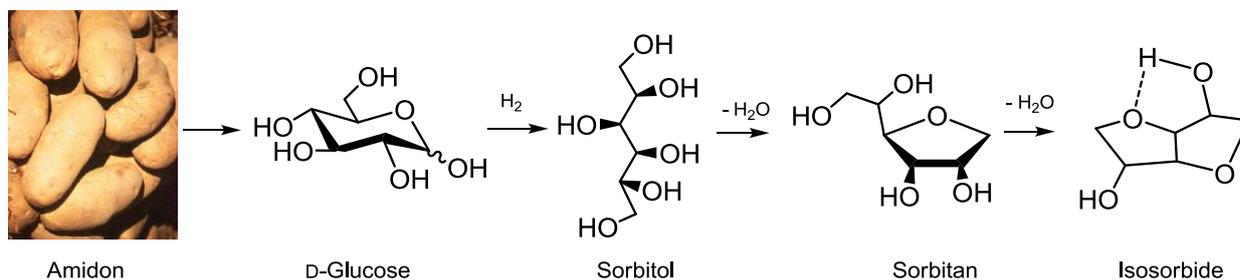
Bien que le butadiène soit principalement issu des ressources fossiles, des voies alternatives à grande échelle commencent à se mettre en place comme, par exemple, le rapprochement en 2011 des sociétés « GLOBAL BIOENERGIES » et « SYNTHOS » ayant comme projet commun la production de butadiène bio-sourcé.



Production de butadiène à partir de la biomasse

La télomérisation devient d'autant plus attrayante qu'elle est applicable à de nombreux substrats comme le saccharose, les aldoses, les pentoses, le glycérol ou encore les glycols et permet d'envisager la synthèse

plus « verte » d'éthers issus de la filière du sorbitol, composé-phare de l'industrie de l'amidon, et de ses dérivés.



Molécules « plateforme » de la filière de l'amidon

L'isosorbide, un diol asymétrique issu de la double déshydratation du sorbitol, est devenu un substrat de choix avec une production en hausse (>5000t/an) et un coût en baisse (<10€/Kg). Sa valorisation *via* la production d'éthers amphiphiles a été étudiée, mettant en évidence un fort potentiel des éthers en C₄ et C₅ [2] pour remplacer les alcools éthoxylés courts restreints par REACH. La production de ces éthers par télomérisation du butadiène permettrait d'envisager leur développement qui reste pour l'instant limité par une voie de synthèse écologiquement et économiquement non viable *via* la réaction de Williamson.

Après un chapitre bibliographique permettant de faire le point sur les amphiphiles agro-sourcés, sur la réaction de télomérisation et sur l'évaluation du comportement amphiphile, le manuscrit présentera donc trois volets : on décrira d'abord la synthèse de nouveaux composés amphiphiles en chaînes octadiényles ou octyles à partir des di-, tri- et tétra-éthylènes glycols, afin de déterminer l'influence des doubles liaisons sur les propriétés physico-chimiques. La synthèse des éthers d'isosorbide par télomérisation sera ensuite détaillée et discutée en fonction des conditions expérimentales et du complexe catalytique. Enfin, on décrira la télomérisation avec le sorbitol, défi à la fois au niveau synthétique (6 positions possibles de substitution) et au niveau physico-chimique, puisque les éthers de sorbitol sont rarement étudiés dans la littérature. Les propriétés d'une fraction de mono-octyl sorbitol obtenue seront évaluées en comparaison de l'octyl-β-D-glucoside.

Chapitre 1. Etude bibliographique

I. Tensioactifs agro-sourcés et méthodes de préparation

I.1. Positionnement des agro-tensioactifs sur le marché

I.1.1. Historique

Le premier tensioactif, d'origine naturelle, est sans aucun doute le savon produit depuis l'antiquité, initialement à partir d'un mélange de cendres et de matières grasses animales. Il fut l'un des seuls tensioactifs utilisés pour l'hygiène corporelle, la lessive textile et les industries techniques jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle.

L'extension de l'exploitation des ressources fossiles dans les années 1950 à 1990 a permis de développer de nouveaux détergents peu chers, efficaces, répondant à la demande en fonction des différents secteurs de la détergence, de l'alimentaire et de la cosmétique.

Petit à petit, le marché des tensioactifs a ainsi délaissé les savons naturels pour des produits synthétiques qui représentaient environ 75% du marché américain dans les années 1960 [3]. Ainsi, les alcools gras polyéthoxylés plus adaptés aux contraintes d'utilisation en eaux dures sont devenus incontournables dans la plupart des détergents et dans l'industrie.

Cependant, le premier choc pétrolier dans les années 70 et les instabilités politiques au Moyen-Orient, ont accentué l'irrégularité du cours du pétrole, incitant les industries à revenir sur l'utilisation de ressources renouvelables afin de pérenniser leurs activités.

Aujourd'hui, cette stratégie est renforcée par le programme REACH qui répertorie et régule toute substance chimique pour limiter les risques sur l'Homme et son environnement. Les tensioactifs, aussi appelé « surfactifs » dérivé du mot anglais « surfactants », sont notamment contrôlés par des normes de biodégradabilité de plus en plus strictes* donnant un avantage certain aux dérivés agro-sourcés.

A cela s'ajoute l'enjeu économique et la prise de conscience des consommateurs qui plébiscitent les produits agro-sourcés notamment dans le domaine des cosmétiques où la part des agro-tensioactifs représentaient entre 60% et 80% en 2005 [5].

* Biodégradabilité primaire > 80%, selon l'annexe II du règlement 648/2004/CE [4]

I.1.2. Le marché

En 2002, le marché mondial est dominé par les alkylbenzènesulfonates de sodium (LABS) et les alcools éthoxylés (C_iE_j). Près de 90% des tensioactifs ont un coût entre 1 et 1,5€/kg et sont utilisés à 50% dans le domaine de la détergence ménagère (Figure 1–1).

Les agro-tensioactifs comme les alkylpolyglucosides (APGs) ou les N-méthylglucamides sont encore relativement chers (3,7€/Kg) et sont généralement utilisés dans des domaines spécifiques à haute valeur ajoutée (produits médicaux, cosmétiques).

Les lipo-aminoacides, les phospholipides (ex : lécithine de soja) ou les agro-tensioactifs à base d'oligo-sucres sont d'autres produits en développement visant à substituer les dérivés pétroliers [6].

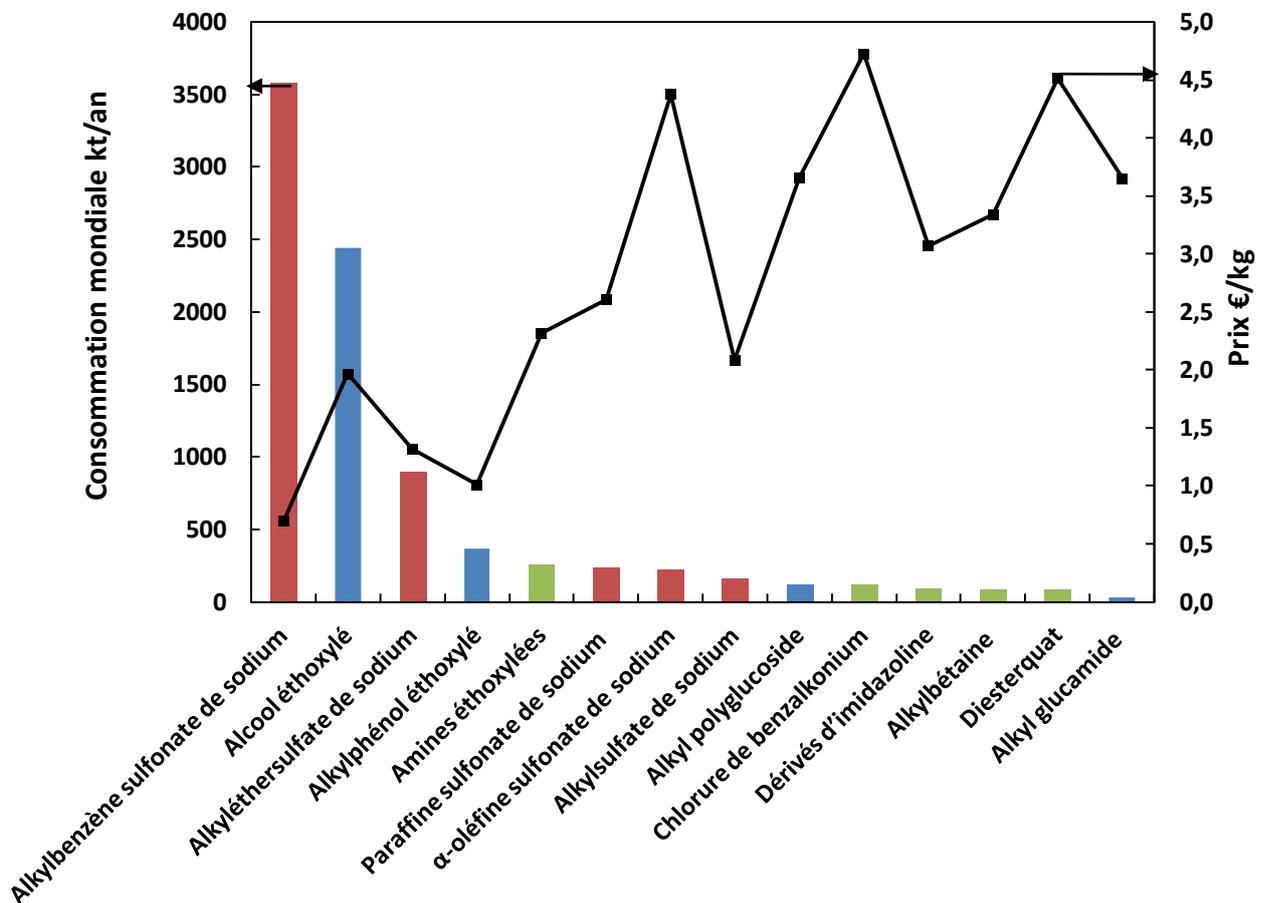


Figure 1–1. Consommation mondiale et prix des tensioactifs en 2002 [1], tensioactifs non ionique (bleu), anioniques (rouge), amphotères et cationiques (vert).

La consommation des tensioactifs, aux Etats Unis en 2008 (Figure 1–2), était dominée par les détergents ménagers (1,58Mt) avec les lessives textiles et les détergents lave-vaisselle représentant près de 90% de ce marché. Les produits d'hygiène corporelle (0,36Mt) arrivaient quant à eux en deuxième position avec 13% de part de marché.

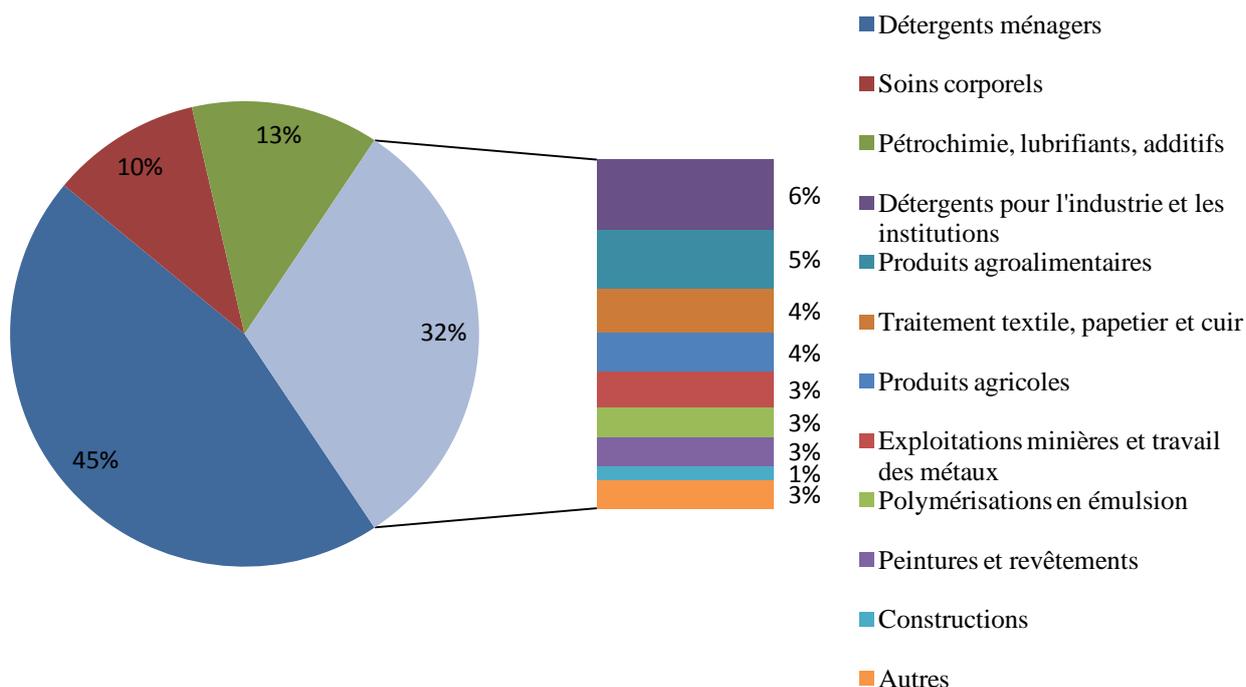


Figure 1-2. Consommation des tensioactifs par secteur d'activité aux Etats Unis en 2008 [3]

Il est intéressant de noter que la plupart des tensioactifs bon marché de type LABS sont principalement utilisés dans les produits destinés à un grand nombre de consommateurs. Ce constat explique le durcissement du règlement détergent [4] en termes de toxicité et de biodégradabilité des formulations. Par conséquent, la limitation de certains surfactifs d'origine pétrolière renforce le développement des composés agro-sourcés avec comme objectif le recours à une synthèse économiquement viable associée à une disponibilité importante des substrats.

Pour l'instant, au niveau Français en 2005, les agro-tensioactifs sont centrés sur deux secteurs d'application : la détergence ménagère (lessives, adoucissants, produits vaisselle et d'entretien) représentant environ 42kt pour un taux de pénétration* de 20 à 25% et le secteur des cosmétiques avec environ 35kt pour un taux de pénétration plus élevé (60-80%). La part des agro-tensioactifs est ainsi estimée entre 25 et 30% par rapport au total des surfactifs consommés et en faible progression [5].

* Taux mesurant la couverture sur le marché de ces produits

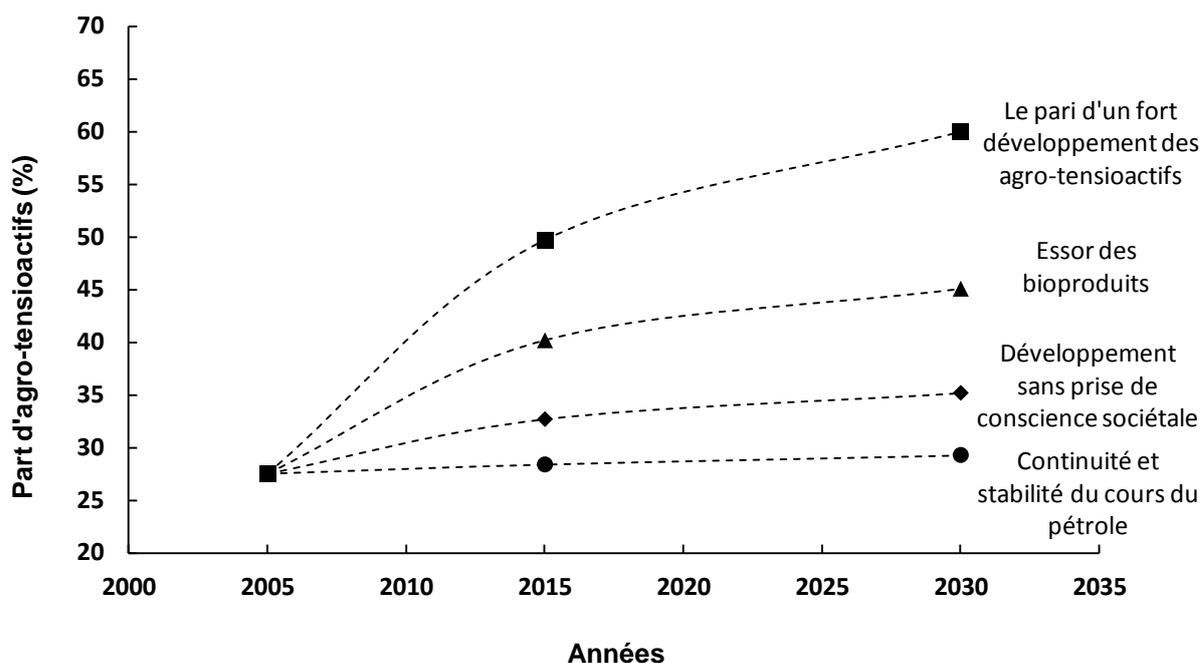


Figure 1-3. Perspective de la proportion des agro-tensioactifs pour 2030 en France sur un total de 400Mt de tensioactifs en fonction du scénario (stagnation jusqu'à fort développement) [5].

A l'horizon 2015/2030, les agro-tensioactifs seront plus présents sur le marché. En fonction de l'engouement populaire, des mesures sociétales et gouvernementales, un gain de 5 à 30% est estimé par rapport à 2005 (Figure 1-3).

I.2. Les principaux agro-tensioactifs

Les agro-tensioactifs présentent au minimum une partie lipophile ou hydrophile issue des ressources renouvelables. La partie hydrophobe est généralement issue des huiles végétales, sources d'alcools gras, tandis que la partie hydrophile est dérivée de sucres ou de polyols (saccharose, glucose ou dérivés du sorbitol) (Tableau 1-1).

Récemment, avec le développement du biodiesel, le glycérol est aussi devenu un synthon vert de choix relativement peu cher et abondant (226kg de glycérol par tonne de biodiesel).

Composé	Production Mondiale (kt/an)	Prix (€/kg)
Saccharose	110 000	0,5
Glucose	5 000	0,6
Glycérol	660	1,2
Sorbitol	650	0,7
Lactose	180	0,7
Fructose	50	1,3

Tableau 1-1. Tonnage et prix des têtes polaires hydrophiles d'origine naturelle en 2002 [7]

Dans ce chapitre, nous décrivons uniquement les tensioactifs comportant une chaîne lipophile et une tête polaire toutes deux agro-sourcées. L'association de ces deux parties peut s'effectuer par une liaison ester, glycosidique, éther, amide ou acétalique en fonction des substrats de départ.

I.2.1. Agro-tensioactifs issus des sucres

Le glucose est à la base de nombreux agro-tensioactifs dont les plus utilisés sont les AlkylPolyGlucosides (APGs) et les N-méthylglucamides tandis que ceux produits à partir du saccharose possèdent un fort potentiel applicatif mais restent produits en plus faible quantité (Figure 1-4).

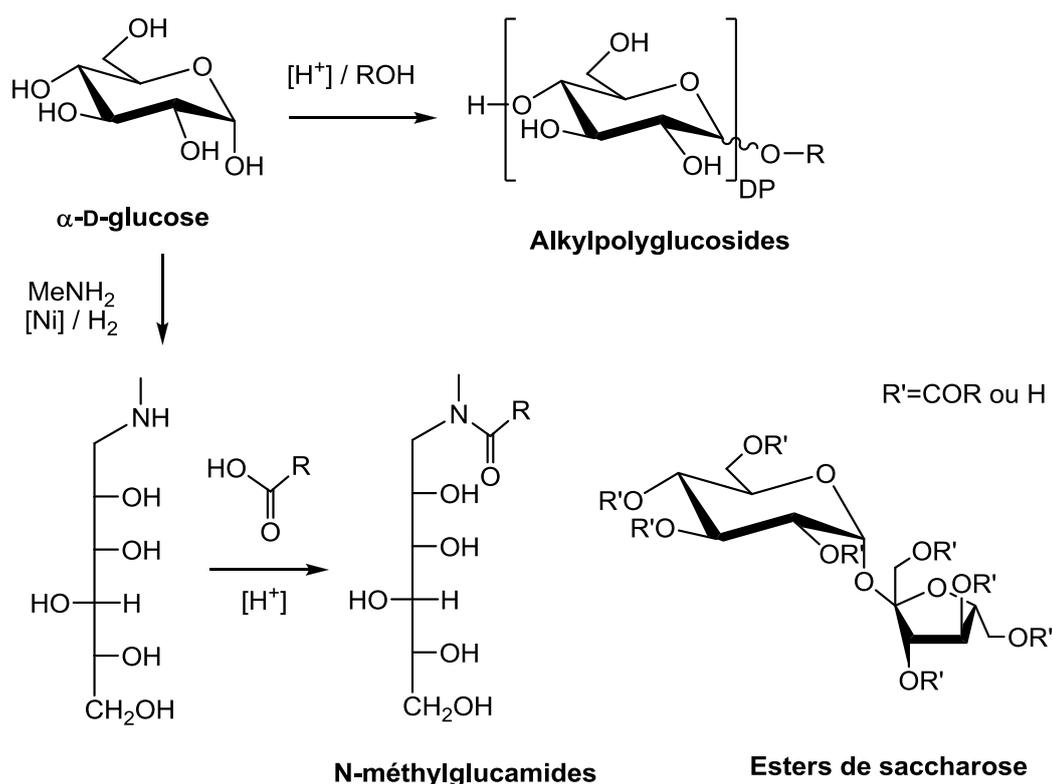


Figure 1-4. Agro-tensioactifs importants produits à partir du glucose et du saccharose

Alkylpolyglucosides et Alkylpolypentosides

Les APGs sont produits à hauteur de 117kt/an dans le monde avec un prix moyen de 3,7€/Kg [1] et sont totalement biodégradables et non écotoxiques.

La synthèse des APGs est conduite selon la glycosylation de Fischer entre le glucose et un alcool gras fondu en présence d'un catalyseur acide. La faible différence de réactivité entre les groupements hydroxyles dans ces conditions produit un mélange plus ou moins substitué avec des isomères alpha, bêta, furano- et pyrano- ainsi qu'une faible polymérisation des unités glucose [8].

Les APGs trouvent des applications principalement comme agents moussants et comme émulsifiants. Les dérivés à longue chaîne (C_{12-16}) sont utilisés comme co-tensioactifs en détergence et comme tensioactifs

très doux pour les soins corporels nettoyants, tandis que les composés à chaîne plus courte (C₈₋₁₁) trouvent des applications comme agents mouillants dans l'industrie agroalimentaire. Ils sont également utilisés dans la recherche comme, par exemple, en biologie moléculaire pour l'extraction et la cristallisation des protéines membranaires.

Sur le même principe, les alkylpolypentosides (APP) ont été récemment développés à partir du xylose et de l'arabinose issus du son de blé ou de la paille pour des applications en cosmétique [6] (Figure 1-5).

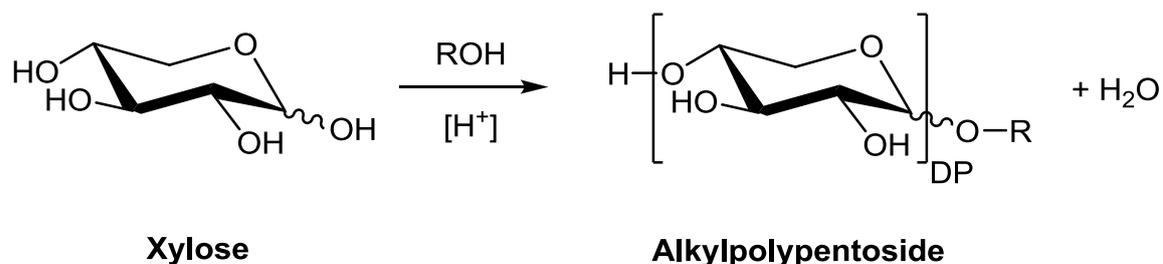


Figure 1-5. Exemple d'alkylpentosides obtenus à partir du xylose et d'un alcool gras. DP : Degré de Polymérisation

Les N-méthylglucamides

La synthèse des N-méthylglucamides est effectuée en deux étapes. Tout d'abord, la réaction du glucose avec la N-méthylamine sous hydrogène en présence d'un catalyseur à base de nickel conduit à la glucamine. Ensuite, cet aminoalcool, en présence d'un acide gras, réagit pour donner essentiellement un amide. Contrairement aux APGs, les glucamides ne contiennent qu'un motif glucose et leur structure est mieux définie car la réactivité de l'amine est supérieure à celle des alcools.

Les glucamides sont produits à hauteur de 29kt/an avec un prix moyen de 3,7€/kg [1]. Ils sont majoritairement utilisés en détergence avec des propriétés applicatives et environnementales proches des APGs.

Les esters de saccharose

Le principal défi de la synthèse des esters de saccharose réside dans la sélectivité vers des composés mono ou disubstitués amphiphiles. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées : la catalyse enzymatique, l'acylation par des chlorures d'acide, l'extraction à partir de sucroglycérides ou l'investissement dans des purifications par cristallisation ou par extraction. Néanmoins, la trans-estérification des esters méthyliques gras semble être la voie la plus adaptée mais nécessite tout de même une étape de purification.

Les applications potentielles des esters de saccharose sont nombreuses et touchent autant le secteur agroalimentaire que les domaines cosmétiques ou pharmaceutiques. Actuellement, ces esters sont principalement employés en tant qu'agents émulsifiants ou dans la formulation de microémulsions.

Pour les mélanges polysubstitués, Procter & Gamble commercialise l'Olestra® qui est constitué d'un mélange d'hexa-, d'hepta-, et d'octa-esters de saccharose. Il est employé en tant que substitut non-digestible de corps gras dans le domaine de la diététique [9].

La pleine exploitation des potentialités des esters de sucre est cependant bloquée par des problèmes de sélectivité liés à leurs synthèses [10].

1.2.2. Les esters de polyglycérol

Synthèse des polyglycérols

Le glycérol seul a une polarité limitée ce qui nécessite de réduire la chaîne hydrocarbonée pour conserver une solubilité dans l'eau satisfaisante.

Pour augmenter son hydrophilie, le glycérol peut être polymérisé à haute température (> 200°C) en présence de catalyseur alcalin comme les hydroxydes, carbonates ou les oxydes métalliques. La condensation fait intervenir principalement les deux groupements hydroxyles primaires du glycérol mais des produits ramifiés ou cycliques sont aussi présents. Par conséquent, le nombre de motifs glycérol éthérifiés multiplie la possibilité d'isomères compliquant le mélange.

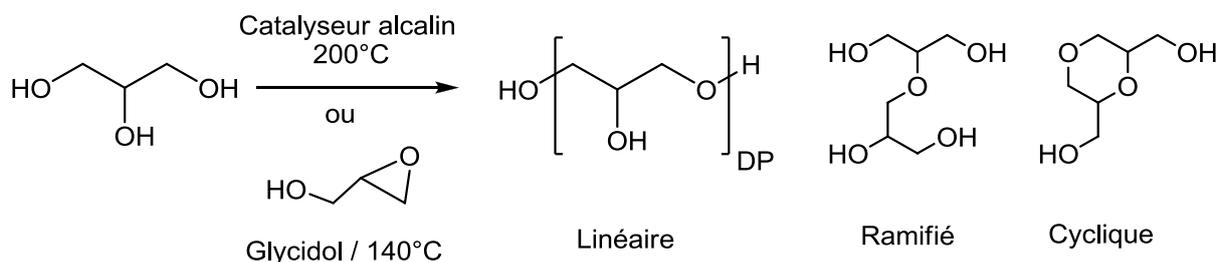


Figure 1–6. Polymérisation du motif glycérol par le glycidol

Afin d'orienter la sélectivité vers les composés linéaires, la polycondensation du glycidol sur le glycérol est utilisée. Cette réaction s'effectue à une température plus modérée (140°C) avec un catalyseur basique comme la soude ou la potasse (Figure 1–6). La catalyse s'effectue en milieu totalement homogène améliorant ainsi la réactivité et l'obtention des mono-, di-, tri- et tétra-glycérol est rapide avec une faible charge catalytique (1% mol).

A l'échelle du laboratoire des dimères et trimères de glycérol bien définis ont été développés depuis les années 1940 [11-13]. Ils sont obtenus *via* l'ouverture sélective du bis(époxyde) avec le solkétal [14]. Les composés ramifiés sont, quant à eux, synthétisés par clivage oxydatif d'un anhydrohexitol spécifique et certaines structures cycliques bien définies ont aussi été préparées [14].

Les esters de polyglycérol

La synthèse industrielle des esters de polyglycérol s'effectue en deux étapes : tout d'abord la polymérisation du glycérol à haute température comme décrit ci-dessus et ensuite l'estérification avec un alcool gras à plus ou moins haute température (200°C) en fonction de l'utilisation ou non de catalyseur. La trans-estérification avec les triglycérides est aussi possible en présence d'un catalyseur alcalin ou acide [15].

Etant donnée la complexité du mélange de polyglycérols de départ et des possibles poly-substitutions, les esters obtenus possèdent des propriétés et une biodégradabilité variables. Dans ce cas aussi, l'utilisation du glycidol après estérification du glycérol et de l'acide gras permet d'obtenir des mélanges mieux définis avec un enchaînement de motifs glycérol plus linéaire (Figure 1-7).

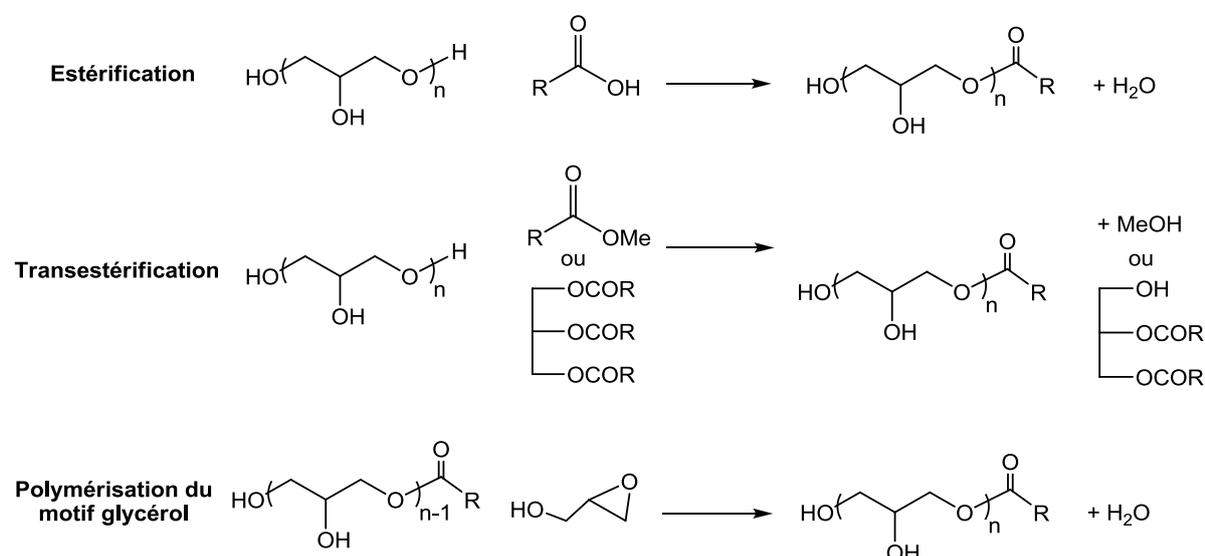


Figure 1-7. Différentes voies de synthèses des esters de polyglycérol

Les esters de polyglycérol trouvent des applications variées en tant qu'émulsifiants dans l'alimentaire (E475) et dans les cosmétiques.

Néanmoins, l'expansion de leurs applications est réduite par le manque de contrôle de la sélectivité lors de la synthèse.

Les alkylglycérols

Les éthers de glycérol courts permettent de valoriser un synthon vert pour les domaines cosmétiques et pharmaceutiques en vue de remplacer les éthers de glycol courts. En effet, les C_iE_j sont parmi les tensioactifs non-ioniques les plus consommés dans le monde avec plus de 1700kt/an [16]. Cependant, certains dérivés courts de cette famille possèdent une reprotoxicité avérée [17].

Y. Rivaux [18] a synthétisé les éthers de glycérol (C_iGly_1) à partir du solkétal et des bromoalcane correspondants en milieu basique avec un catalyseur de transfert de phase TBAB (bromure de tétrabutyl ammonium). Ces éthers de solkétal sont ensuite déprotégés dans une solution d'acide chlorhydrique et purifiés par distillation après extraction. Des éthers en C_4 jusque C_8 ont été obtenus (Figure 1–8).

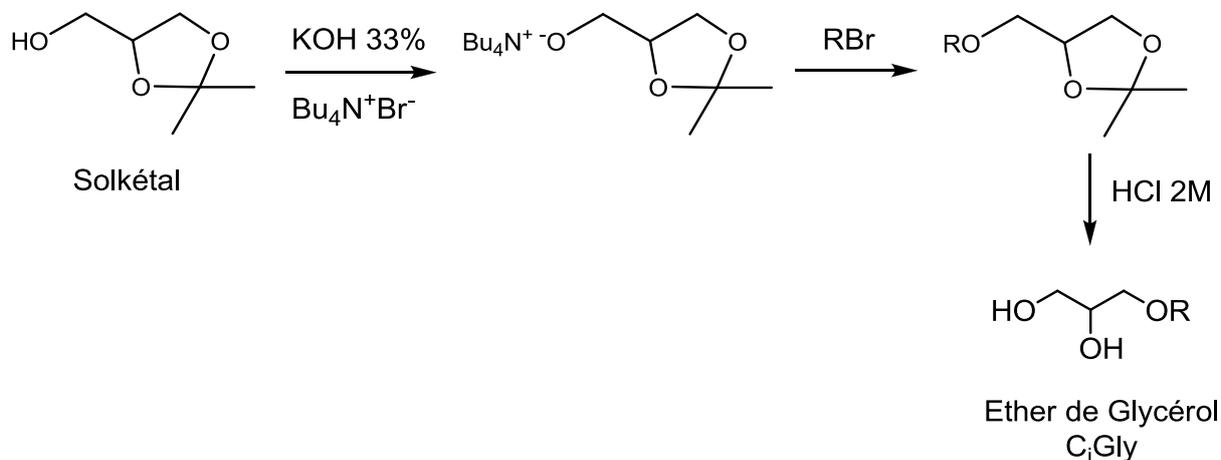


Figure 1–8. Synthèse des éthers de glycérol à partir du solkétal (glycérol protégé)

Ensuite, les propriétés physico-chimiques ont été étudiées par S. Queste [19] au laboratoire et comparées au C_iE_j de référence.

Les éthers de glycérol présentent une volatilité plus faible et sont à la limite basse de la réglementation en termes de COV (Composés Organiques Volatils). De plus, des tests d'applications spécifiques aux hydrotropes comme la solubilisation de composés organiques ou de colorants hydrophobes et des tests de nettoyage de surfaces dures ont montré un gain d'efficacité pour le C_5Gly_1 par rapport aux C_iE_j .

Cependant la cytotoxicité reste comparable aux éthers de glycol et la biodégradabilité est légèrement inférieure aux C_iE_j .

La meilleure performance obtenue en solution permet tout de même de diminuer les quantités et ainsi de réduire leur écotoxicité. Le principal verrou au développement industriel de ces composés réside dans leur synthèse multi-étapes réduisant les rendements.

L'utilisation de la télomérisation du butadiène, réaction catalysée et économe en atome, permet de synthétiser des octadiényléthers de glycérol.

La réaction peut s'effectuer dans l'eau en présence d'un catalyseur de palladium soluble permettant l'obtention sélective d'éther mono-alkylé pouvant être hydrogéné (Figure 1–9).

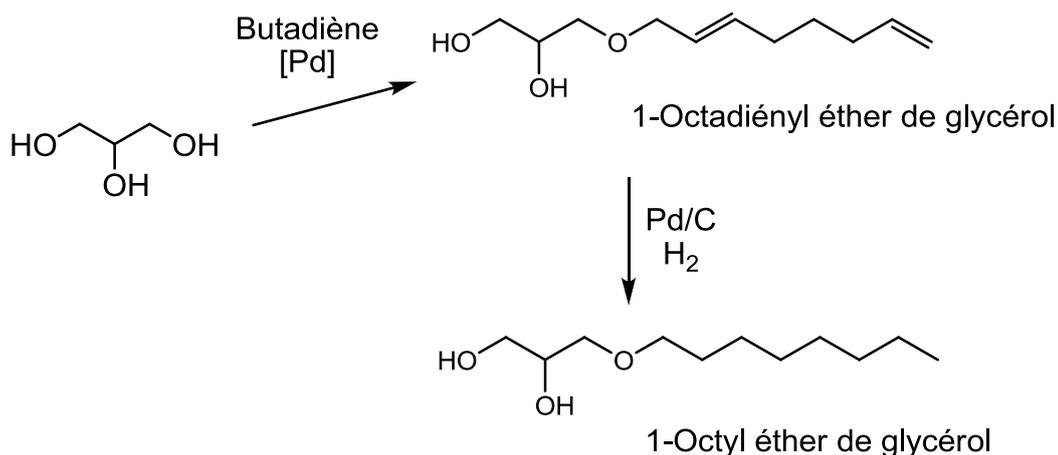


Figure 1–9. Nouvelle voie de synthèse des éthers du glycérol par télomérisation du butadiène et hydrogénation

A. Behr [20] a étudié le transfert vers une unité pilote tout en conservant une sélectivité importante vers les produits mono-alkylés grâce à une faible conversion du glycérol et des étapes d'extractions. Cependant, la chaîne en C₈ limite la solubilité des produits. Une fonctionnalisation des doubles liaisons ou un clivage par catalyse de métathèse en présence d'éthylène [21] permettrait de raccourcir la chaîne.

Il est intéressant de noter que des chaînes C₄ peuvent être greffées par « télomérisation du butadiène dégénérée » mais pour l'instant leur formation n'est pas maîtrisée et reste difficile d'accès [22].

1.2.3. La filière du sorbitol et ses dérivés

Du sorbitol à l'isosorbide

Le sorbitol est un hexitol produit par hydrogénation catalytique, chimique ou enzymatique, du glucose. Utilisé directement comme humectant, excipient ou édulcorant dans l'industrie alimentaire, il est produit à hauteur de 650kt/an dans le monde [7]. Le sorbitol sert de base à la synthèse du sorbitan et de l'isosorbide par déshydratation.

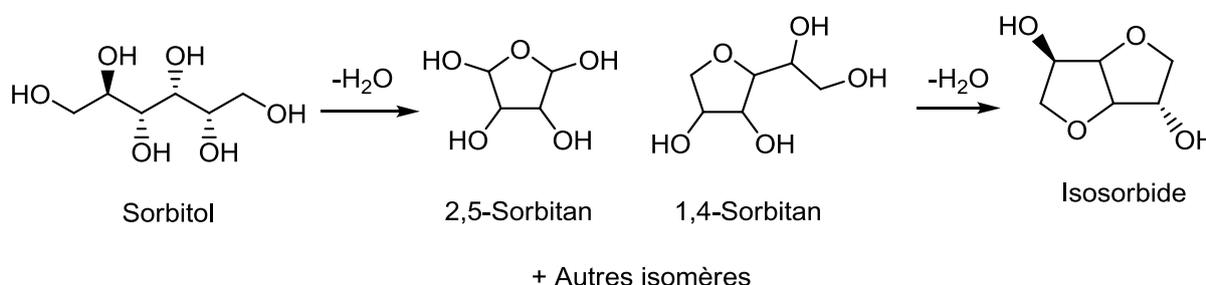


Figure 1–10. Produits issus de la déshydratation du sorbitol

Industriellement, le sorbitol est déshydraté en présence d'acide sulfurique à 140°C pour donner principalement le 1,4-sorbitan avec le 2,5-sorbitan et l'isosorbide comme produits minoritaires (Figure 1–

10). La sélectivité vers les sorbitans peut être améliorée à plus haute température (230°C) en présence d'acide phosphorique. Dans ces conditions, la formation d'isosorbide est considérablement réduite.

Les esters de sorbitan et de mannitan

Les esters de sorbitan « Span » peuvent être produits industriellement par deux procédés : soit directement à partir du sorbitol et un acide gras ou bien en deux étapes avec la synthèse des sorbitans puis l'estérification ou la trans-estérification avec des corps gras.

Dans le premier cas, la réaction est conduite sans solvant par dispersion du sorbitol dans l'acide gras fondu (150-250°C). L'utilisation d'un catalyseur acide favorise la formation d'esters d'isosorbide tandis qu'un catalyseur basique orientera la réaction vers les esters de sorbitan [15].

Néanmoins, l'utilisation d'un catalyseur basique augmente la coloration des produits, ce qui nécessite une étape de décoloration par l'ajout d'agents réducteurs comme NaBH_4 . L'utilisation du procédé en deux étapes permet de limiter l'apparition de la coloration.

Le degré de substitution moyen est contrôlé par la stœchiométrie de la quantité d'acide gras de manière à créer une gamme de HLB entre 2 et 8 (cf. III.2.2 Le concept de HLB). Ces composés sont majoritairement hydrophobes et stabilisent des émulsions Eau (phase dispersée) dans Huile (phase continue) également notées (E/H).

Les tensioactifs « Span » peuvent être éthoxylés pour donner les « Tween » augmentant ainsi la polarité et favorisant les émulsions H/E.

Ces produits sont biodégradables, non toxiques et peu irritants pour la peau. Ils sont parmi les agrotensioactifs les plus consommés avec 25kt/an dans le monde, possédant des applications variées en tant qu'émulsifiants dans la cosmétique, l'alimentaire ou l'industrie pharmaceutique.

La filière de l'isosorbide

L'isosorbide est issu de la double déshydratation du sorbitol. Biodégradable, non toxique et thermostable jusqu'à 270°C, il est au cœur du projet BIOHUB visant à promouvoir son utilisation dans de multiples applications. (Figure 1-11)

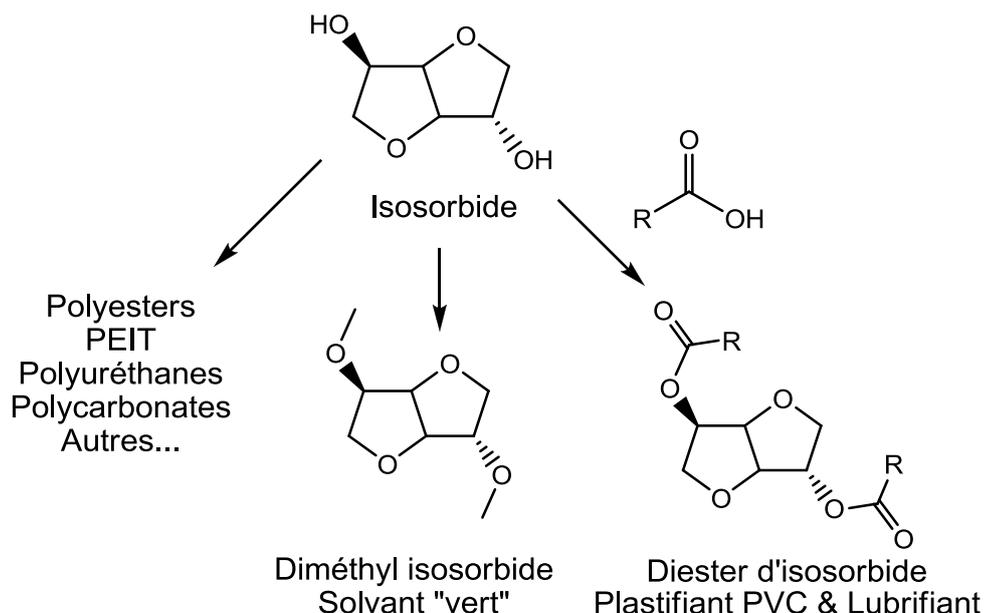


Figure 1–11. Applications de l'isosorbide étudiées dans le programme BioHub [23]

Le diméthyl isosorbide, un solvant agro-sourcé

La synthèse du diméthyl isosorbide (DMI) s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, le sorbitol est cyclisé en milieu acide pour donner l'isosorbide. Puis dans un second temps, l'isosorbide est méthylié avec de l'iodométhane ou du sulfate de diméthyle en milieu alcalin. Les bases utilisées sont souvent la soude, la potasse, l'hydroxyle de lithium ou la pyridine [24-25] (Figure 1–12). Une synthèse plus verte à partir du carbonate de diméthyle a aussi été brevetée récemment [26].

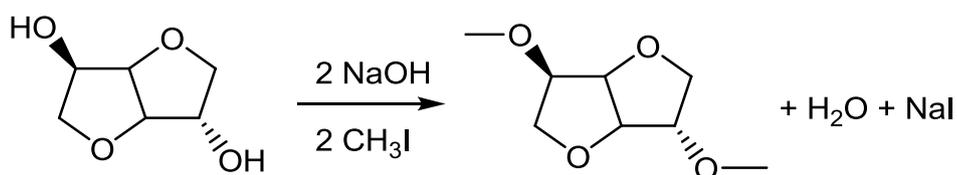


Figure 1–12. Synthèse industrielle du DMI à partir d'iodométhane

Uniqema (groupe ICI) est le principal fournisseur du DMI sous le nom commercial de « Arlasolve™ DMI® » [27]. Le DMI est incorporé à une large gamme de produits jusqu'à une concentration élevée, autour de 50%. Les exemples des produits contenant le DMI décrits dans les brevets sont présentés dans le Tableau 1–2.

Référence	Produit	Rôle du DMI	DMI (%m)
[28]	Déodorant en stick	Emollient	48
[29]	Crème anti-acné	Solvant	25
[30]	Dentifrice	Anti-bactérien	10
[30]	Chewing-gum	Anti-bactérien	10
[31]	Dentifrice	Désensibilisant	NC*
[32]	Autobronzant	Accélérateur de la pénétration cutanée	1

Tableau 1–2. Proportion du DMI dans plusieurs applications décrites dans les brevets.*Non communiqué

Plastifiants à base d'isosorbide

Récemment, la société « Roquette Frères » a développé un diester d'isosorbide issu en totalité de matières premières renouvelables. Il est destiné à remplacer les plastifiants traditionnels, tels que les phtalates, notamment dans la fabrication du polychlorure de vinyle souple.

Ce plastifiant, « POLYSORB® ID 37 », a été enregistré avec succès selon la réglementation REACH, donnant droit à une production de plus de 1000 t/an.

Polymères incorporant l'isosorbide

A Loupy et al. ont étudié l'utilisation de l'isosorbide en tant que co-monomère sous irradiation micro-onde pour synthétiser des polyéthers [33], des polyesters [34], des polyamides [35] ou des polyuréthanes [36]. Certains de ces polymères sont biodégradables [37].

On peut noter la fabrication industrielle du poly-éthylène-isosorbide-téréphtalate permettant d'obtenir une rigidité supérieure liée à une température de transition vitreuse plus élevée par rapport au poly-éthylène-téréphtalate [38].

I.3. Conclusion

La synthèse des N-méthylglucamides, des APGs et des esters Span et Tween sont assez bien maîtrisés et permettent leur utilisation à grande échelle. Cependant, les esters de saccharose et de polyglycérol sont encore mal définis limitant leur développement malgré leur fort potentiel.

De manière générale la catalyse améliore la conversion et la sélectivité. On peut noter que la catalyse hétérogène [15] dans la synthèse des APGs, des polyglycérols et des esters de sorbitan permet d'améliorer la sélectivité de la réaction :

- Gain de sélectivité par un encombrement stérique plus important (cas des zéolites ou polymères mésoporeux) facilitant l'obtention de composés linéaires de glycérol
- Diminution de la température de réaction et économie d'énergie
- Diminution des déchets tels que les sels issus de la neutralisation du catalyseur
- Recyclage du catalyseur

Cette analyse bibliographique montre que parmi les méthodes de synthèse d'éthers de polyols, la télomérisation est une des voies les plus avantageuses. En outre, dans le cas du glycérol et du saccharose, la télomérisation du butadiène a permis de synthétiser les mono-octadiénylethers correspondants. Grâce à un système de catalyseur en milieu aqueux, cette réaction peut être facilement appliquée aux polyols tout en améliorant la sélectivité par extraction avec ou sans co-solvant. Le chapitre qui suit sera consacré à la télomérisation du butadiène avec un alcool et décrira les paramètres importants influençant la réactivité et la sélectivité de la catalyse.

II. Synthèse d'éthers *via* la télomérisation du butadiène avec un alcool

Afin de répondre aux critères fondamentaux du développement durable, la synthèse organique en général se doit d'être économe et de s'effectuer avec un facteur d'impact environnemental le plus faible possible.

La synthèse de tensioactifs n'échappe pas à ce principe, et la catalyse acide ou basique est largement utilisée dans les procédés de fabrication de ces composés.

La télomérisation du butadiène avec les alcools ou l'eau en présence de catalyseurs au palladium est un outil de choix pour la synthèse d'éthers (à partir d'alcools) ou d'alcools (à partir d'eau).

Ainsi, une unité de production d'octanol par télomérisation de l'eau a été créée par la société Kuraray au Japon permettant une production d'octadiénol de 5000t/an. Ce composé est largement utilisé comme substrat dans la synthèse de plastifiants ou de détergents.

De même, cette réaction est appliquée au niveau industriel par Dow (Figure 1–13) dans la synthèse sélective du 1-octène à partir du butadiène et du méthanol depuis 2008 à Tarragone (Espagne).

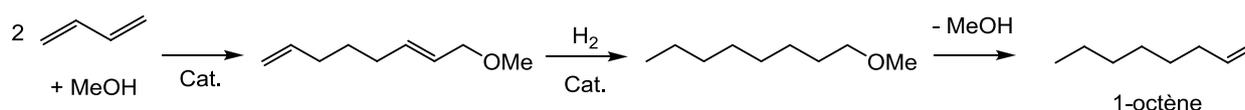


Figure 1–13. Procédé Dow de synthèse du 1-octène, Cat. = catalyseur [39]

Ces deux exemples montrent que la réaction de télomérisation du butadiène est transférable à l'échelle industrielle sur des produits à fort tonnage et de faible coût. Ceci est rendu possible par l'utilisation de catalyseurs très actifs et sélectifs qui ont pu être mis au point en particulier grâce à une bonne compréhension du mécanisme réactionnel et une optimisation de la catalyse.

II.1. Télomérisation du butadiène avec un nucléophile

La réaction de télomérisation correspond à l'oligomérisation d'un diène conjugué en 1,3 avec l'incorporation d'un nucléophile, aussi appelé télogène (Figure 1–14).

Cette réaction découverte simultanément par Smutny [40] et Takahashi [41] en 1967 avec le 1,3-butadiène permet, avec un catalyseur adéquat, d'obtenir des composés possédant des chaînes insaturées à 8 carbones, aussi appelés télomères, substituées par une fonctionnalité dépendant de la nature du nucléophile.

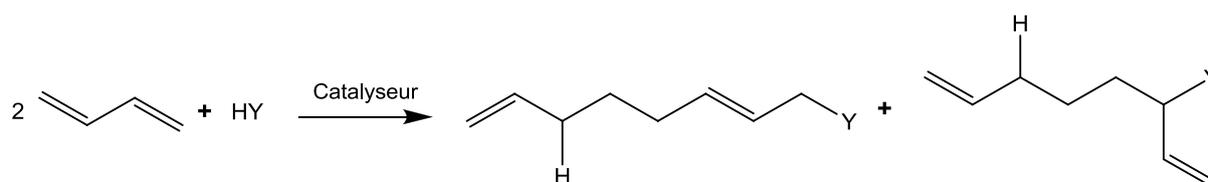


Figure 1–14. Télomérisation du butadiène avec un nucléophile HY

La plupart des télogènes possédant un proton labile sont susceptibles de réagir dans cette réaction démontrant la polyvalence et les nombreux domaines d'utilisations possibles des produits obtenus (Tableau 1–3).

Nucléophile	Produit	Utilisations potentielles	Références
H ₂ O	Octadiénol	Plastifiant	[42]
CO ₂ , Acide	Lactones, ester	Pharmaceutique	[43-44]
Alcools	Ethers	Tensioactif, solvant, plastifiant	[45]
Amine	Amine substituée	Détergence	[46-47]

Tableau 1–3. Nature des télomères obtenus en fonction du substrat et leurs applications

La plupart des métaux de transition du groupe VII sont actifs en dimérisation du butadiène mais les catalyseurs à base de palladium et de nickel sont parmi les plus efficaces. Dans la suite de ce chapitre, nous détaillerons les études menées sur l'utilisation de complexes à base de palladium qui sont généralement plus stables et plus efficaces que les complexes de nickel dans la télomérisation des alcools.

II.2. Mécanisme catalytique

L'espèce active en télomérisation est un palladium au degré d'oxydation 0. Cependant, le métal seul ne suffit pas et l'utilisation de ligands, espèces capables de donner des électrons, est nécessaire pour stabiliser le catalyseur en solution. Le cas le plus simple, et par conséquent le plus utilisé, consiste à ajouter des phosphines, comme la triphényl phosphine (PPh₃), afin de stabiliser le palladium en solution (Figure 1–15).

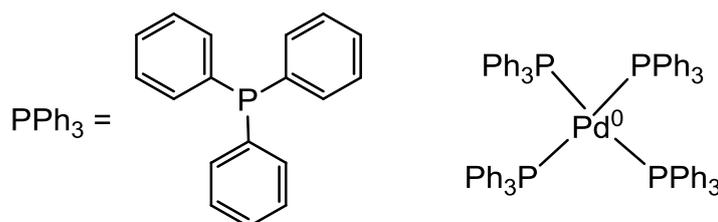


Figure 1–15. Complexe stable de Palladium zéro à 18e⁻ stabilisé par 4PPh₃

Il peut être judicieux de synthétiser le complexe *in situ* à partir d'un précurseur de palladium au degré d'oxydation 2 plus stable et facile à conserver. L'espèce catalytique est alors générée *in situ* par réduction du métal.

Dans le cas de l'acétylacétonate de palladium ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) et de l'acétate de palladium ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), la réduction peut être effectuée directement à l'aide de deux équivalents de phosphine, sans avoir à rajouter d'autre réducteur comme NaBH_4 comme cela est effectué dans la chimie du nickel. (Figure 1-16)

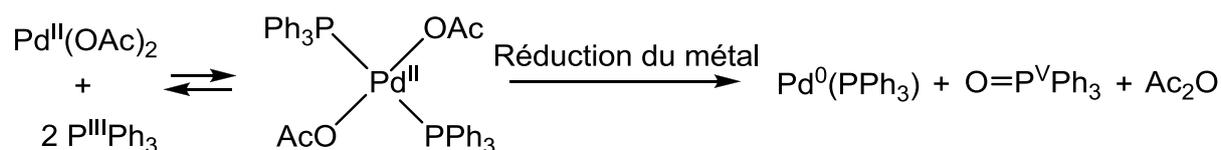


Figure 1-16. Réduction de l'acétate de palladium (II) par deux équivalents de phosphine.

Cette réduction s'accompagne d'une oxydation de la phosphine qui sera moins à même de stabiliser le catalyseur. Un excès de phosphine est donc toujours utilisé dans ces cas-là.

Le cycle catalytique

Dans les années 1980, Jolly et al. [48], grâce à des études RMN basse température, ont mis en évidence les espèces intermédiaires réactionnelles de la télomérisation. Un cycle catalytique avec le palladium a été proposé permettant d'expliquer la formation de télomères et des dimères de butadiène (Figure 1-17).

Au vu des nombreux substrats possibles de la télomérisation et de notre objectif de synthétiser des amphiphiles à partir de polyols, notre étude se limitera au cas des alcools et dans le paragraphe qui suit, nous nous attacherons à dégager les paramètres importants gouvernant les activités et les sélectivités, au travers également des études mécanistiques récentes effectuées par d'autres groupes de recherche.

II.3. Facteurs régissant la chimio- et la régio-sélectivité

De nombreux produits peuvent être obtenus par cette catalyse. La chimio-sélectivité correspond à la sélectivité des télomères par rapport aux dimères du butadiène (étape 3 contre 3Bis du cycle) tandis que la régiosélectivité se concentre sur l'addition nucléophile (étape 4) et la formation de produits linéaires ou ramifiés.

II.3.1. Télomères vs dimères du butadiène

La β H-élimination est une réaction sensible à la température, facteur qui devient essentiel dans la chimio-sélectivité. Généralement, quel que soit le substrat, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la production de dimères du butadiène [50-51]. Ainsi, dans la télomérisation du méthanol, le groupe de Beller [52] a mis en évidence une augmentation de la formation d'octatriène à haute température allant de 5% à 50°C jusqu'à 23% à 90°C, au delà de 100°C, la proportion de vinyle cyclohexène devenant très importante, obtenu par voie catalytique, mais aussi par réaction de Diels-Alder du butadiène, qui ne nécessite pas forcément de catalyseur.

Une bonne stabilisation du complexe catalytique permet de réduire la quantité de dimères et évite sa précipitation sous forme de Pd métallique. Ainsi, dans la télomérisation des éthylène glycols [51], un rapport molaire PPh_3/Pd compris entre 0,25 et 8 est préconisé : en deçà de cette valeur, la quantité de ligand n'est pas suffisante pour stabiliser le catalyseur, alors qu'un excès de ligand stabilise trop le métal sous forme $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, conduisant à une diminution de la réactivité. En utilisant un rapport de 2 ou 3 équivalents de PPh_3 , une bonne activité est obtenue dans le cas de la télomérisation des pentosides et évite la production de sous-produits du butadiène [53].

Cependant, ce rapport sera dépendant de la nature de la phosphine et de sa capacité à stabiliser le complexe. Un ligand fortement lié au métal, comme $\text{P}n\text{Bu}_3$ possède un optimum autour de 1 P/Pd tandis que celui de PPh_3 est autour de 2 [50].

La quantité de nucléophile par rapport au palladium permet de renforcer l'étape 3 du cycle catalytique et de déplacer l'équilibre vers des télomères. Ce rapport est particulièrement important en milieux organiques dans lesquels le butadiène est très soluble et donc en forte concentration. En milieu aqueux, la faible solubilité du butadiène dans la phase aqueuse limite la formation de dimères de butadiène [51].

II.3.2. Télomères linéaires ou branchés

L'influence de la quantité de ligand a été finement étudiée par Beller et al. [54] dans le cas de la télomérisation avec le méthanol. L'ajout d'un large excès de ligand allant de 10 jusqu'à 50 PPh₃/Pd entraîne une diminution de la quantité de télomères linéaires/branchés (l:b) allant respectivement de (16:1) à (7:1). Sur la base d'analyses par rayons X des complexes cristallisés et des calculs DFT (« Density Functional Theory ») [55], une amélioration du cycle catalytique de Jolly [48] a été proposée (Figure 1-18).

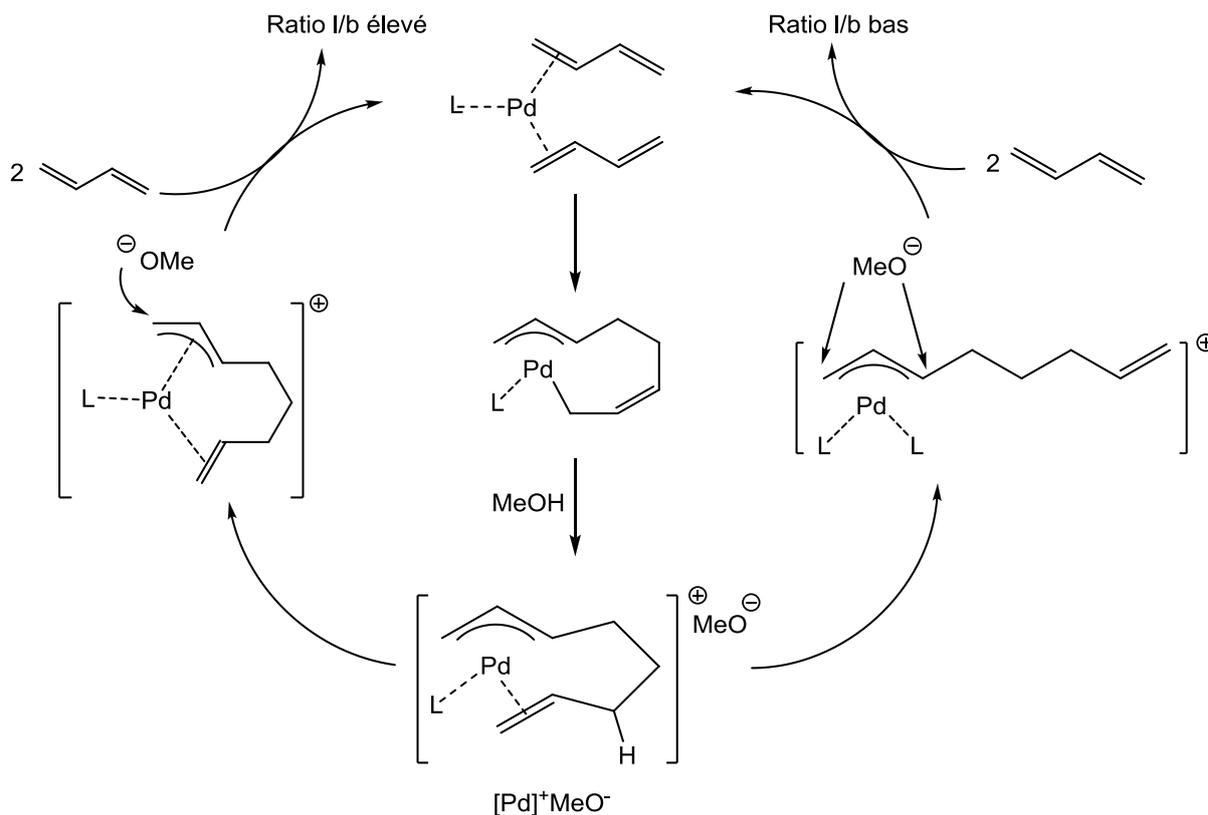


Figure 1-18. Influence de la quantité de ligand sur la régio-sélectivité

Un excès de ligand favorise l'espèce $[Pd]L_2$ par rapport à $[Pd]L$ qui, après addition du nucléophile, conduit à la formation d'une proportion plus élevée de télomères branchés. Si un seul ligand est coordonné au métal, un fort taux de linéaire est observé.

Par conséquent, le rapport butadiène/substrat est aussi important dans la régio-sélectivité, car le diène peut faire office de ligand tout comme certains substrats. Ainsi, il a été démontré que les pentosides benzylés contenant un groupement libre hydroxyle, en forte concentration, peuvent agir comme des ligands [56]. Un rapport l/b de 7,3 est observé pour une concentration en xylose benzylé de 0,45mol/L tandis que le rapport est de 1,9 à 1,15 mol/L de substrat. Dans le cas du méthanol, un large excès n'influence pas le rapport l/b [54].

Nous verrons par la suite que les ligands de type carbènes s'associent fortement avec un ligand par Pd permettant d'avoir les rapports l/b les plus élevés avec les télomères du méthanol : l/b = 39, à comparer à 14 pour PPh₃ [57].

II.3.3. Rôle de la base

L'ajout d'une base de manière générale permet d'accéder à des activités catalytiques plus importantes en télomérisation. Elle possède des rôles variés comme promoteur de la réduction du catalyseur, activateur de la nucléophilie du substrat [58-59] ou intervenant directement dans le cycle catalytique [60].

La triéthylamine (NEt₃) est la base la plus souvent utilisée pour augmenter les performances de la télomérisation. D'ailleurs, Mc Crindle et al. [61] ont proposé un mécanisme de réduction du chlorure de palladium promu par NEt₃ (Figure 1-19).

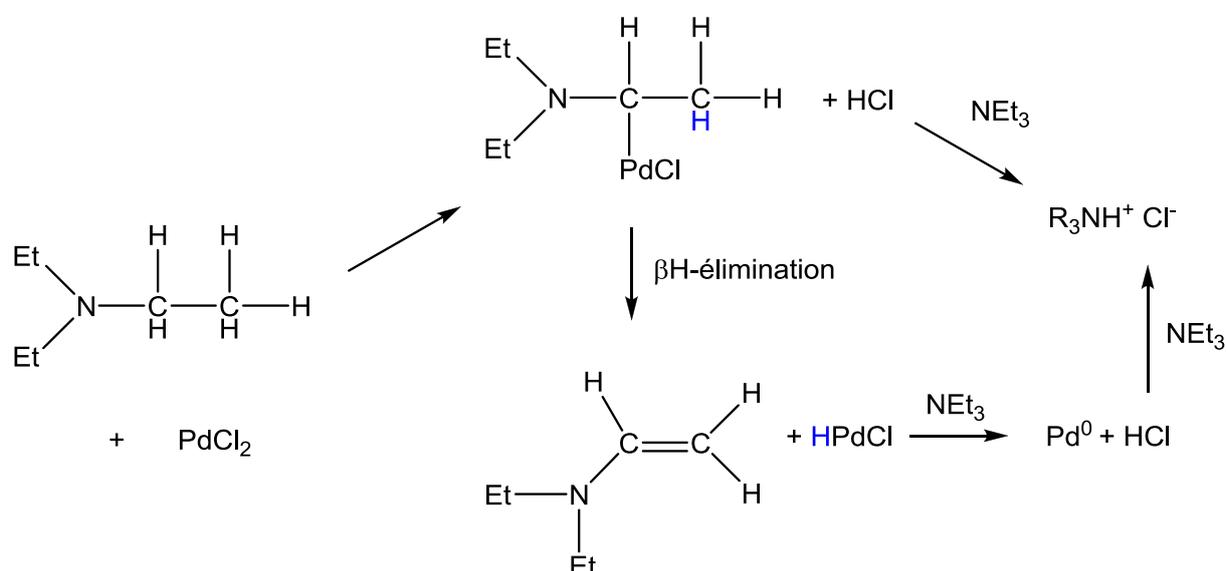


Figure 1-19. Réduction de PdCl₂ par la triéthylamine

En suivant ce mécanisme, la base est oxydée par formation d'une énamine après βH-élimination et libération d'hydrure de palladium. L'excès de base piège et assiste l'élimination d'HCl pour conduire à la formation du complexe de Pd⁰.

Cette réaction de réduction peut s'associer avec la réduction du métal par la phosphine. Par conséquent, le catalyseur se forme plus rapidement améliorant ainsi la réactivité initiale en diminuant les périodes d'induction liées à la formation de l'espèce active. La réduction étant exothermique, elle a pu être observée par calorimétrie durant la catalyse de télomérisation du méthanol avec et sans NEt₃ (Figure 1-20).

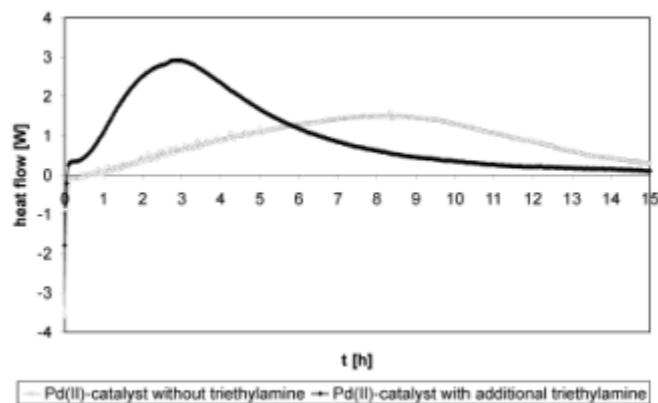


Figure 1–20. Réduction du catalyseur au cours du temps avec et sans NEt_3 [62]

En milieux aqueux, l'utilisation d'une base inorganique soluble comme NaOH permet d'améliorer nettement les activités même si son mécanisme d'action sur la réduction du catalyseur reste peu connu. Il est intéressant de noter que dans le cas du saccharose, l'ajout de soude augmente la vitesse de dissolution du substrat en milieu aqueux [63].

Cependant, si l'ajout de base en quantité catalytique a un effet positif sur l'activité initiale du catalyseur, un large excès de base ($>$ à 100 éq.(mol)/Pd) entraîne au contraire une désactivation du complexe par coordination sur le palladium [53]. La quantité de base est donc un paramètre important à étudier.

II.4. Système catalytique

Parmi les paramètres importants de la télomérisation, la nature du ligand est sans aucun doute le plus influant sur la sélectivité et la conversion. La plupart des études mécanistiques en ce sens ont été effectuées avec le méthanol permettant ainsi un développement de nombreux systèmes catalytiques plus actifs et sélectifs ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes.

Afin de dégager les paramètres importants liés au contrôle de la sélectivité, les grandes catégories de ligands ont été étudiées : les phosphines, les ligands chélatants principalement bidentés et les carbènes.

II.4.1. Complexes Pd/phosphines

Les complexes à base de phosphine sont facilement adaptables, tant au niveau de leur effet électronique que de leur encombrement stérique.

La notion d'effet électronique est liée à la basicité du ligand qui, dans le sens de Lewis, correspond à sa capacité à donner des électrons au métal. Les ligands (**L**) sont classés en fonction de leur capacité à modifier le nombre d'onde de la vibration d'allongement $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ dans un complexe $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{L})$. Plus le nombre d'onde $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ est faible et plus le ligand est basique, car il renforce la donation et la rétrodonation entre le métal et le CO (Figure 1–21).

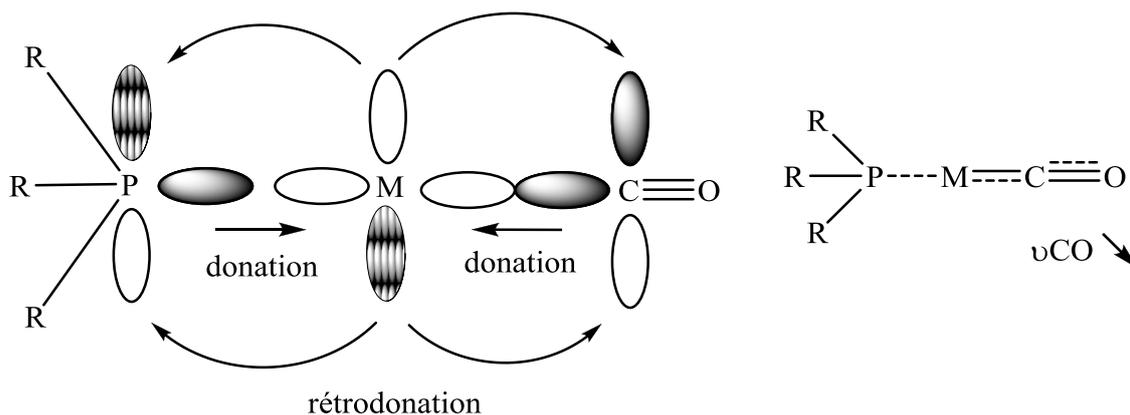


Figure 1–21. Principe de donation et rétrodonation sur un complexe L-M-(CO), à droite dans le cas limite où la rétrodonation est forte, un affaiblissement de la liaison CO entraîne une diminution de ν_{CO}

Pour plus de simplicité, la basicité peut être exprimée en χ_i (cm^{-1}) représentant la somme des variations de nombre d'onde $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ de chaque substituant par rapport à PtBu_3 (Équation 1–1). Plus le χ_i d'un ligand est petit, plus il sera basique et inversement.

$$\text{Pour } \text{P}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3), \text{ on a : } \chi_i = \sum_{i=1}^3 x_i$$

$$\text{Par exemple : } \chi_i(\text{PPh}_3) = 3 \times 4,3 = 12,9 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \chi_i(\text{PnBu}_3) = 1,4 \times 3 = 4,2 \text{ cm}^{-1}$$

Équation 1–1. Calcul des χ_i en utilisant les tables de Tolman [64].

L'encombrement stérique du ligand peut être quantifié par la notion d'angle de cône (Figure 1–22). Plus l'angle sera grand, plus la phosphine sera encombrée et inversement.

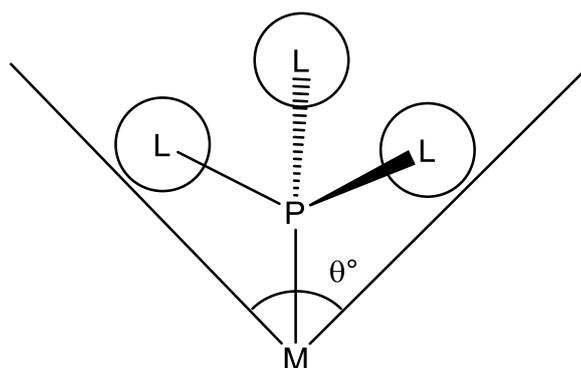


Figure 1–22. L'angle de cône θ varie en fonction de l'encombrement stérique du ligand avec
R = substituant alkyle, phényle...

En 1977, Tolman [64] répertoria les paramètres électroniques et stériques des phosphines. A partir de ces travaux, Benvenuti et al. [50] ont mis en évidence une corrélation entre l'activité, la chimio-sélectivité et la basicité de la phosphine (Figure 1–23).

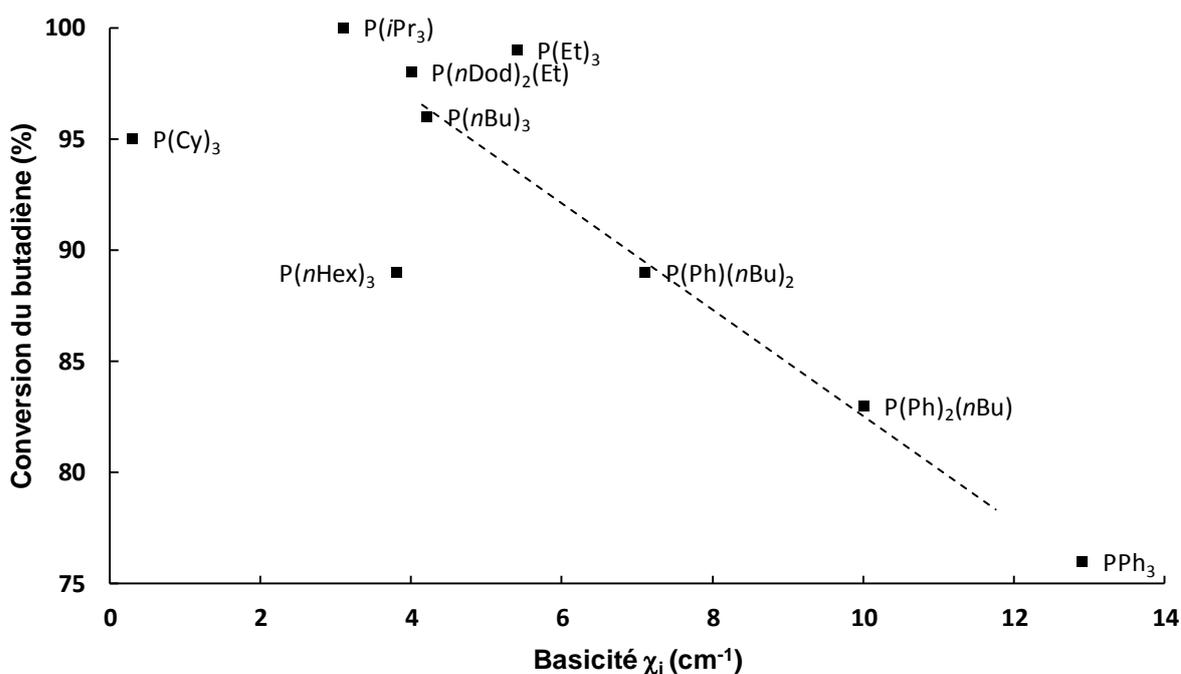


Figure 1–23. Evolution de la conversion en butadiène avec l'augmentation de la basicité, en pointillé la droite de corrélation pour les ligands de P*n*Bu₃ à PPh₃

Dans cette étude, les ligands du type P(Alkyle)₃ permettent d'atteindre les conversions les plus élevées comparativement aux groupements phényles. En effet, une diminution linéaire de la conversion est observée en remplaçant des groupements basiques ($\chi_i = 1,4 \text{ cm}^{-1}$) par des groupements acides ($\chi_i = 4,3 \text{ cm}^{-1}$), soit : PEt₃>P*n*Bu₃>P(*n*Bu)₂(Ph)>P(*n*Bu)(Ph)₂>PPh₃.

La comparaison entre les angles de cône et la chimio-sélectivité est représentée sur la Figure 1–24. On remarque que les ligands les plus encombrés, $PiPr_3$ et PCy_3 , sont les moins sélectifs. En dessous d'un angle de cône de 150° , l'encombrement stérique ne semble pas modifier grandement la chimio-sélectivité.

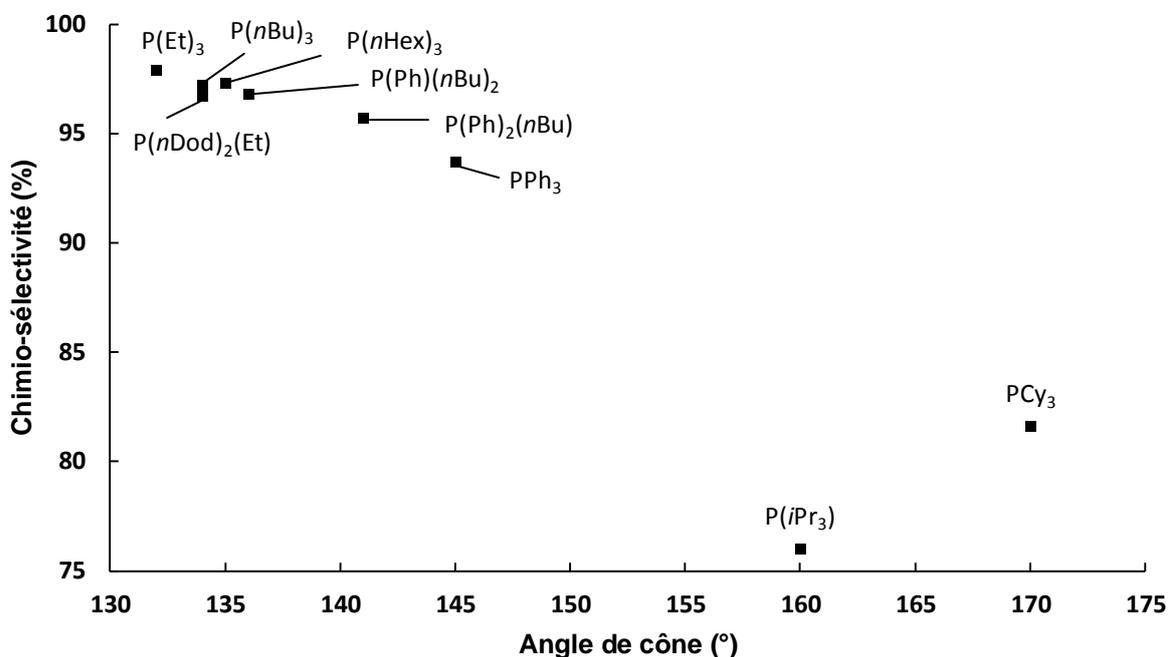


Figure 1–24. Evolution de la sélectivité télomères vs dimères du butadiène en fonction de l'angle de cône, les ligands ayant $\theta < 150^\circ$ sont les moins affectés

Cependant, les corrélations ne sont pas généralisables car souvent l'encombrement stérique et les effets électroniques sont intimement liés.

Des phosphines très encombrées avec un angle de cône supérieur à 180° ont montré une bonne activité comparée à PPh_3 (Tableau 1–4). Certaines, comme la « mono xantphos » [65] ont une productivité améliorée de 20% par rapport à PPh_3 dans des conditions proches du procédé commercial de Dow : butadiène brut non raffiné, haute température ($100^\circ C$) et faible quantité de catalyseur [65]. Les effets stériques semblent donc moins importants que la basicité, la très faible différence d'angle de cône entre la TOMPP et la TTMPP ne suffisant pas à expliquer la différence de conversion respectivement de 99% et 10% (Figure 1–25 et Tableau 1–4).

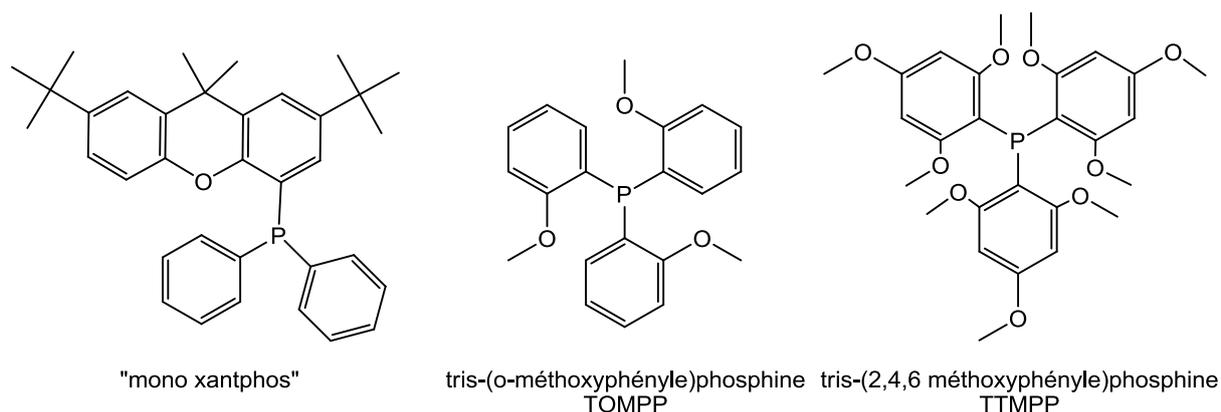


Figure 1–25. Ligands à grand angle de cône > à 180°

Ligands	Conversion butadiène (%)	Télomères du méthanol l:b (%)	Octatriène (%)	Angle de cône
Mono xantphos + dvds*	99	93 : 5	2	Nd (> 200°)
TOMPP + dvds*	99	96 : 6	1	191°
TTMPP + dvds*	10	73 : 2	26	200°
2 PPh ₃	90	87.5 : 7.5	5	145°

Conditions : $\frac{MeOH}{Butadiène} = 2$, complexe de palladium ligand+dvds* = 0,005%mol (vs butadiène), NaOMe

1mol% (vs butadiène). *dvds = tétraméthyl divinyl disiloxane

Tableau 1–4. Tendance pour les phosphines les plus encombrées [65]

En effet, très récemment, Briggs et al. [66] ont réalisé une étude de type « haut débit » de manière à dégager les ligands les plus efficaces en termes de conversion et de sélectivité. Cette étude vise à remplacer PPh₃, utilisé dans le procédé Dow, qui souffre de problème de conversion et de sélectivité. Les groupements phényles de PPh₃ sont substitués avec différents groupements attracteurs ou donneurs (Tableau 1–5). La tendance observée sur la sélectivité de la réaction par Benvenuti et al. est confirmée (Figure 1–26).

Substituant*	χ_i (cm ⁻¹)
$X_1=X_2=X_3=OMe$	-8,1
$X_2=OMe$	2,7
$X_1=NMe_2$	5,6
$X_1=OMe$	10,2
$X_1=Me$	10,5
$X_1=H$	12,9
$X_1=F$	15,0
$X_1=Cl$	16,8
$X_1=CF_3$	20,6

Tableau 1-5. Modification de la basicité des phosphines en fonction des substituants.*Lorsque X_2 ou X_3 sont non précisé : $X_2=X_3=H$

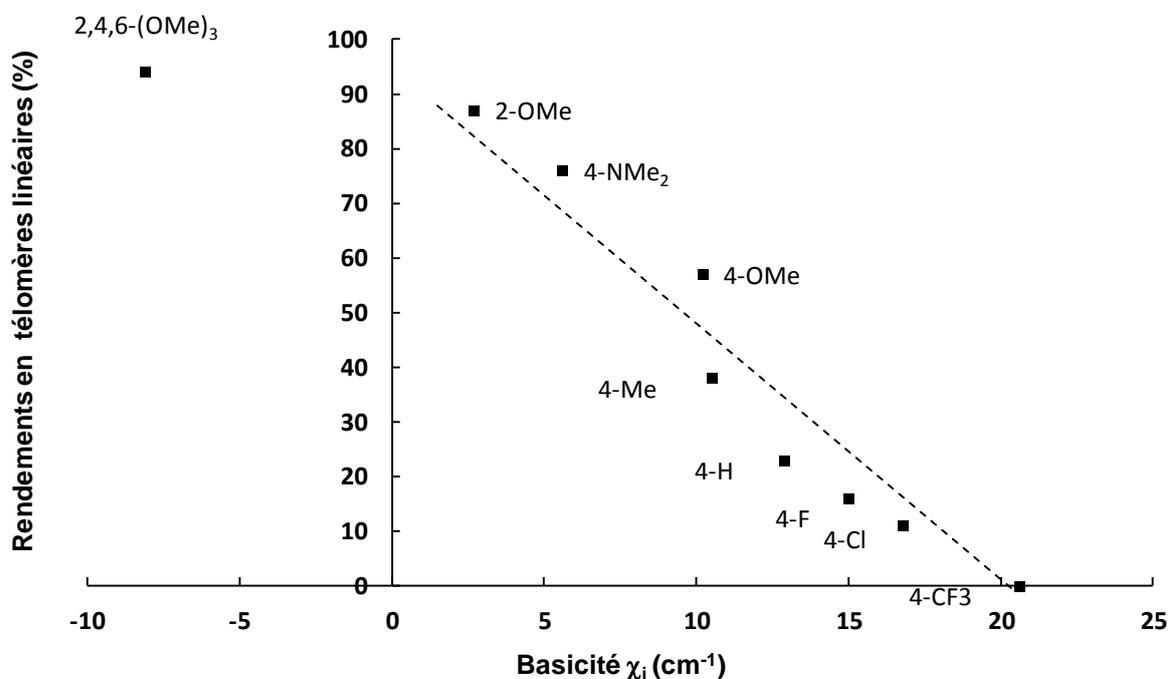


Figure 1-26. Performance des phosphines en télomérisation du méthanol en fonction de la basicité, la droite indique la tendance linéaire en fonction de χ_i à l'exception de 2,4,6-(OMe)₃ [66]

De plus, comme cela a été précédemment montré, les phosphines fortement basiques mais possédant un grand angle de cône comme la TTMP (substituant 2,4,6-(OMe)₃) semblent moins actives que la TOMPP (TON (« Turn Over Number » mol de produits/mol de catalyseur) = 860 contre 1340 respectivement). Pourtant, en appliquant les conditions proches du procédé commercial (faible teneur en catalyseur), une diminution du rendement est observée pour les phosphines les plus basiques ($\chi_i < 10$ cm⁻¹, TON < 1000 contre plus de 10000 pour $\chi_i = 12,5$ cm⁻¹). Cela s'explique par le fait que, si les phosphines les plus basiques permettent d'obtenir les systèmes les plus actifs, ce sont aussi les ligands possédant la plus faible

durée de vie. En effet, elles conduisent facilement à la formation d'un phosphonium ne possédant plus d'électrons libres pour établir une coordination avec le métal (Figure 1–27). De plus, les phosphines basiques sont en général plus facilement oxydables.

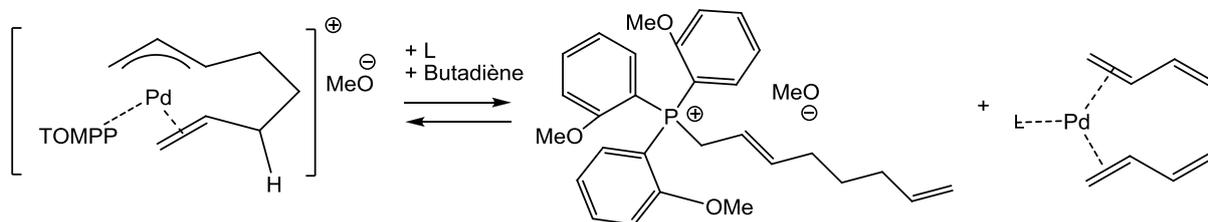


Figure 1–27. Formation du phosphonium avec la TOMPP basique

Les phosphoniums ont été mis en évidence dans la synthèse de télomères à base de substrats renouvelables et seraient la cause d'une diminution de la stabilité du catalyseur [67]. Ainsi, la diminution du ligand libre entraîne une désactivation prématurée du catalyseur qui n'est plus assez stabilisé. Il finit par précipiter sous forme de colloïde métallique inactif en télomérisation. Pour compenser cette réaction parasite, des excès de phosphines sont utilisés. Ainsi pour la TOMPP, les auteurs préconisent un rapport P/Pd supérieur à 4 pour conserver une bonne activité [68].

Un compromis entre activité et durée de vie du catalyseur consiste à utiliser un ligand comportant deux groupements ortho-OMe et un groupement para-CF₃ (Figure 1–28). Ceci permet d'atteindre d'excellentes performances avec des TON élevés de 130 000.

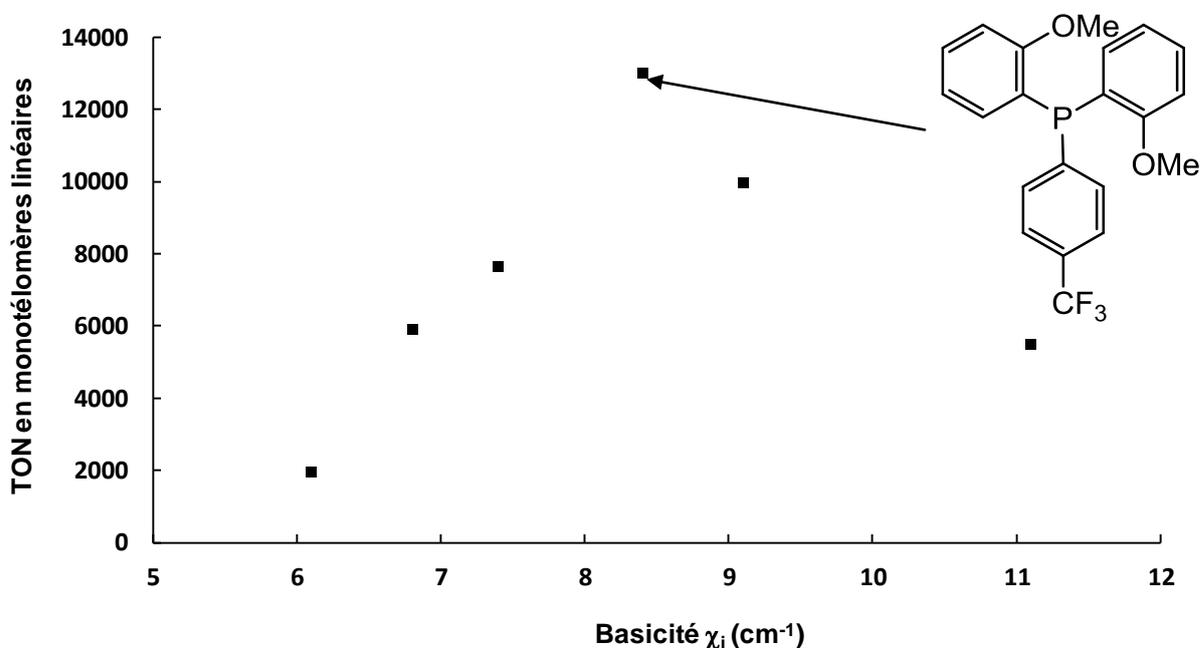


Figure 1–28. Optimisation de la télomérisation du méthanol en utilisant des phosphines moyennement basiques dans les conditions proches du procédé Dow (faible teneur en catalyseur et haute température)

Il est intéressant de noter que la présence de ces télomères de phosphines peut être avantageusement utilisée comme réservoir de ligand grâce au caractère réversible de la réaction [69]. Dans certains cas, ils offrent même une activité supérieure en améliorant le transfert de matière en solution [70].

Recyclage du catalyseur et catalyse supportée

En milieu homogène, l'oxydation de la phosphine est le premier facteur de désactivation du catalyseur par précipitation du palladium. L'utilisation de macrocycles à 15 chaînons [71-72] agissant comme réceptacle du Pd⁰ permet de stabiliser des espèces monométalliques et ainsi d'éviter cette déposition de palladium. Le métal peut être recyclé et réutilisé en rajoutant de la phosphine après séparation des produits de réaction du milieu réactionnel (Figure 1–29).

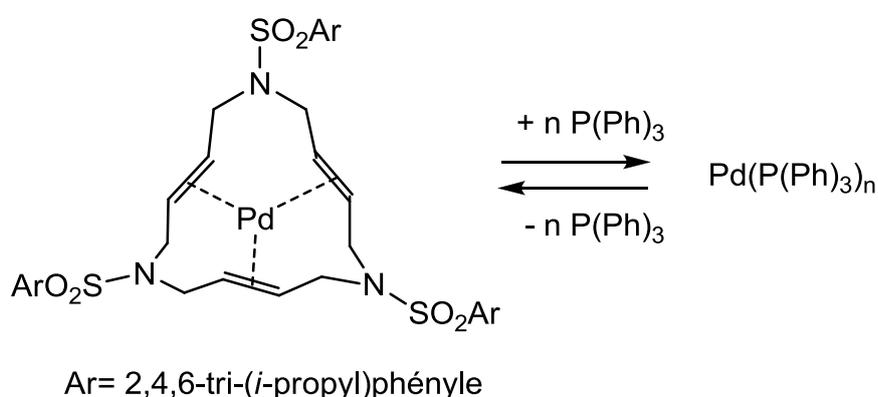


Figure 1–29. Macrocycle à 15 chaînons utilisé comme réceptacle permettant le recyclage du catalyseur.

Cette technique de recyclage s'effectue par distillation des produits, et reste cependant limitée par la température d'ébullition des composés.

L'utilisation de catalyseurs supportés sur polymère [73] ou sur un support minéral offre une alternative à la distillation. Dans ce dernier cas, l'utilisation de la silice ou de la montmorillonite s'est révélée moins efficace que l'alumine [74].

II.4.2. Complexes Pd/Chélatants bidentés

L'utilisation de ligand bidenté « LNL » permet de renforcer la complexation du ligand sur le métal et ainsi d'améliorer la stabilité du complexe. La nature du squelette carboné du ligand conditionne la valeur de l'« angle de morsure » pour les complexes bidentés (angle L-Pd-L). La nature des substituants permet de moduler la basicité du ligand.

Cas des ligands « PNP »

La relation d'angle de morsure par rapport à la sélectivité de la réaction de télomérisation a été étudiée [50] (Figure 1–30).

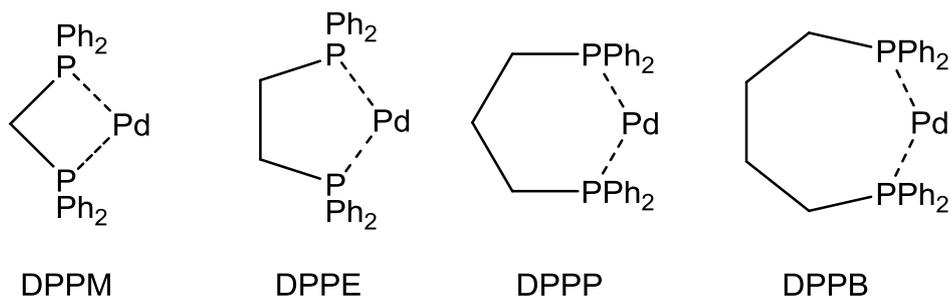


Figure 1–30. Complexes Pd/P_nP du type DiPhénylPhosphinoAlkyle, les cycles à 5 et 6 chaînons (DPPE et DPPP) sont stables et donc peu actifs en télomérisation

La formation de cycle métallique à 5 ou 6 chaînons est connue pour former des complexes très stables. Ainsi, dans le cas du méthanol, les DPPE et DPPP, conduisent à des conversions en butadiène modestes (64% et 46% respectivement), tandis qu'avec la DPPM et la DPPE, les conversions du butadiène obtenues sont quantitatives (> 93%). L'extension de cette étude aux alcools ayant une chaîne carbonée plus longue, de l'éthanol à l'octanol, montre une décroissance de la conversion avec l'allongement de la chaîne carbonée de l'alcool quelque soit le ligand P_nP.

Cas des ligands P_nO et N_nN

Des ligands P_nO et N_nN ont complété l'étude effectuée avec des phosphines bidentées [59] (Figure 1–31)

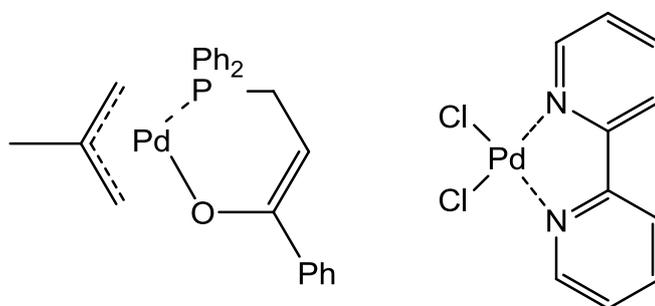


Figure 1–31. Complexe Pd/P_nO (gauche) et Pd/N_nN (droite)

Les ligands P_nO sont très peu efficaces sur la télomérisation du méthanol avec une conversion du butadiène de seulement 22% à 80°C et une inactivité à 60°C. De plus, la chimio-sélectivité reste faible (<68%). Les auteurs proposent l'idée d'une stabilisation du complexe Pd à un degré d'oxydation supérieur par la création d'une liaison Pd-O très stable.

Les ligands N_nN sont aussi peu actifs avec 10% à 35% de conversion et une sélectivité allant de 50% à 70% vers les dimères de butadiène. Ce ligand n'est pas assez donneur pour stabiliser le métal Pd⁰ en solution, il se désactive par précipitation. Cette faible chimio-sélectivité est à relier au fait que les ligands

azotés sont des ligands « durs » au sens de Pearson, particulièrement peu adaptés à la stabilisation de bas degrés d'oxydation.

Cas des ligands P∩N

L'utilisation de ligands mixtes P∩N, à base d'aniline (An) et d'imidazole (Imi), permettent d'augmenter la flexibilité de coordination sur le métal [59, 75] (Figure 1–32).

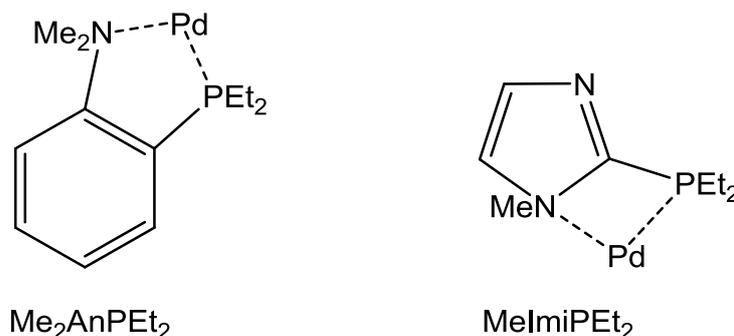


Figure 1–32. Exemples de complexes Pd/P∩N à base d'Aniline (An) et d'Imidazole (Imi) utilisés dans la télomérisation du méthanol [59]

Le ligand MeImiPEt₂ permet d'obtenir une conversion du butadiène de 57% avec 92% de sélectivité en télomères linéaires. Le ligand Me₂AnPEt₂ conduit à des résultats comparables dans le cas du méthanol, cependant il est plus efficace pour les alcools plus longs. En effet, la conversion, ne diminue pas avec l'allongement de la chaîne, contrairement aux phosphines mono et bidentées. Ainsi, ce ligand P∩N permet une conversion de 60 à 80% du butadiène tout en conservant une sélectivité > 82% sur des alcools allant de l'éthanol à l'octanol. La bonne basicité du phosphore permet de garder un ligand sur le métal, tandis que l'azote, plus labile, permet de libérer des sites de coordination pour faciliter les étapes d'insertion et d'élimination du cycle catalytique. Cette flexibilité, absente dans le cas des ligands P∩P, rend les ligands hémilabiles P∩N plus performants face à des substrats plus encombrés.

Ces différentes catégories de ligands ont servi de base à la synthèse de polymères chélatants du palladium afin d'effectuer la réaction en milieux hétérogènes. Les ligands P∩P et P∩N greffés sont supérieurs aux ligands monophosphines car ils stabilisent plus efficacement le palladium sur le polymère [58, 76].

II.4.3. Complexes Pd/Carbènes

En voulant effectuer la télomérisation en milieu liquide ionique, Basset et al. [77] ont remarqué une inactivité du complexe phosphine/Pd en ajoutant des sels d'imidazolium. En effet, ces composés forment *in situ* rapidement un complexe « multi » carbène/palladium très stable. En substituant le proton labile de l'imidazolium par un groupement alkyle, la formation du carbène est bloquée et la catalyse devient effective dans ce solvant ionique (Figure 1–33).

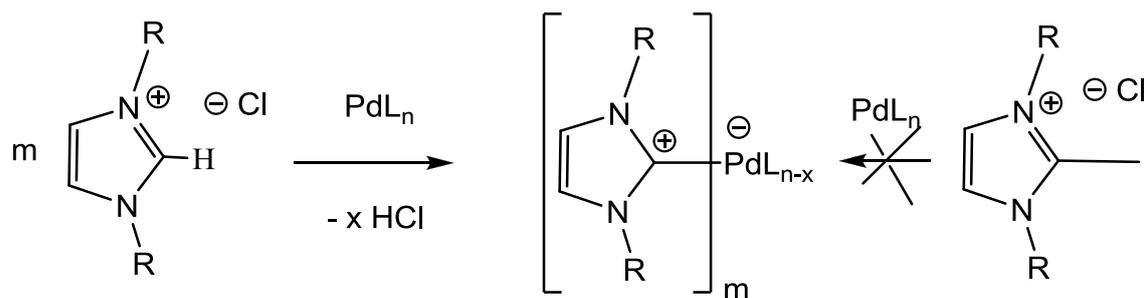


Figure 1–33. Formation d'un complexe palladium/carbène à partir de sels d'imidazolium, cette réaction peut être inhibée par la substitution du proton labile par un groupement méthyle. [77]

De manière générale, l'utilisation des carbènes en télomérisation du méthanol offre une amélioration de la stabilité du complexe et une augmentation de la réactivité comparée aux phosphines. Différents ligands carbènes à base d'un noyau imidazolium (Imi) substitués par des chlores ou hydrogènes ont été étudiés ainsi que l'encombrement lié aux aromatiques (Figure 1–34).

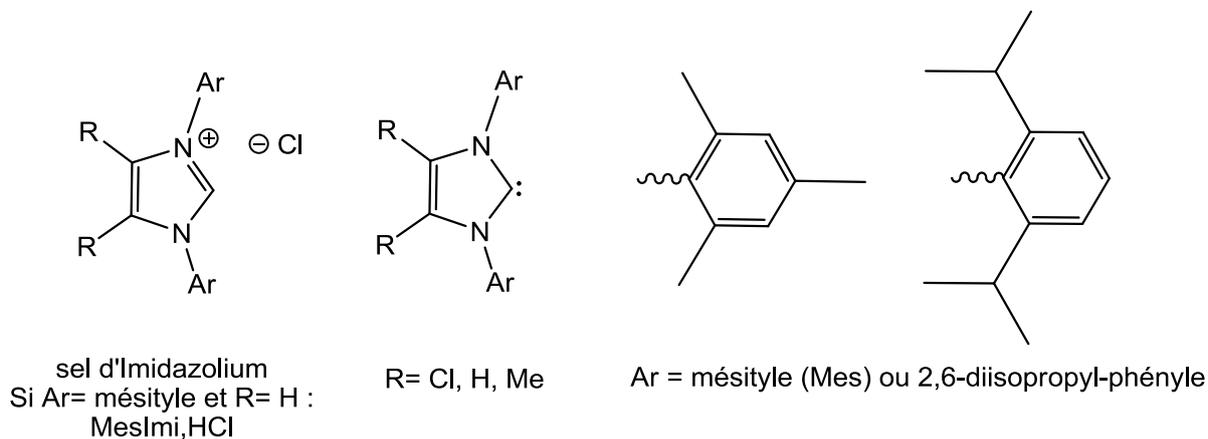


Figure 1–34. Quelques complexes de carbènes étudiés en télomérisation : MesImi (R=H et Ar= mésityle)

Une comparaison phosphine/carbène est représentée dans le Tableau 1–6 [57].

Ligand	L/Pd	Pd (% mol)	Conv. butadiène (%)	Chimio-sélectivité (%)	l/b	TON
PPh ₃	2	0,001	69	92	14	230 000
MesImi	2	0,001	92	98	35	92 000
MesImi (<i>in situ</i>)	2	0,001	95	98	35	95 000
MesImi	4	0,0003	89	98	39	296 000
MesImi (<i>in situ</i>)	4	0,0003	92	98	39	308 000

Conditions : $\frac{MeOH}{Butadiène} = 2$; Pd(OAc)₂ ; 1 mol% NaOH (vs Butadiène) ; 90°C ; 16h

Tableau 1–6. Télomérisation du butadiène avec le méthanol en présence de carbènes

Une amélioration de la sélectivité en télomères linéaires est observée entre PPh₃ et MesImi. En effet, grâce au caractère électro-donneur renforcé du carbène, la liaison métal-ligand est plus stable améliorant ainsi le rapport l/b [78].

Afin de réduire le nombre d'étapes de synthèse des carbènes, une synthèse de MesImi à partir de son sel d'imidazolium a été réalisée *in situ*. Les performances sont comparables aux complexes préformés avec des TON pouvant aller jusqu'à 308 000, une fois la réaction optimisée par ajout supplémentaire de ligand [57].

Une tendance structure/activité a été dégagée en substituant le cycle imidazole de manière à faire varier la basicité du ligand. L'encombrement stérique a été modifié en remplaçant le groupement mésityle par un groupement diisopropyl-phényle [52] (Figure 1–35).

Afin de déterminer une échelle de basicité, les enthalpies de formation d'un complexe Pd/L par abstraction du carbène ont été calculées (Tableau 1–7). Toute valeur de ΔH positive traduira une stabilisation du complexe Pd/carbène et inversement.

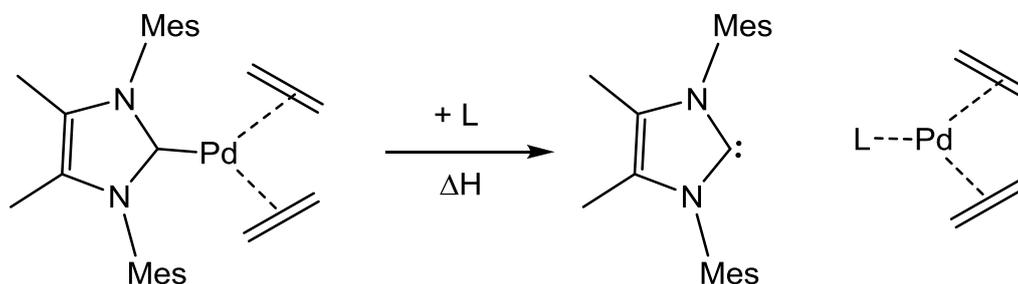


Figure 1–35. Enthalpie de formation du complexe [Pd]L par décooordination du carbène.

Composé	Mes ₂ ImiCl ₂	Mes ₂ Imi	Mes ₂ ImiMe ₂	Di(<i>i</i> Pr)PhénylImi
	R = Cl	R = H	R = Me	R = H
Substituant	Ar=mésityle	Ar=mésityle	Ar=mésityle	Ar=di(isopropyl)phényle
Rendement (I+b) (%)*	83,8	65,1	44,3	22,3
ΔH _f (PdL)** kcal.mol ⁻¹	- 1,6	0	+ 2,1	- 2,4

*Conditions : $\frac{MeOH}{Butadiène} = 2$; catalyseur = $1,10^{-5}$ %mol ; 1% NaOMe (% vs butadiène) ; T = 70°C, t = 200min. ** Enthalpie de formation (calculée) du complexe PdL par décooordination du carbène, référence pour R=H.

Tableau 1–7. Télomérisation du méthanol avec les carbènes en fonction du substituant R. [52]

La présence du groupement attracteur chloré sur le noyau imidazole déstabilise le complexe de palladium impliquant le ligand Mes₂ImiCl₂ (valeur négative de ΔH = -1.6 kcal.mol⁻¹). Le catalyseur correspondant devient ainsi plus réactif que lorsque Mes₂Imi est impliqué. Le rendement en télomère est moins important dans le cas où le substituant R = Me car le complexe Mes₂ImiMe₂ est plus stable (valeur positive de ΔH= +2.1 kcal.mol⁻¹). Cependant, l'encombrement stérique des groupements di(isopropyle)phényle interagit fortement avec l'environnement proche du métal entraînant une chute de la productivité accompagnée d'une déstabilisation forte du complexe Pd/carbène (-2.4 kcal.mol⁻¹).

Après optimisation, la meilleure performance de télomérisation du méthanol est obtenue avec le carbène Mes₂Imi avec un TON de 1 500 000. L'ajout d'un excès de sel d'imidazolium a permis d'atteindre ces résultats dignes des catalyses industrielles [52].

Malgré cela, les carbènes ne sont pas utilisés industriellement en télomérisation du butadiène car les précurseurs restent chers comparés aux systèmes monophosphines suffisamment actifs et sélectifs [66].

II.4.4. Complexes à base de phosphines hydrosolubles

Depuis les années 1980, l'utilisation de phosphines hydrosolubles s'est fortement développée notamment da la télomérisation des polyols. En effet, ces ligands stabilisent le catalyseur dans une phase polaire ou aqueuse permettant d'envisager la catalyse en milieu biphasique. Ainsi, au cours du temps, les produits sont extraits de la phase polaire réactive améliorant la sélectivité et la séparation par simple décantation. Dans le cas du méthanol, des phosphines hydrosolubles ont été utilisées en milieu aqueux par Mesnager et al. [79]. Les complexes catalytiques ont été obtenus à partir du dimère de chlorure d'allyle palladium ([Pd(allyl)Cl]₂) portant deux phosphines sulfonées comme la TriPhénylPhosphineTriSulfonée (TPPTS)

ou mono sulfonée (TPPMS) (Figure 1–36). Un TON élevé a été obtenu avec la TPPTS (TON = 36 000) et la régio-sélectivité (1/b) la plus importante avec la TXPTS (98/2).

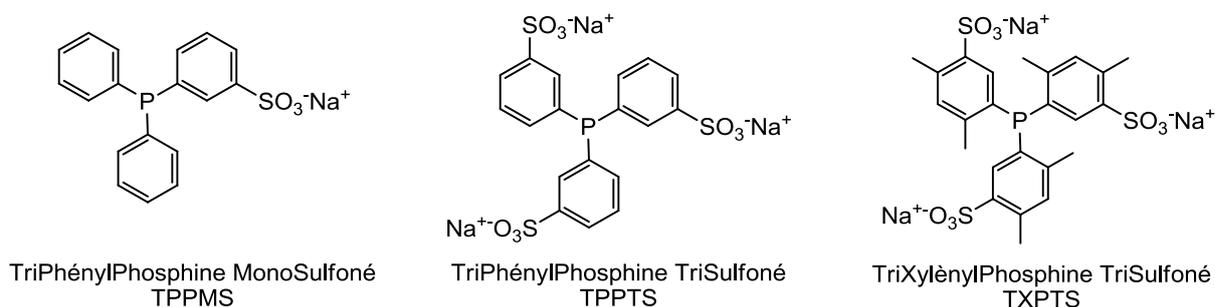


Figure 1–36. Exemples de phosphines sulfonées utilisées dans la télomérisation en présence en milieux aqueux.

En faisant varier le nombre de groupements sulfonates sur le ligand, il est possible d'obtenir un gradient de solubilité entre une phase aqueuse et la phase organique. Ainsi, la TPPMS possède un caractère amphiphile permettant une catalyse à l'interface eau/phase organique et une plus grande conversion vers les di- et tri-substitués du glycérol [80].

Cas des carbènes hydrosolubles

De part la forte réactivité des carbènes en milieu organique, des complexes hydrosolubles possédant des carbènes ont été développés pour la catalyse en milieux aqueux (Figure 1–37). Certains, potentiellement hydrosolubles, ont été préparés en utilisant un carbène possédant un groupe sulfonate ou en combinaison avec une phosphine sulfonée comme la TPPTS ou la TPPMS [81].

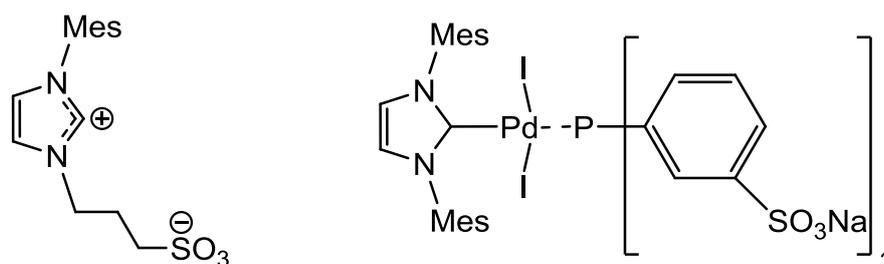


Figure 1–37. Carbène hydrosoluble sulfoné (à gauche) et carbène mixte Mes₂ImiPd₂(TPPTS) (à droite)

Dans un milieu anhydre, la réactivité de ces complexes est bonne (Tableau 1–8). Les carbènes mixtes à base de TPPMS et PPh₃ ont des activités très proches avec des TON et des sélectivités comparables tandis que l'utilisation de la TPPTS/carbène diminue la conversion. Ceci est attribué à la faible stabilité du catalyseur qui a été démontrée par RMN du phosphore. On peut noter que le système Pd(OAc)₂/PPh₃ classique n'est pas actif dans ces conditions à basse température (50°C) et qu'une température minimale semble requise pour réduire le catalyseur et démarrer le cycle catalytique.

Complexe	Conv. du butadiène (%)	Chimio-sélectivité (%)	l/b	TON
(IMes)(PPh ₃)PdI ₂	90	97	10	18000
Pd(OAc) ₂ /Carbène sulfoné Pd/L=1/2	23	82	8	4600
(IMes)(TPPMS)PdI ₂	99	98	13	19800
(IMes)(TPPTS)PdI ₂	76	96	17	15200

Conditions : $\frac{MeOH}{Butadiène} = 2$; NaOH = 2% mol (vs butadiène) ; catalyseur = 0,005% ; 50°C ; 24h.

Tableau 1–8. Télomérisation du méthanol anhydre avec le carbène sulfoné et les mixtes carbène/phosphine sulfonés.

Le carbène sulfoné montre une faible activité avec 23% de conversion et un rapport l/b de 8. La formation d'un complexe stable entre le carbène et le palladium expliquerait cette faible sélectivité (Figure 1–38).

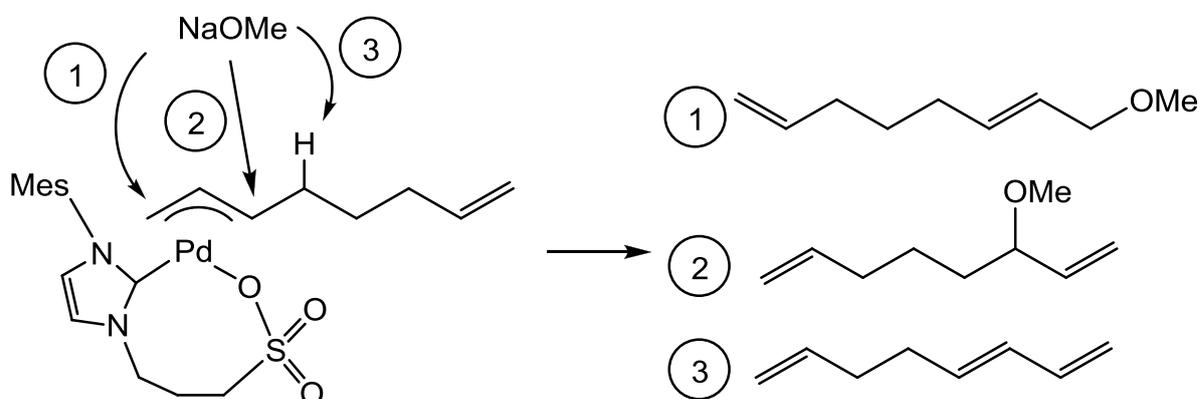


Figure 1–38. Formation d'un cycle entre le carbène et le palladium

Le cycle formé par le carbène sulfoné et le palladium facilite la conformation linéaire de la chaîne favorisant la formation de produits ramifiés (cf. cycle catalytique proposé par Beller et al.). Qui plus est, la présence de la base à hauteur de 2% mol (vs butadiène) entraîne une élimination βH par la voie 3 avec la production d'octatriène. Afin de transférer ces résultats à la télomérisation en milieu aqueux, les catalyseurs ont été testés dans le méthanol en présence d'eau. Malheureusement, aucune conversion n'est obtenue avec les ligands hydrosolubles carbène sulfoné ou mixte [79].

II.5. Etude des Polyols : vers la mono- ou la poly-substitution

Depuis une trentaine d'années, de nombreux travaux sur des substrats renouvelables ont vu le jour. Le but est généralement de former des produits mono-alkylés, appelés monotélomères, ayant des propriétés amphiphiles utiles pour le monde de la détergence. En 1988, le galactopyranose protégé fut l'un des premiers polyols dérivés du sucre utilisé dans la télomérisation du butadiène. Peu de temps après, le saccharose puis l'éthylène glycol ont été choisis comme substrats. Par la suite, le glycérol est devenu un

substrat de choix dont la télomérisation sélective permettrait d'accéder à des éthers d'octadiényles fonctionnalisables. Depuis les années 2000, les pentosides aussi ont fait l'objet de nombreuses études en télomérisation constituant une voie alternative à la glycosylation de Fischer. Enfin, très récemment d'autres substrats de la biomasse ont été traités *via* la télomérisation.

Afin de limiter la substitution, plusieurs stratégies ont été mises au point avec notamment l'utilisation de techniques d'extraction par catalyse en milieux biphasiques.

Nous verrons dans cette partie un résumé des différentes techniques et des optimisations de paramètres en vue d'obtenir des monotélomères en fonction des grandes catégories de substrats de difficulté croissante : les polyols simples, les aldoses, et les monosaccharides.

Afin de simplifier la présentation des résultats, les produits ramifiés de télomérisation sont additionnés aux produits linéaires pour donner un rendement global.

II.5.1. Les polyols : des diols aux hexols

Milieux homogènes et milieux biphasiques

Le choix des milieux réactionnels influence fortement la sélectivité entre mono ou polysubstitutions. Behr et al. [51] ont mis en évidence, sur la télomérisation de l'éthylène glycol (E_1), l'avantage du milieu biphasique à partir des résultats présentés dans le Tableau 1–9.

Entrée	Système catalytique	Solvant	Butadiène/ E_1 (mol/mol)	Rendement (%)			TOF*** h ⁻¹
				Mono C _{8.2}	Di C _{8.2}	Octatriènes	
1*	Pd(OAc) ₂ / 4PPh ₃	THF	2,5	53	18	6	600
2*	Pd(OAc) ₂ / 5TPPTS	Eau	2,5	74	<1	<1	310
3**	Pd(acac) ₂ / 2MesImi	Aucun	2,5	51	41	1	2150
4**	Pd(acac) ₂ / 2MesImi	Aucun	4,2	25	75	6	2600

Conditions : 19,5mL E_1 ; $V_{THF} = 5mL$; $V_{eau} = 10mL$; *Pd = 0,06% mol ou **Pd = 0,02% mol (vs éthylène glycol(E_1)) ; $T = 80^\circ C$; $t = 2h$ de réaction sauf pour l'eau $t = 4h$.

$$*** \text{ Turn Over Frequency} = \frac{TON}{Temps}$$

Tableau 1–9. Télomérisation de l'éthylène glycol en milieu homogène ou biphasique

Le système biphasique (entrée 2) possède le meilleur rendement vers les monotélomères que les systèmes monophasiques dans le THF (entrée 1) ou dans l'éthylène glycol seul (entrées 3 et 4). En effet, ceci met en évidence un phénomène d'extraction des télomères en cours de réaction évitant ainsi la formation de dimères (Figure 1–39).

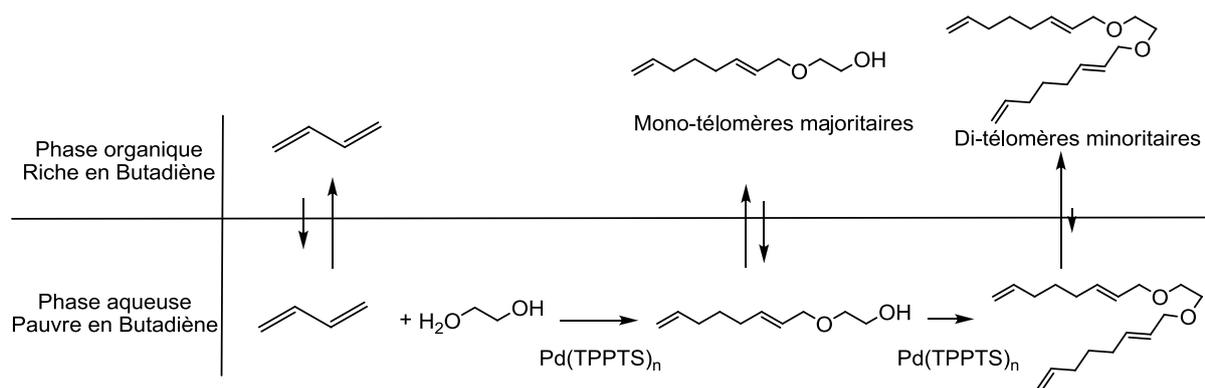


Figure 1–39. Extraction des télomères d'éthylène glycol par une phase organique : sélectivité améliorée vers les mono-alkylations

La forte concentration de butadiène dans le mélange homogène organique, pouvant être influencée par la pression [82], entraîne une production d'octatriènes importante (entrée 3 et 4).

En milieu biphasique, le transfert de matière limite la vitesse de la réaction contrairement à un système homogène, en atteste des TOF de 310 (entrée 2) et 600 (entrée 1) respectivement. L'activité du catalyseur TPPTS/Pd est aussi 200 fois plus faible qu'un catalyseur PPh_3/Pd obtenu en milieu organique [83]. Cependant, la possibilité de recycler la phase aqueuse améliore la productivité totale du métal. En effet, l'entrée 2 a pu être recyclée 6 fois correspondant à un TON cumulé de 8700. Cette performance nécessite néanmoins l'ajout de 2,5 équivalents de TPPTS (*vs* Pd) pour réactiver le catalyseur à chaque cycle [84].

Différence de réactivité alcool primaire vs secondaire

Les mono-alcools possédant une chaîne carbonée plus longue sont généralement moins réactifs que le méthanol. On peut s'attendre à ce que les diols linéaires avec une chaîne croissante soient aussi moins réactifs.

Beller et al. [82] ont effectué une étude sur les diols en milieu organique (THF/carbènes), en fonction de la longueur de la chaîne en y intégrant des alcools secondaires (Tableau 1–10).

Substrat		Rendement (%)			Proportion
		Mono	Di	Dimères	mono (%)
1,3 Propanediol		46	10	22	82
1,4 Butanediol		73	20	4	75
1,2 Propanediol		67	19	3	75
1,3 Butanediol		61	4	<2	94
1,4 Pentanediol		62	5	11	79

Conditions : $\frac{\text{Substrat}}{\text{Butadiène}} = 2$; Pd = 0,001%mol ; L = IMes,HCl ; $\frac{L}{Pd} = 10$; 1%mol sodium (vs butadiène) ;

$V_{THF} = 15\text{mL}$; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 16\text{h}$.

Tableau 1–10. Télomérisation de diols linéaires et ramifiés en milieu organique

Les alcools primaires sont généralement plus réactifs que les alcools secondaires. Ainsi les monotélomères sont plus facilement obtenus à partir du butanediol et du pentanediol ramifiés qu'à partir des diols linéaires correspondant car l'hydroxyle secondaire restant est moins réactif.

Le 1,2-propanediol fait exception à ces résultats avec un rapport mono/di comparable au 1,3-propanediol. Cette réactivité particulière pourrait tout d'abord provenir d'une chélation du diol sur le complexe catalytique traduisant une réactivité supérieure des diols 1,2 par rapport aux linéaires. Dans un second temps, la formation rapide d'une deuxième chaîne octadiényle, sans décooordination du monotélomère, serait favorisée en position 1,2 (Figure 1–40).

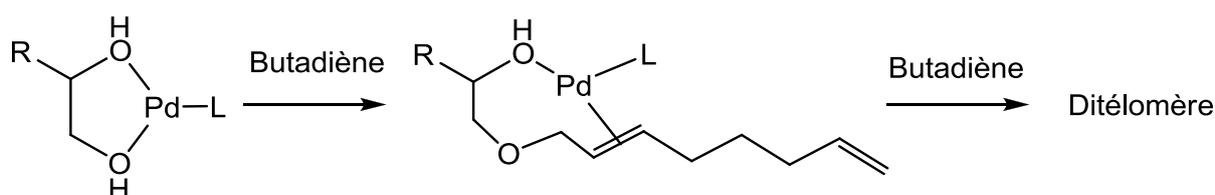


Figure 1–40. Hypothèse expliquant la bonne réactivité des diols en position 1,2 par chélation du complexe palladium.

Un résultat similaire a été observé dans le cas du glycérol avec une proportion de 26% de dioctadiényléthers sur les positions 1 et 2 comparé aux 37% du ditélomères linéaires [80].

Au final, sans ajout de solvant, la réactivité des diols semble croître avec l'augmentation de leur hydrophobie : éthylène glycol > propane diol > butanediol [85], la solubilisation du butadiène étant plus importante dans les substrats apolaires [86].

Tendances avec les polyols issus de la biomasse

Pour les polyols issus de la biomasse \geq à 3 OH, une échelle de réactivité a été proposée en milieu organique (DMAc/TOMPP) [67] (Tableau 1–11) : Polyols réduits > saccharose > alohexoses > aldopentoses > cétohexoses.

Substrat	Polyols simples	Saccharose	Aldohexoses	Aldopentoses	Cétohexoses
Quantité de phosphonium* (%)	Glycérol/Xylitol 33/56	59	Glucose 89	Xylose 92	Fructose >99
Conv. substrat** (%)	93/80	95	87	84	0
Pka	14.4/13.9	12,6	12,3	12,1	12,1

Conditions : 400/n mmol substrat (n= nombre de OH du substrat) ; Pd = 0,023%mol (vs total de OH) ;

$V_{DMAc} = 30mL$; $t = 6$ à $25min$ (temps pour atteindre $P_{final} = 2bars$) ; $80^{\circ}C$. *mesuré par ESI-MS

**Pd(acac)₂/4TOMPP

Tableau 1–11. Tendances de réactivité des polyols issus de la biomasse en télomérisation

Cependant, comme vu précédemment, l'utilisation du ligand basique TOMPP conduit à la formation de phosphoniums dont la proportion varie en fonction du substrat et nuit à l'activité catalytique. Dans les premiers instants de la réaction, la quantité de ligand diminue drastiquement limitant la réduction de Pd(acac)₂ par la phosphine. L'utilisation de catalyseur déjà réduit comme Pd(dba)₂ permet d'améliorer sensiblement la conversion même si, dans le cas du fructose, aucune réaction n'est observée.

II.5.2. Synthèse de tensioactifs à base d'aldoses via la télomérisation du butadiène

Dans le cas des aldoses et du saccharose, d'autres phénomènes en plus de ceux déjà décrits, interviennent dans la régio-sélectivité entre les différents groupements hydroxyles :

- La configuration du carbone anomérique
- L'isomérisation entre la forme pyranosique et furanosique

Mutarotation et isomérisation

En solution aqueuse, l' α -D-glucose subit une mutarotation qui modifie la configuration du carbone anomérique par une isomérisation rapide sous la forme aldéhyde ouverte du sucre. L'équilibre est très rapide en faveur des cycles avec une préférence vers l'isomère β (Figure 1–41).

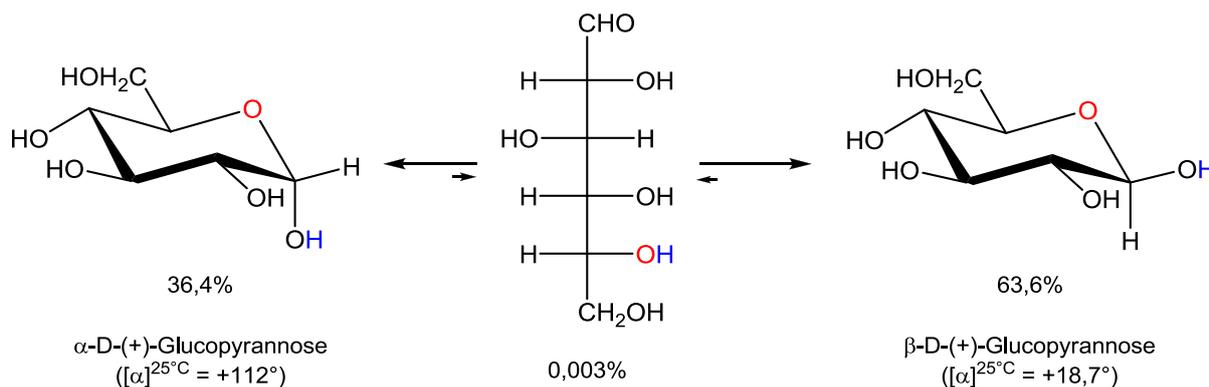


Figure 1–41. Mutarotation du glucose et proportions en milieu aqueux [87]

Ce phénomène se retrouve pour tous les glucides présentant une fonction hémiacétale, ce qui diminue le pKa du groupe hydroxyle et le rend particulièrement réactif en télomérisation.

Ainsi, dans le cas du L-Xylose et du L-Arabinose, la première substitution s'effectue préférentiellement sur la position du OH anomérique (pKa \approx 12) puis la deuxième intervient de façon aléatoire sur les hydroxyles restants (pKa \approx 16) donnant lieu à la formation de 3 isomères majoritaires de ditélomères pour 80% et 20% d'autres combinaisons [53] (Figure 1–42).

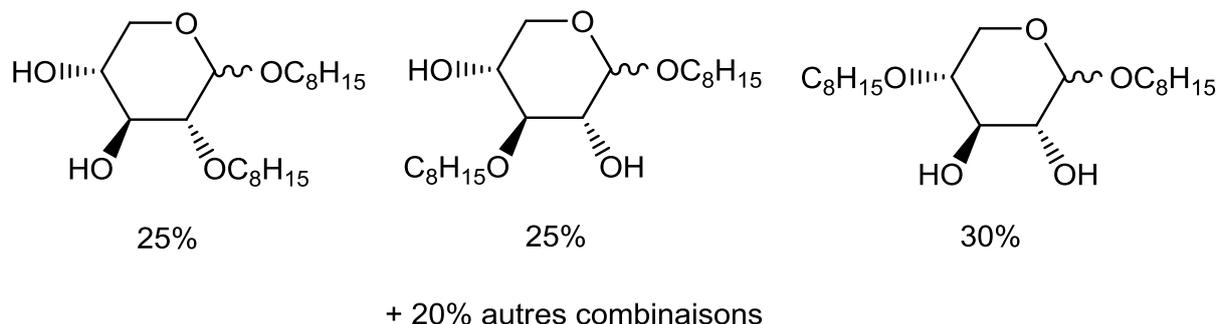


Figure 1–42. Proportion des ditélomères du D-xylose en fonction de la substitution

La présence de l'hémicétal induit celle d'isomères α et β substitués qui ont pu être observés dans le cas du 2,3,4-triacétylxyloside [88]. Le réactif de départ possédant un rapport α/β de 6/4 en moyenne évolue en cours de réaction en faveur des télomères substitués en β ($\alpha/\beta = 1/1$ en fin de réaction). La position du groupement hydroxyle en équatorial est donc plus réactive conduisant à l'obtention d'un monotélomère en position β particulièrement intéressant car il est plus hydrophile que son homologue en α [89].

La télomérisation en milieu aqueux des sucres est aussi soumise à une tautomérie du cycle entre la forme pyranosique et furanosique (Figure 1–43). Cet effet est particulièrement visible sur la télomérisation de l'arabinose qui, en présence de soude, donne même lieu à la formation de plus de quatre isomères. L'utilisation d'une amine comme promoteur de la réactivité permet d'éviter ces isomérisations. Le xylose

semble plus résistant et seuls les télomères sous la forme β -xylopyranosique sont observés en fin de réaction [90].

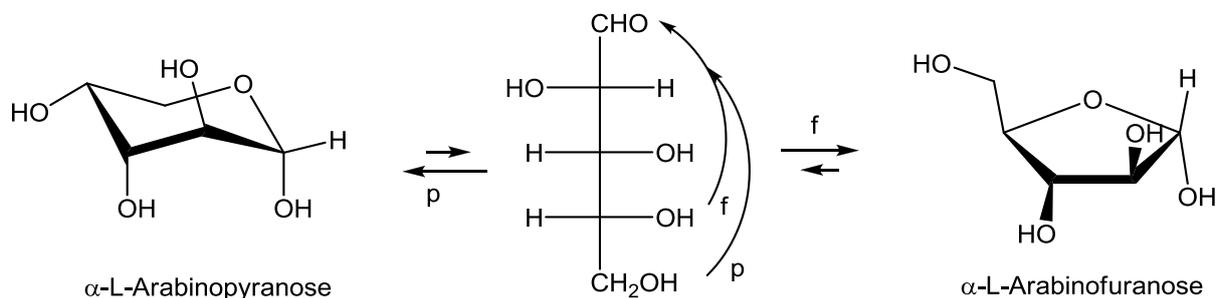


Figure 1–43. Isomérisation du cycle pyranosique/furanosique du L-Arabinose.

Télomérisation du xylose et de l'arabinose en milieu organique et biphasique

La télomérisation du D-xylose et du L-arabinose a d'abord été étudiée dans le DMF avec un système classique $\text{PPh}_3/\text{Pd}(\text{acac})_2$. Dans ces conditions, l'arabinose conduit à une sélectivité vers les monotélomères de 78% et de 22% vers les ditélomères avec une conversion de 68% du substrat. Une telle proportion de monotélomères confirme une différence de réactivité entre l'hydroxyle porté par le carbone anomérique et les alcools secondaires [53].

Afin d'améliorer la sélectivité, la télomérisation est conduite en milieu biphasique dont une partie des résultats est présentée dans le Tableau 1–12.

Entrée	Co-solvant	Amine	Conv. arabinose (%)	Sélectivité (%)		
				Mono C _{8:2}	Di C _{8:2}	Tri C _{8:2}
1	Aucun	$\text{Me}_2\text{NC}_{12}\text{H}_{25}$	99	4	57	37
2	<i>i</i> BuCOMe	$\text{Me}_2\text{NC}_{12}\text{H}_{25}$	97	2	66	32
3	<i>i</i> BuCOMe	$(\text{Et})\text{N}(\textit{i}\text{Pr})_2$	42	97	3	0
4	$\text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$(\text{Et})\text{N}(\textit{i}\text{Pr})_2$	66	92	8	0
5	AcOEt	$\text{Me}_2\text{NC}_{12}\text{H}_{25}$	7	6	94	0

Conditions : $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Arabinose}} = 15$; $\text{Pd}(\text{acac})_2 = 0,66\text{mol}\%$ (vs L-arabinose) ; $\frac{\text{Amine}}{\text{Pd}} = 150$; $\frac{\text{Arabinose}}{\text{Pd}} = 150$;

$\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 3$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 45\text{min}$; $V_{\text{co-solvant}} = 0,5\text{ml}/1\text{g}$ substrat.

Tableau 1–12. Télomérisation de l'arabinose en milieu biphasique : choix du co-solvant et de l'amine.

L'ajout de co-solvant polaire comme *i*BuCOMe (*isobutyl*méthylcétone) en complément de l'amine $(\text{Et})\text{N}(\textit{i}\text{Pr})_2$ (entrée 3) permet d'obtenir une conversion modeste (42%) avec une sélectivité en monotélomères (97%). Des performances comparables sont obtenues avec l'éther méthylique du diéthylène glycol (entrée 4) avec une meilleure conversion en arabinose. Cependant, l'utilisation d'une

amine grasse $\text{Me}_2\text{NC}_{12}\text{H}_{25}$ comme base (entrée 1), tend à homogénéiser le système augmentant la conversion vers les ditélomères même en présence de co-solvant (entrée 2). L'utilisation de l'acétate d'éthyle comme co-solvant (entrée 5) inhibe la réaction de télomérisation tout comme dans le cas du saccharose [91].

Voie de synthèse de monotélomères parfaitement définis

L'utilisation de sucres protégés par acétylation (en conservant l'OH anomérique libre) conduit, *via* la télomérisation, à des télomères bien définis [88]. Après optimisation, un rendement de 87% est obtenu dans le THF avec un très bon rapport l/b de 15,6 et un rapport α/β de 43/57.

Suivant la même stratégie, la benzoylation du xylose, de l'arabinose et du glucose a été effectuée. Des conditions plus dures (5% de catalyseur, excès de 30eq de butadiène vs substrat) sont nécessaires à la télomérisation quantitative de ces substrats fortement encombrés. De plus, la formation d'un sous produit de type lactone est détectée à partir de l'arabinofuranose benzylé [56] (Figure 1–44).

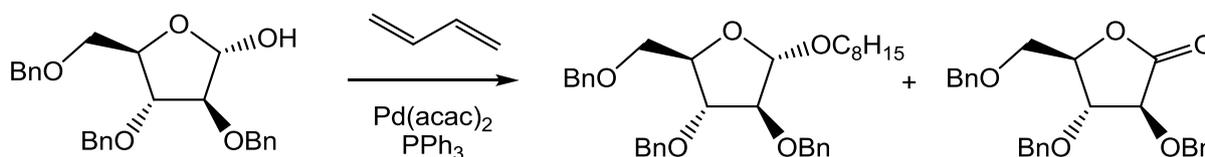


Figure 1–44. Télomérisation du 2,3,4-tri-O-benzylarabinofuranose, formation d'un sous-produit de type lactone

L'utilisation d'un solvant comme le DMF ou le toluène entraîne la formation de 12% à 75% respectivement du composé lactone. Dans l'acétonitrile, ce sous-produit n'est pas observé et conduit à la conversion quantitative du substrat avec un rapport l/b de 5. Dans le cas du glucose benzylé seul le monotélomère est obtenu avec un rendement quantitatif dans le THF ($l/b = 3$).

La dernière étape consiste à déprotéger les monotélomères benzylés par hydrogénation sur Pd/C ou Pd/Al₂O₃. Des éthers d'octylpentoside et d'octylglucoside sont obtenus de manière sélective (Figure 1–45).

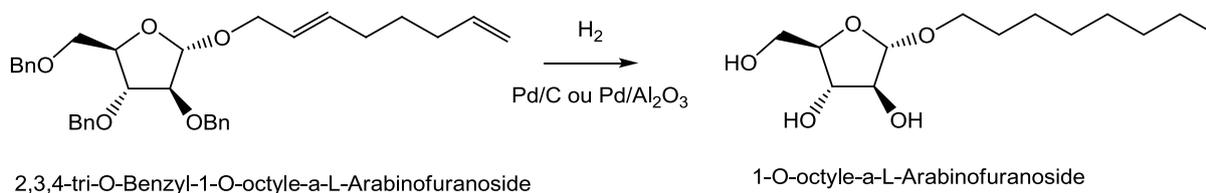


Figure 1–45. Déprotection des benzyles par hydrogénation

Hydrogénation des télomères

L'hydrogénation des télomères est une étape clé pour obtenir des produits saturés stables. Cette réaction se fait généralement à l'aide de catalyseurs métalliques, généralement du nickel ou du palladium, adsorbé sur du charbon (Pd/C) ou de l'alumine (Pd/Al₂O₃) puis activé sous hydrogène.

Muzart et al. [92] ont effectué le recyclage du palladium présent dans la catalyse de télomérisation en ajoutant directement l'hydrogène dans le brut en fin de réaction avec l'arabinose.

Le produit 100% hydrogéné, télomère du L-arabinose, a pu être récupéré dans ces conditions à hauteur de 55%. Cependant, l'essai sur le glucose montre une hydrogénation partielle avec la présence d'une double liaison restante (Figure 1-46). Une méthode générale de séparation des télomères puis d'hydrogénation dans l'éthanol avec 10% Pd/C est nécessaire pour obtenir le dérivé glucosidique 100% saturé.

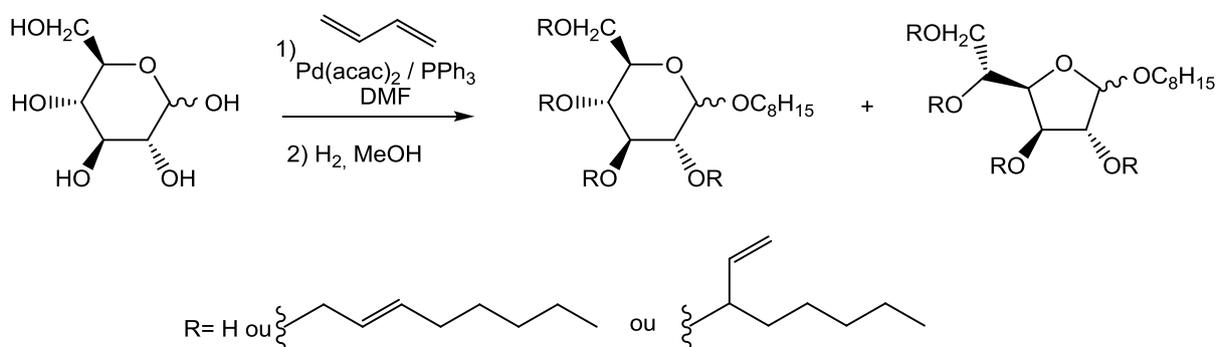


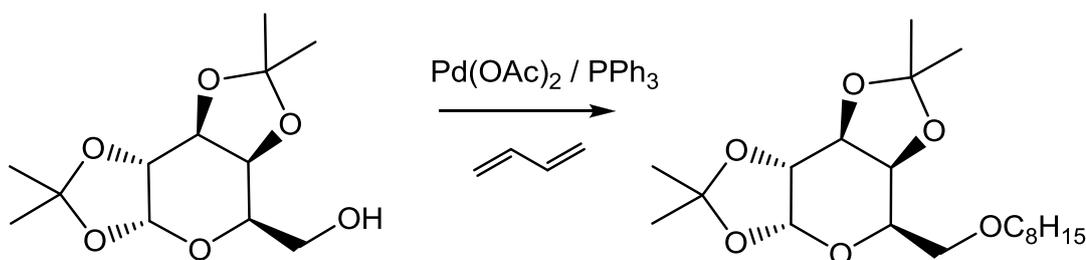
Figure 1-46. Hydrogénation subséquente du D-glucose après télomérisation, persistance d'une double liaison

Contrairement au Pd/C, l'utilisation de Pd/Al₂O₃ évite le clivage de la liaison C-O qui peut entraîner la formation d'octane ou d'octanol à partir des télomères [51, 93]. Cependant, les résultats avec Pd/C sont plus reproductibles qu'avec l'alumine dans le cas des pentosides.

II.5.3. Cas des disaccharides

Parmi les polyols, les saccharides sont les plus complexes au vu de leur nombre de groupements hydroxyles. Pourtant les saccharides furent parmi les premiers substrats testés en télomérisation.

Tout d'abord, le diisopropylidène galactopyranose, galactopyranose protégé, permet d'obtenir sélectivement des monotélomères en milieu organique (Figure 1-47), il fut l'un des premiers sucres étudiés [94].



1,2,3,4-di-O-Isopropylidengalactopyranose

Figure 1–47. Télomérisation du galactopyranose protégé, le précurseur des études sur le saccharose

Ensuite, le saccharose lui-même a été télomérisé dans un mélange isopropanol/eau (80/20 v/v) afin de solubiliser le catalyseur $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$. Le butadiène, quant à lui, est introduit en continu dans l'autoclave sous forme de gaz. Par cette méthode des conversions quantitatives en saccharose sont obtenues, mais la présence de 2-propyloctadiénylethers indique une réaction du solvant. Au final, les produits sont liquides, pratiquement insolubles dans l'eau, mettant en évidence une poly-substitution du saccharose dans ces conditions [95].

La télomérisation du saccharose en milieu biphasique avec la TPPTS a été étudiée au laboratoire [91]. Une partie des résultats est consignée dans le Tableau 1–13.

Entrée	Co-solvant	Temps (min)	Conv. saccharose (%)	Conv. butadiène (%)	Sélectivité (%)				DS
					Mono $\text{C}_{8:2}$	Di $\text{C}_{8:2}$	Tri $\text{C}_{8:2}$	Tétra $\text{C}_{8:2}$	
1	aucun	23	85	19	43	45	9	0	1.6
2	MeCOEt	30	100	57	5	15	58	23	3.0
3	iBuCOMe	30	100	50	9	14	62	15	2.8
4	iPrOH	30	73	13	66	32	2	0	1.4

Conditions : $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Saccharose}} = 12$; $\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 0,04\text{mol}\%$ (vs nombre de moles de OH) ; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 3$;

$\text{NaOH } 1\text{M (aq.)} = 2\text{mL}$; $T = 80^\circ\text{C}$

Tableau 1–13. Télomérisation du saccharose en milieu biphasique avec ou sans co-solvant

Le milieu est fortement concentré en sucre (8 g) avec seulement 2 mL de solution de NaOH ce qui permet d'avoir des concentrations élevées qui renforcent la réactivité du substrat. Ainsi, sans ajout de co-solvant, moins de 30 min suffisent pour atteindre une conversion de 85% du sucre avec une partition équivalente de mono- et di-alkylé (entrée 1). L'ajout de co-solvant comme la méthyl-éthyl cétone (entrée 2) et l'isobutyl-méthyl cétone (entrée 3) entraîne une forte conversion et un degré de substitution autour de 3 sûrement dû à une meilleure solubilisation du butadiène dans la phase liquide. Enfin, l'utilisation de l'isopropanol (entrée 4) comme co-solvant permet d'avoir les meilleurs ratios de monotélomères avec un

degré de substitution (DS) de 1,4 et une conversion en sucre de 73%. Il est intéressant de noter que l'utilisation de la TPPTS évite la formation de télomères avec l'isopropanol dans ces conditions car le catalyseur est situé dans la phase aqueuse.

La position de l'alkylation en milieu aqueux n'est pas parfaitement déterminée mais serait plus fortement soumise à l'encombrement stérique plutôt qu'à l'acidité des alcools (pKa très proches dans l'eau), tandis qu'en milieu organique l'alkylation a lieu préférentiellement sur un alcool secondaire en position «OH 2p» (Figure 1-48).

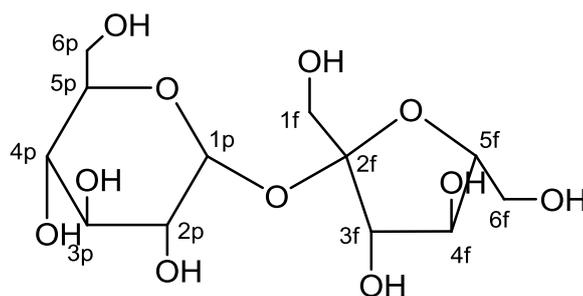


Figure 1-48. Représentation du saccharose avec suffixe « f » pour la partie furanose et « p » pour pyranose

En effet, la position « OH 2p » bien que secondaire est la plus acide car elle se situe à proximité de la liaison osidique. Reinefeld et al. [96] ont étudié l'alkylation du saccharose par le bromure de benzyle et mis en évidence un ordre de réactivité : OH 2p > OH 3f > OH 1f > OH 3p. Ainsi, en milieu organique la position la plus acide est la plus réactive, contrairement en milieu aqueux où l'encombrement stérique joue un rôle plus important [63].

Pinel et al. [97] ont complété l'étude de la télomérisation du saccharose en milieu aqueux en mettant en évidence une augmentation du taux de substitution en fonction de la température. Ainsi, à 40°C aucune réaction n'est observée tandis qu'à 60°C un DS entre 2 et 3 est obtenu. Une quantité de ligand optimale entre 1,4 et 3,4 TPPTS/Pd est nécessaire pour obtenir une bonne activité avec un DS compris entre 2.5 et 3.

II.6. Conclusion

La télomérisation du butadiène avec les alcools connaît un grand développement industriel avec la synthèse du 1-octène par Dow qui a provoqué les études sur l'optimisation de la sélectivité et de la réactivité du complexe catalytique. Toutes les grandes catégories de ligands ont ainsi été optimisées permettant de renforcer la compréhension mécanistique de cette réaction.

Depuis les années 1980, de nombreux substrats agro-sourcés ont été télomérisés dans le but de synthétiser des dérivés mono-alkylés utiles en détergence. L'utilisation de technique de recyclage en milieu biphasique, grâce à l'utilisation de ligand sulfoné comme la TPPTS, permet d'optimiser la production d'amphiphile et d'augmenter la productivité du catalyseur.

Les paramètres les plus importants de la télomérisation issus de cette étude bibliographique sont :

- La nature du ligand et sa quantité par rapport au palladium
- La nature du solvant conduisant à un milieu homogène ou biphasique pouvant affecter l'extraction ou non des télomères au cours du temps ainsi que la réactivité
- L'ajout de base (quantité et nature) jouant sur la réduction du catalyseur et l'activation du substrat
- La température
- La concentration en substrat et la quantité de butadiène.

Ces paramètres seront étudiés dans le cadre de cette thèse, en télomérisation de l'isosorbide et du sorbitol, afin d'optimiser la production de composés mono-alkylés amphiphiles.

III. Description des propriétés amphiphiles

Afin de déterminer l'efficacité des composés obtenus, des analyses physicochimiques en systèmes binaires amphiphile/eau, amphiphile/huile ou ternaire amphiphile/eau/huile sont nécessaires. Les mesures de solubilité et de la concentration micellaire critique (CMC) du composé dans l'eau permettent d'effectuer un premier classement des télomères notamment suivant que la chaîne carbonée possède ou non des insaturations.

III.1. Système binaire Amphiphile/Eau

III.1.1. Concentration Micellaire Critique

Lorsqu'il est mis en solution dans l'eau, le caractère amphiphile d'un tensioactif entraîne sa migration à l'interface eau/air afin de satisfaire l'hydrophobie de la chaîne. Lorsque cette interface est saturée, la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte et les molécules nouvelles de surfactif s'associent sous forme de micelles (Figure 1-49).

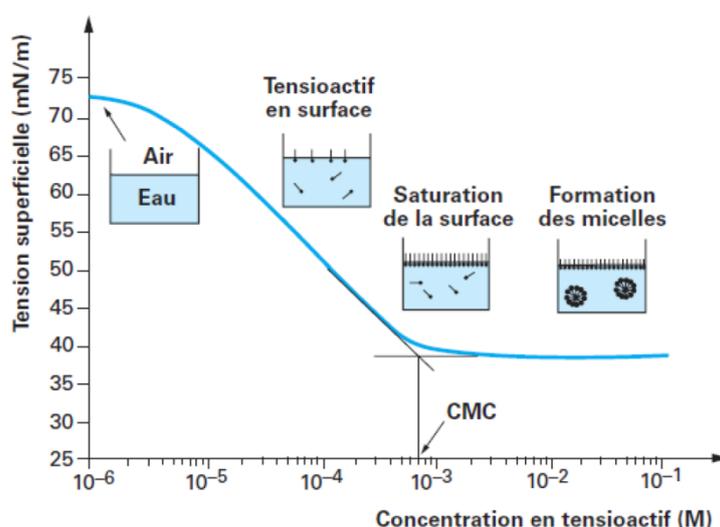


Figure 1-49. Détermination de la CMC par tensiométrie et répartition des amphiphiles en solution [98]

L'évolution de la tension de surface γ (mN/m) permet dans un premier temps, d'évaluer la capacité des composés à former des agrégats structurés, qui est indiquée par la rupture nette de pente à la CMC. La valeur de la CMC est également une mesure de l'hydrophilie du tensioactif. Dans le cas d'amphiphiles possédant une chaîne carbonée courte (≤ 8 carbones), les structures micellaires ont une faible durée de vie. On parle alors de Concentration Minimale d'Agrégation (MAC) et non plus de CMC.

Propriétés des octadiényléthers de polyols

Les composés télomères du xylose/arabinose, du glycérol et du saccharose ont été étudiés en tensiométrie, afin de déterminer leur MAC. (Tableau 1–14)

Référence	Composé	MAC		Tension à la CMC (mN/m)
		(mg/L)	(mmol/L)	
[89]	C _{8,2} - α -Xyloside	500	1,9	31
[89]	C _{8,2} - β -Xyloside	-	-	36*
[89]	Ditélomères du xylose (mélange non défini)	70	0,19	35
[89]	Mélange de télomères du xylose mono 62%/di 27%/tri 5%	55	-	35
[63]	Mono C _{8,2} Saccharose	1000	2,2	35-40
[63]	Di et Tritélomères de saccharose (50/50 m/m)	1,5	-	32
[99]	Mono C ₈ Glycérol	1428**	7**	24
[99]	Mono C _{8,2} Glycérol	1660	8,3	30

Tableau 1–14. Comparaison des CMC de quelques composés issus de la télomérisation T=25°C. *au-delà de 1000mg/L la solution devient trouble **limite de solubilité 5,3mmol/L

De manière générale, la solubilité et la CMC sont augmentées pour les composés possédant une chaîne insaturée par rapport aux composés saturés (par exemple : CMC de C_{8,2}Gly₁ supérieure à C₈Gly₁)

Dans le cas des C_{8,2}Xyloside [89], une MAC est observée autour de 1,9mmol/L pour l'anomère alpha tandis que le bêta, plus soluble, ne présente pas de rupture de pente. Un mélange de ditélomères plus hydrophobes migre rapidement à l'interface eau / air conduisant à une valeur de MAC plus faible autour de 0,19mmol/L.

L'évaluation de la tension de surface d'un brut de réaction contenant 62% de mono C_{8,2}Xyloside, 27% de di- et 5% de tri- conduit à une CMC similaire aux ditélomères purs.

Pour le saccharose [63], une MAC voisine de 2,2 mmol/L est mesurée comparable aux dérivés C_{8,2}- α -Xyloside. Un mélange de di-/tri-alkyles saccharose (50/50) possède des propriétés de surface limitées par leur faible solubilité dans l'eau.

III.1.2. Point de trouble

Dans le cas des alcools éthoxylés, le point de trouble correspond à la température à partir de laquelle le composé devient insoluble dans l'eau (Figure 1–50).

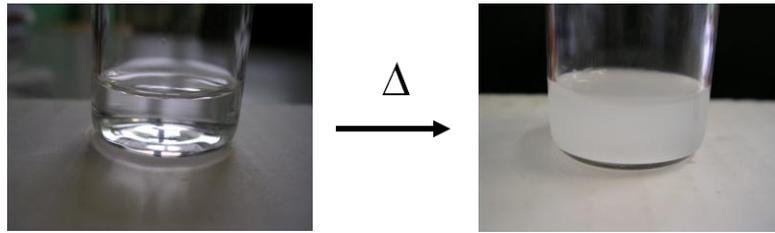


Figure 1-50. Solution de C_8E_4 avant et après le point de trouble

En effet, une augmentation de température diminue les interactions des fonctions éthers de la chaîne polyéthoxylée avec l'eau par liaisons hydrogène, entraînant son repliement statistique en pelote, ce qui la rend plus hydrophobe, jusqu'à une certaine température où le composé devient insoluble : c'est le point de trouble.

Cette propriété est typique des tensioactifs non-ioniques contenant des motifs éthylène glycol sensibles à la température. Les APGs possèdent quant à eux des groupements hydroxyles libres intrinsèquement plus hydrophiles que les fonctions éthers et sont moins sensibles à la température.

III.1.3. Cristaux liquides lyotropes

Pour les amphiphiles possédant un caractère hydrophobe et hydrophile assez forts, on peut observer la formation de cristaux liquides à forte concentration en solution aqueuse. C'est le cas des C_iE_j avec $i > 8$ et $j \geq 4$ (Figure 1-51).

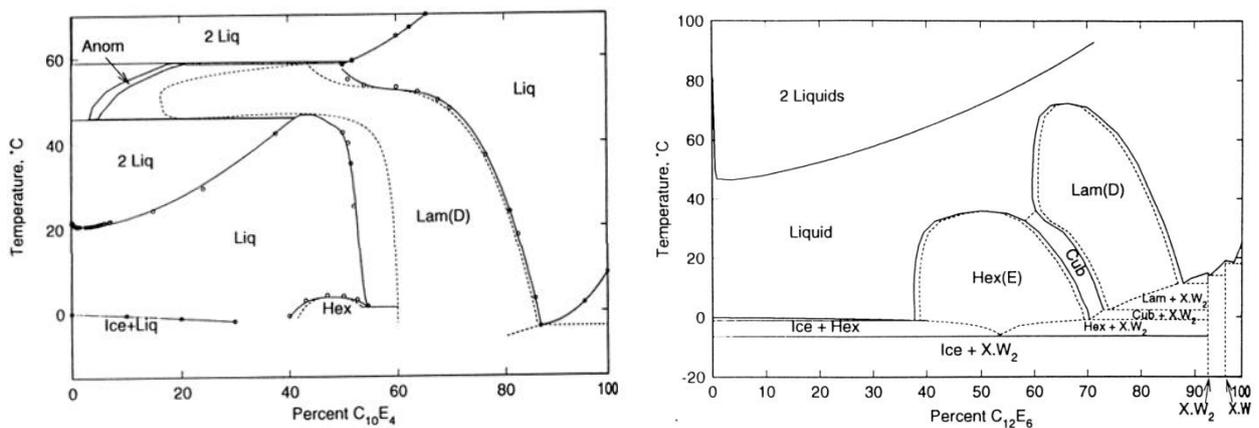


Figure 1-51. Diagrammes binaires de $C_{10}E_4$ [100] et $C_{12}E_6$ [101] dans l'eau

Le $C_{10}E_4$ présente une phase lamellaire à partir de 60% m/m traversant même la zone de trouble. Une phase hexagonale est aussi visible à basse température (autour de 5°C, à 40-55% m/m). Pour les composés dont l'amphiphilie est plus marquée comme le $C_{12}E_6$, la succession de phase hexagonale, cubique puis lamellaire bien définie est observée en augmentant la concentration. Cette succession dépend du paramètre d'empilement de l'amphiphile qui est conditionné par la taille de la chaîne hydrocarbonée et par la taille de la tête polaire (Figure 1-52 et Équation 1-2).

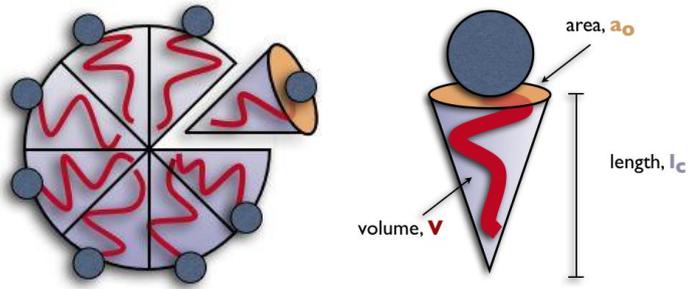


Figure 1–52. Schéma d'une micelle dont la forme dépend de la partie hydrophile et de la partie lipophile de l'amphiphile

$$P = \frac{V}{a_0 * l_c}$$

V : Volume hydrophobique

a₀ : Aire occupée à l'interface

l_c : Taille de la chaîne hydrophobe

Équation 1–2. Calcul du paramètre d'empilement

L'augmentation de la concentration en amphiphile entraîne une réorganisation des cristaux liquides en fonction du paramètre d'empilement. Dans le cas d'un amphiphile possédant une tête polaire moyenne par rapport à la chaîne hydrophobe ($P \approx 1/2$), un enchaînement phase cristalline hexagonale, cubique puis lamellaire est observé (Figure 1–53).



Figure 1–53. Succession de phases de cristaux liquides obtenues pour un tensioactif possédant une tête polaire moyenne ($P \approx 1/2$)

Dans les cas des APGs, on observe également la formation de cristaux liquides à forte concentration, qui est, dans ce cas également, due aux interactions fortes entre les têtes polaires sucre.

III.2. Système ternaire Amphiphile/Eau/Huile

L'un des plus grands défis des formulateurs est de pouvoir prédire le comportement d'une émulsion en fonction de la nature du tensioactif et des différents paramètres de la formulation tels que la température, la salinité du milieu, la nature de l'huile, etc...

Plusieurs concepts ont été développés en partant de celui du HLB « Hydrophilic Lipophilic Balance » de Griffin sur les C_iE_j jusqu'au concept HLD « Hydrophile Lipophile Deviation » des années 1970 développé pour la récupération améliorée du pétrole.

III.2.1. Différences entre émulsion et microémulsion

Une émulsion est une dispersion d'un liquide dans un autre stabilisée par au moins un troisième composant. Généralement une émulsion est un mélange obtenu par agitation mécanique d'au moins trois constituants : l'eau, l'huile et un tensioactif. Pour des volumes d'eau et d'huile proches, la règle de Bancroft [102] définit la nature de la phase continue comme étant celle dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. En fonction de l'énergie fournie, des gouttelettes en suspension ont une taille de l'ordre du micromètre avec une agitation classique ou de 100nm avec des procédés moins conventionnels comme la technique de l'inversion de phase. Les émulsions sont au cœur de la détergence avec des applications diverses et variées. Elles sont instables thermodynamiquement mais peuvent être rendues stables cinétiquement.

Les microémulsions correspondent quant à elles à un équilibre thermodynamique et nécessitent généralement une haute concentration de tensioactif (10 à 20%) contrairement aux émulsions classiques (3 à 5%). On les retrouve dans des produits spécifiques requérant des tensions interfaciales très faibles comme dans les formulations phytosanitaires ou l'extraction des huiles de coupe. Ces microémulsions sont formées de micro-domaines de quelques dizaines de nanomètres, pas forcément sphériques, pouvant prendre la forme de feuillets interpénétrés sous certaines conditions.

La formulation de microémulsions permet de caractériser des tensioactifs en tenant compte des multiples paramètres qui peuvent être groupés en deux catégories :

- Les variables dites de « composition » qui correspondent aux proportions du mélange eau/huile/surfactif dans les cas les plus simples.
- Les variables de formulation qui induisent une modification du comportement des microémulsions. Généralement, il s'agit de la température, de la salinité, de l'ajout d'alcool, de la nature chimique de l'huile ou du tensioactif, etc...

Les systèmes simples consistent à étudier un seul paramètre de formulation en gardant les autres constants.

III.2.2. Le concept de HLB

En 1949, Griffin [103] développa le HLB (« Hydrophile Lipophile Balance ») qui permet d'estimer l'affinité relative du surfactif en fonction des proportions massiques de ses parties hydrophile et lipophile. Particulièrement adapté pour les tensioactifs non-ioniques du type alcool poly-éthoxylé (Équation 1-3), il ne prend en compte que la nature de l'amphiphile et pas les autres paramètres de formulation comme la température et la salinité. Initialement mal adapté aux tensioactifs ioniques, le HLB a depuis été modifié comme par exemple avec la formule de Davies [104] (Équation 1-4).

$$HLB = 20 * \left(\frac{Mh}{M}\right)$$

- **Mh** : Masse molaire de la partie hydrophile éthylène glycol
- **M** : masse molaire totale du surfactif
- Exemple pour C₈E₄ (avec la méthode de Griffin) : $HLB = \frac{ME_4}{MC_8E_4} * 20 = 0,575 * 20 = 11,5$

Équation 1-3. HLB de Griffin

$$HLB = 7 + \sum Hh + \sum Hl$$

- **Hh** : valeur incrémentale du HLB du groupement hydrophile
- **Hl** : valeur incrémentale du HLB du groupement lipophile
- Exemple pour le Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) :
 $HLB = 7 + H(\text{sulfate}) + \sum H(\text{chaîne carbonée}) = 7 + 38,7 + 12 * (-0,475) = 40$

Équation 1-4. HLB de Davies

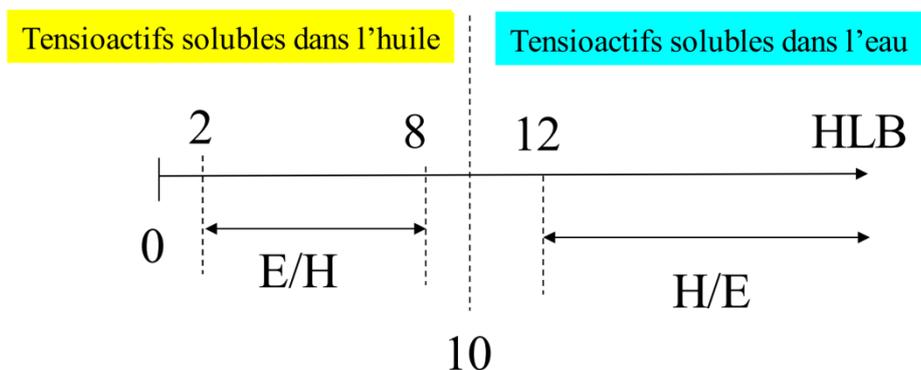


Figure 1-54. Echelle du HLB

De par sa simplicité d'utilisation, l'échelle de HLB (Figure 1-54) est encore couramment appliquée dans le monde industriel et académique et permet d'estimer les propriétés du tensioactif (ou d'un mélange de tensioactifs).

III.2.3. Rapport de Winsor

En 1954, Winsor [105] proposa de rassembler toutes les interactions hydrophiles/lipophiles sous la forme d'un rapport (Figure 1-55).

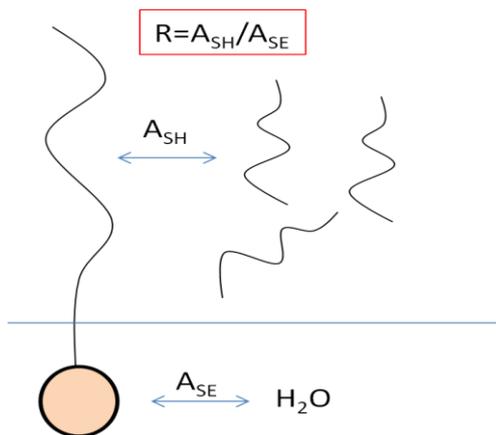


Figure 1-55. Rapport de Winsor entre les interactions surfactif/huile A_{SH} et surfactif/eau A_{SE}

Cependant, ces interactions ne sont pas mesurables et le rapport R ne peut être qu'estimé qualitativement. Il permet tout de même de définir les différents comportements des microémulsions en fonction de R (Figure 1-56).

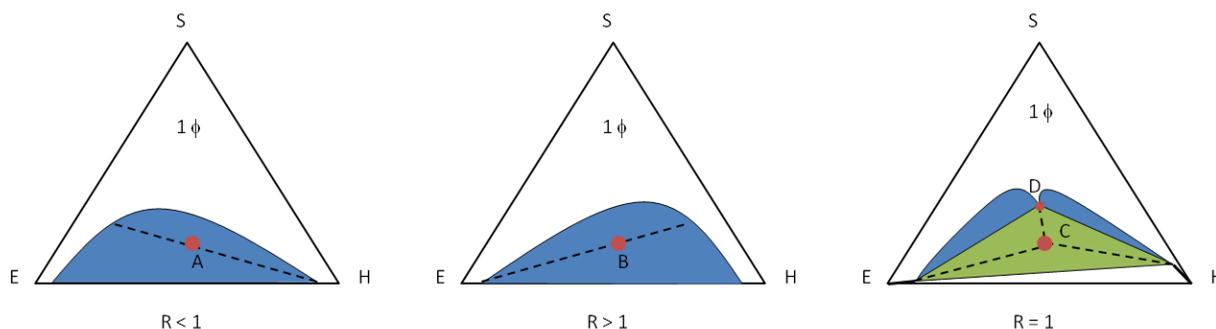


Figure 1-56. Diagramme ternaire correspondant au comportement Winsor I, II et III pour un mélange eau/huile/surfactif avec les zones diphasiques en bleu et les zones triphasiques en vert. Les pointillés représentent les lignes de partage.

$R < 1$, $A_{SE} > A_{SH}$, les interactions entre l'eau et le surfactif sont les plus importantes et l'émulsion sera de type H/E. A l'équilibre, une composition A conduit à la formation de deux phases : une phase aqueuse riche en amphiphile solubilisant de l'huile (microémulsion) et une phase huileuse en excès. Ce comportement correspond à un système dit « Winsor I ».

$R > 1$, $A_{SH} > A_{SE}$, les interactions sont plus fortes entre l'huile et le surfactif, il est donc plus soluble dans l'huile et conduit sous agitation à une émulsion eau dans huile. A l'équilibre, une composition B démixe en deux phases : une organique riche en surfactif solubilisant de l'eau (microémulsion) et une phase aqueuse en excès. Ce système est aussi appelé « Winsor II ».

$R = 1$, $A_{SE} = A_{SH}$, les interactions surfactif/eau et surfactif/huile sont voisines. A l'équilibre, on observe la formation d'une 3^{ème} phase microémulsion. Les tensions interfaciales sont ultrabasses (10^{-2} à 10^{-4} mN/m) conduisant à une faible viscosité et une stabilisation rapide des phases. Ce comportement est de type « Winsor III ».

La composition C démixe en trois phases dont les compositions sont données par les trois sommets du triangle : de l'eau et de l'huile en excès quasi-pures et une phase microémulsion solubilisant de l'eau et de l'huile contenant la quasi-totalité du surfactif.

Le cas particulier du « Winsor IV » correspond à une solubilisation totale de l'eau et de l'huile lorsque la quantité de tensioactif est assez importante (correspondant au point D du triangle triphasique et aux concentrations supérieures en amphiphile)

Inversion de phase de Shinoda (PIT)

En 1964, Shinoda [106] étudia l'influence de la température sur les tensioactifs non-ioniques du type alcools poly-éthoxylés dans un système ternaire eau/huile/amphiphile. Comme pour le point de trouble, l'augmentation de la température rend le surfactif plus soluble dans l'huile et selon la règle de Bancroft une inversion de l'émulsion huile/eau vers eau/huile est observée.

La PIT (« Phase Inversion Temperature ») permet de caractériser les tensioactifs non-ioniques dans leur environnement complet tant que la température ne dépasse pas 100°C. Cependant, la variation de la température de PIT en fonction de la nature de l'huile et de la salinité limite son utilisation comme référence pour comparer différents surfactifs.

III.2.4. Concept du HLD de Salager

Dans les années 1990, un fort développement des systèmes de microémulsions a permis de développer le concept du HLD « Hydrophile Lipophile Deviation » [107] qui résume, sous la forme d'une équation, tous les paramètres affectant le comportement de phase d'un mélange pseudo-ternaire eau/huile/tensioactif pouvant contenir du sel et des alcools (Équation 1-5 et Équation 1-6).

$$HLD = \sigma + \ln Sel - kACN + t\Delta T + aA$$

Équation 1-5. Equation HLD pour les surfactifs ioniques

$$HLD = \alpha - EON + bSel - kACN + t\Delta T + aA$$

Avec :

- **EON** = nombre de motif oxyde d'éthylène par chaîne dans le cas des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés
- **Sel** = salinité de l'eau en %massique
- **ACN** = nombre d'atome de carbone de la chaîne de l'huile utilisée si celle-ci est un alcane linéaire
- **ΔT** = différence de température par rapport à la référence (25°C)
- **A** = proportion d'alcool en %massique
- **σ , α , **k**, **t**** sont des paramètres caractéristiques du tensioactif
- **a** est un paramètre caractéristique de l'alcool utilisé

Équation 1–6. HLD pour les surfactifs non-ioniques polyéthoxylés

Initialement, ces études servaient à améliorer la récupération tertiaire du pétrole piégé dans la roche. Ainsi, l'utilisation de tensioactifs et des systèmes de microémulsion permettent de contrer les forces capillaires grâce à des tensions de surface ultrabasses [108] pour R=1 (Winsor III).

La « formulation optimale » (autrefois « pour récupérer le pétrole ») correspond à un HLD=0 caractérisant un tensioactif parfaitement équilibré dans son environnement, solubilisant un maximum d'eau et d'huile dans une phase microémulsion.

Détermination de la formulation optimale et classement des huiles

Cette formule peut être appliquée au classement des huiles en fonction de leur « Equivalent Alkane Carbone Number » EACN [109]. Pour un tensioactif donné, l'EACN d'une huile correspond au nombre de carbones d'une huile de type alcane linéaire conduisant à la même formulation optimale.

Prenons un exemple de deux huiles, une huile d'EACN₁ connu, et l'autre d'EACN₂ inconnu. Un balayage de formulation est effectué avec un tensioactif non-ionique sur plusieurs mélanges ternaires eau/huile/surfactif en faisant varier la température comme paramètre de formulation. La formulation optimale sera donc obtenue pour des températures données T₁ et T₂ pour chaque huile. L'équation du HLD est appliquée aux deux systèmes simplifiés qui ne contiennent ni sel, ni alcool (Équation 1–7):

$$HLD = aEACN_1 + t(T_1 - 25^\circ C) = 0$$

$$HLD = aEACN_2 + t(T_2 - 25^\circ C) = 0$$

Équation 1–7. Equation du HLD à la température optimale pour l'huile 1 et 2.

Les constantes t et a étant connues et caractéristiques du surfactif, la valeur de l'EACN₂ inconnue peut être calculée suivant l'Équation 1-8.

$$EACN_2 = EACN_1 + \frac{t}{a}(T_2 - T_1)$$

Équation 1-8. Détermination de l'EACN de l'huile 2 inconnue

Des valeurs d'EACN pour des familles d'huiles de nature très différentes ont pu être déterminées par cette méthode, incluant des alcanes cycliques et des aromatiques, des éthers, esters, des huiles chlorées [110] et aussi des terpènes [111].

Utilisation du concept de formulation optimale par l'évaluation des tensioactifs

Il est possible de représenter les différents types de systèmes rencontrés à l'équilibre pour un mélange eau/huile/amphiphile dans différentes représentations à deux dimensions : à HLD(T) constant graphique en « delta », à %amphiphile constant : diagramme en « Xi », à rapport E/H défini : diagramme en « gamma » ou « fish » [107] (Figure 1-57).

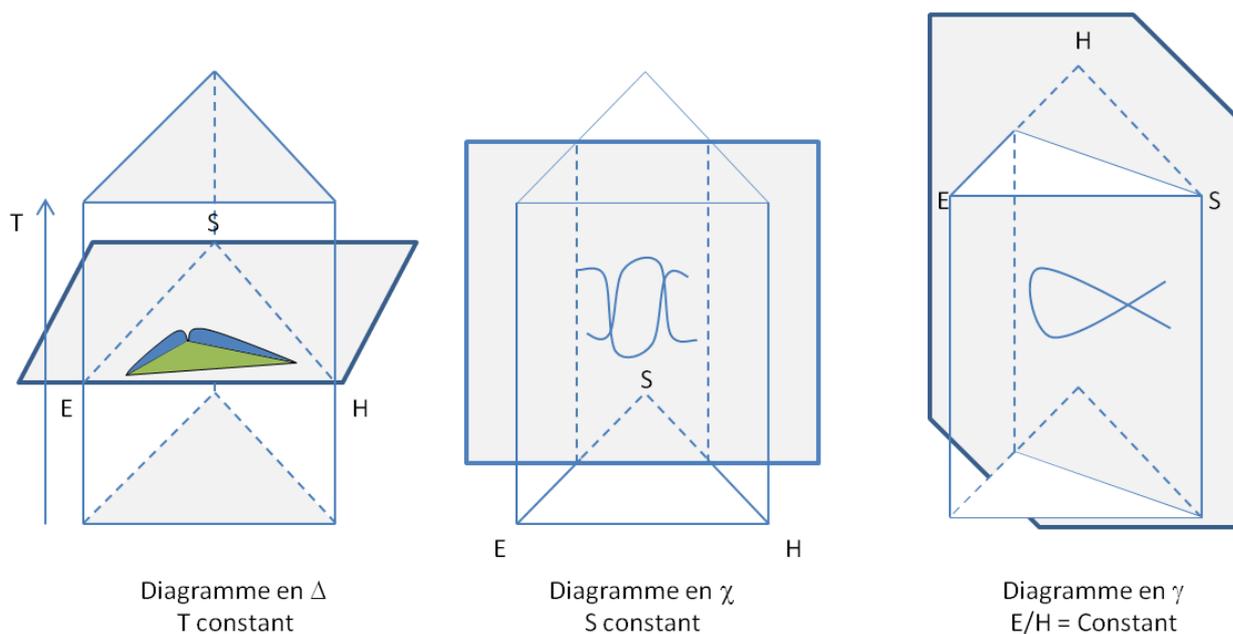


Figure 1-57. Différentes représentations des systèmes ternaires Eau/Huile/Tensioactif

La représentation de type γ est souvent utilisée. Dans cette représentation, le pourcentage de surfactif est indiqué en ordonnées et la valeur de la variable de formulation choisie en abscisse pouvant être la température, la salinité ou l'EACN (ou ACN) de l'huile (Figure 1-58).

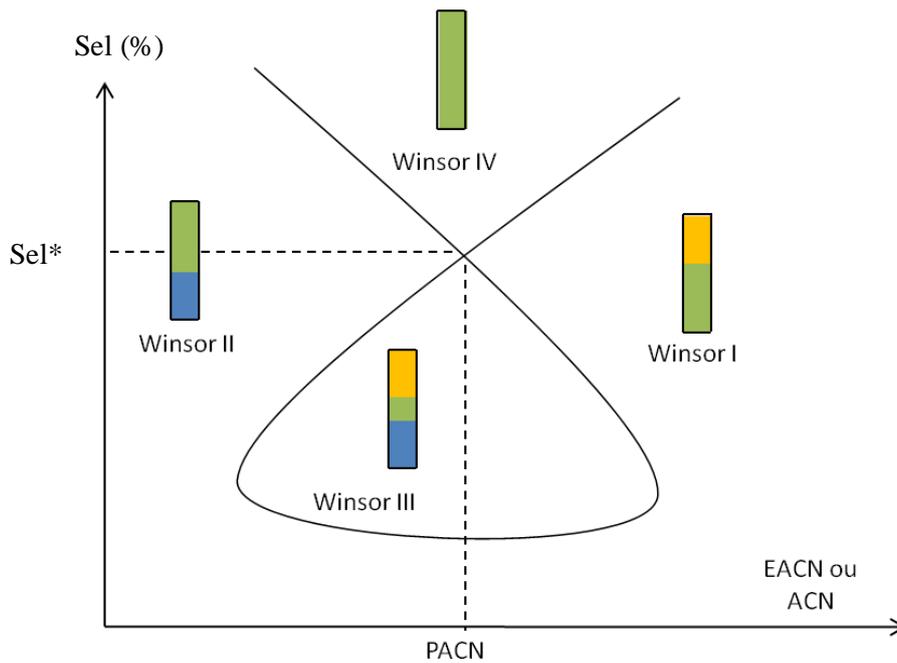


Figure 1–58. Détermination du PACN d'un surfactif, les rectangles représentent les comportements de phase. Phase aqueuse (bleu), huileuse (jaune) et microémulsion (vert)

Lorsque la variable de formulation est l'ACN (ou l'EACN), l'huile optimale, ou PACN, (« Preferred Alkane Carbon Number ») du tensioactif est définie comme étant la valeur de l'EACN à la croix du « gamma », pour laquelle la quantité minimale de surfactif est nécessaire pour solubiliser toute l'eau et l'huile. Cette concentration critique notée Sel* traduit l'efficacité du composé amphiphile avec une concentration typique de l'ordre de 15% pour les tensioactifs bien équilibrés avec une chaîne en C₁₂-C₁₈ et une huile de type alcane. Dans le cas d'amphiphiles plus courts, cette concentration peut atteindre 60% ou plus. La valeur de PACN de l'amphiphile est une indication de sa balance hydrophile/lipophile.

Pour les tensioactifs non-ioniques éthoxylés, la température est souvent utilisée comme variable de formulation. Les résultats peuvent également être représentés sous forme de diagramme en gamma (fish) (Figure 1–59). La Figure 1–60 représente les diagrammes en Δ correspondant à trois températures à l'intérieur de la zone triphasique.

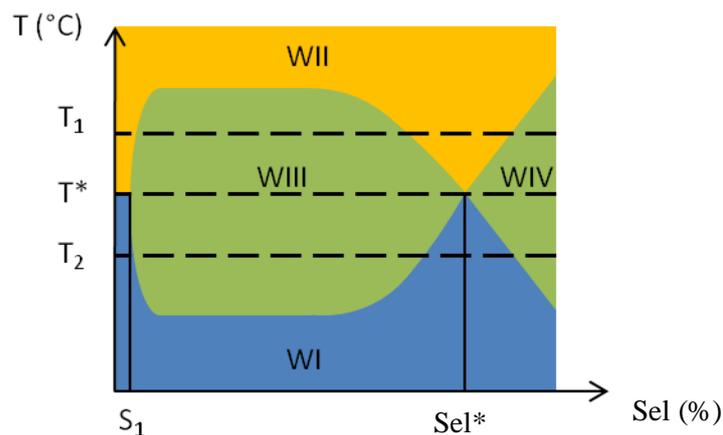


Figure 1-59. Diagramme dit de « Fish », caractérisation de l'efficacité d'un tensioactif (pour un rapport E/H donné). Les couleurs jaune et bleu indiquent l'endroit où se trouve la microémulsion (dans l'huile ou dans l'eau respectivement).

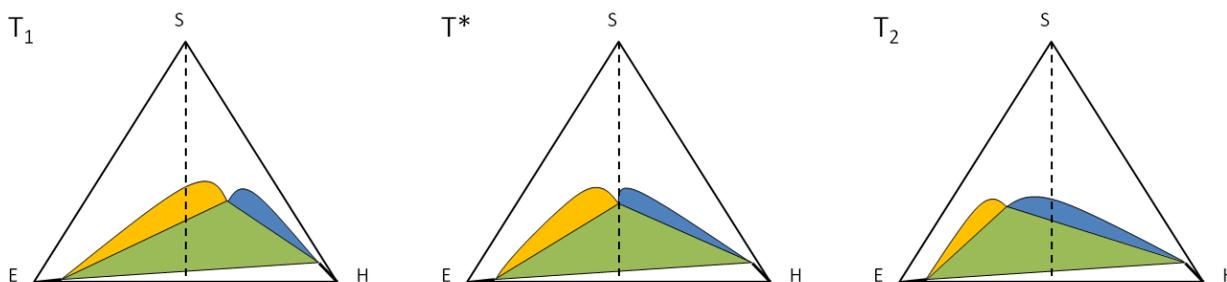


Figure 1-60. Diagrammes ternaires correspondant aux températures T_1 , T_2 et T^* correspondant au diagramme de fish

La formulation optimale est obtenue pour $T = T^*$. Lorsque la concentration en tensioactif est trop faible (entre 0 et S_1 , Figure 1-59), il n'y a pas formation de microémulsion. Généralement, la concentration S_1 correspond à l'ordre de grandeur de la valeur de la CMC ou de la MAC et de la valeur de solubilité de l'amphiphile dans l'huile.

III.2.5. Propriétés des hydrotropes, amphiphiles faibles

Les hydrotropes sont de petites molécules organiques qui sont solubles dans l'eau et augmentent largement la solubilité aqueuse de composés hydrophobes. Les hydrotropes classiques sont des sels organiques aromatiques (Arylsulfates de sodium) mais d'autres types de composés montrent un comportement hydrotrope tels que les alcools courts.

Les amphiphiles courts comme les C_iE_j avec $i \leq 8$ et $j \leq 4$ peuvent être classés parmi les hydrotropes. Ce sont des composés de référence particulièrement bien étudiés dans la littérature. Ils sont aussi parfois appelés solvo-surfactifs car ils présentent à la fois des propriétés de solvants (volatilité, solubilisation, bas poids moléculaire) et de tensioactifs (activités de surface, association dans l'eau).

La télomérisation du butadiène permet d'obtenir ces chaînes courtes à 8 carbones possédant des insaturations. Cependant, dans la littérature, peu d'exemples traitent de l'influence de la présence des doubles liaisons dans la chaîne carbonée des amphiphiles courts. Il est donc particulièrement intéressant de comparer les C_8E_j saturés avec leurs dérivés insaturés $C_{8.2}E_j$ issus de la catalyse.

Le tri- et tétra-éthylène glycol ont donc été choisis comme substrats de référence qui, à notre connaissance n'ont pas encore été étudiés en télomérisation. Seuls quelques exemples sont recensés contenant les télomères du di-éthylène glycol [112-113].

III.3. Conclusion

L'étude d'un amphiphile en système binaire (CMC, point de trouble, formation de cristaux liquides) permet une première comparaison des amphiphiles par rapport à leur hydrophilie et leur capacité à s'adsorber à l'interface.

L'utilisation de système ternaire amphiphile/eau/huile permet d'obtenir des résultats complémentaires notamment sur la capacité de solubilisation d'une huile donnée. L'étude de ces microémulsions est particulièrement bien adaptée *via* le concept de HLD (Hydrophile Lipophile Différence) et est effectuée par l'évaluation du comportement Winsor du mélange en fonction d'un paramètre de formulation.

La représentation sous forme de diagramme en γ (fish) est généralement utilisée permettant de comparer l'efficacité des différents amphiphiles que nous allons étudier.

Conclusion de l'étude bibliographique

Bien que les tensioactifs issus du pétrole dominent toujours la consommation mondiale, les agro-tensioactifs sont de plus en plus présents et tendent à s'imposer à l'horizon 2015/2030. Ainsi les APGs, les Span, les esters de saccharose ou encore les polyesters de glycérol voient leur part de marché augmenter grâce à leur bonne biodégradabilité et leur efficacité accrue.

La synthèse industrielle des agro-tensioactifs, réalisée généralement dans les corps gras fondus (acide ou alcool), ne permet pas de contrôler la sélectivité, entraînant une variabilité des propriétés en fonction des lots de fabrication avec des coûts supplémentaires liés à des étapes de purification.

La télomérisation du butadiène avec les alcools représente une alternative économe en atomes à la glycosylation de Fischer ou à l'alkylation classique de polyols. Cette réaction pallado-catalysée, industriellement viable, est applicable à de nombreux substrats dont les polyols. La température, la nature du solvant (milieu biphasique ou monophasique), l'ajout de base et surtout le type de ligand sont les paramètres les plus importants contrôlant la sélectivité et le rendement de cette réaction. La télomérisation en milieu aqueux *via* un système Pd/TPPTS semble être le meilleur choix pour la synthèse de composés amphiphiles, car elle limite la substitution par extraction des produits hors de la phase aqueuse réactive.

Les nouveaux éthers de polyols naturels synthétisés peuvent être évalués en fonction de leurs propriétés physicochimiques mesurées dans des systèmes binaires amphiphile/eau (CMC, solubilité, diagramme de phase, cristaux liquides). La formulation de systèmes ternaires amphiphile/eau/huile permet de compléter l'étude par une évaluation de la performance de solubilisation grâce au concept de HLD.

Dans ce travail, les propriétés physicochimiques des amphiphiles à chaînes octadiényles ont donc d'abord été comparées à celles de dérivés classiques possédant des chaînes octyles. Pour cela, des éthers d'éthylènes glycols à chaîne octyle saturée et insaturée ont été synthétisés par télomérisation. Leurs propriétés ont été comparées en systèmes binaires amphiphile/eau (ou huile) et ternaires amphiphile/eau/huile. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

Dans le but d'accéder à des composés agro-sourcés, des éthers d'isosorbide ont été synthétisés par télomérisation avec pour objectif d'optimiser la synthèse vers des produits mono-alkylés spécifiques. Cette partie sera décrite dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

Enfin, l'application de la télomérisation au sorbitol, substrat à fort potentiel (disponible, peu cher) en système biphasique a été envisagée. Les résultats des synthèses et des propriétés physicochimiques sont discutés dans le dernier chapitre.

Chapitre 2. Propriétés des 2,7-octadiényl et octyl éthers de tri- et tétra- éthylène glycol

La télomérisation du butadiène conduit à la formation de composés insaturés présentant deux doubles liaisons sur une chaîne courte de huit carbones. Les propriétés d'amphiphiles possédant de telles chaînes sont rarement explorées dans la littérature et méritent d'être étudiées. Au-delà de l'intérêt fondamental, il est également important de connaître l'efficacité des produits obtenus après télomérisation.

Les polyéthylènes glycols (PEG) possédant plus deux unités éthylène glycol (motif « -CH₂-CH₂-O ») comme le tri-éthylène glycol (E₃) et le tétra-éthylène glycol (E₄) n'ont pas, à notre connaissance, été étudiés en télomérisation du butadiène. Ils sont donc de parfaits candidats et permettront d'effectuer une comparaison de l'amphiphilie des dérivés insaturés obtenus (noté C_{8:2}E_j dont C_{8:2} traduisant une chaîne C₈ avec 2 insaturations) avec les C₈E₃ et C₈E₄ bien connus dans la littérature [114].

Ce chapitre s'articule autour de deux axes, le premier décrit la synthèse et la purification des éthers saturés et insaturés en E₂, E₃ et E₄ tandis que le second traite des propriétés physicochimiques notamment en système microémulsion afin de déterminer l'effet des doubles liaisons sur le comportement amphiphile des dérivés obtenus.

I. Synthèse des C_{8:2}E_j et C₈E_j avec j = 2, 3 et 4

I.1. Télomérisation des di- et tri-éthylène glycols

Le butadiène étant un gaz à température ambiante, la réaction est conduite dans un autoclave en acier inoxydable. Un milieu aqueux riche en polyéthylène glycol a été utilisé avec un système de catalyseur hydrosoluble (Pd(OAc)₂/TPPTS) et l'ajout de NaOH comme promoteur (Figure 2-1).

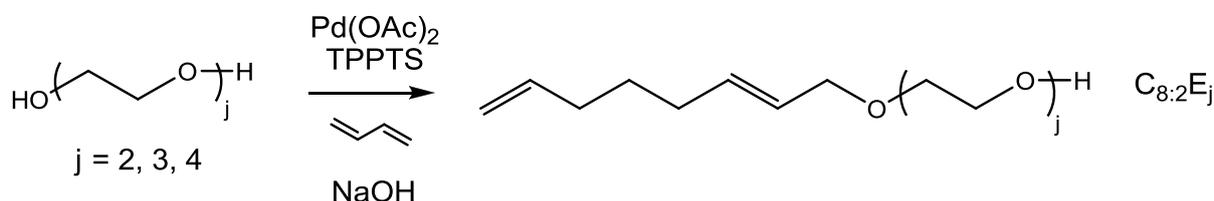


Figure 2-1. Synthèse des amphiphiles insaturés du type C_{8:2}E_j (j=2, 3, 4) par télomérisation.

Les résultats des synthèses à partir des di- et tri-éthylènes glycols sont présentés dans le Tableau 2-1.

Entrée	Substrat		Butadiène /Substrat	Temps	Sélectivité* (%)		Conv. du substrat %	TON**
	Nature	mmol			Mono C _{8:2}	Di C _{8:2}		
1	E ₃	25	5,0	2h	92	8	99	530
2		50	2,8	2h30	91	9	57	620
3		80	2,6	3h	92	8	60	1040
4	E ₂	25	5,0	2h	79	21	99	600
5		50	2,5	2h	84	16	99	1150

Conditions : Pd(OAc)₂ = 5,10⁻² mmol ; NaOH = 0,5 mmol ; TPPTS = 0,2mmol ; Veau = 0,5mL ;

T = 80°C. *5-15% d'octadiénols sont aussi formés, non pris en compte dans la sélectivité. **TON (« Turn Over Number ») prenant en compte la formation des monotélomères (TONx1) et des ditélomères (TONx2)

Tableau 2-1. Télomérisation du butadiène avec les di- et tri-éthylène glycols (E₂ et E₃).

La télomérisation du tri-éthylène glycol conduit à la formation de plus de 90% de C_{8:2}E₃ même avec un large excès de butadiène (entrée 1). Nous sommes donc en présence d'une catalyse biphasique avec une extraction des monotélomères au cours du temps dans le butadiène liquide. Une augmentation de la quantité de substrat à 80mmol et une diminution à 2,5éq. de butadiène par rapport au substrat à quantité de catalyseur constante permettent d'obtenir une conversion limitée de 60% et une productivité améliorée du catalyseur avec un TON de 1040 (entrée 3).

Dans le cas du di-éthylène glycol, la conversion est totale traduisant une meilleure réactivité du diol (entrée 4), qui s'accompagne d'une formation plus importante de ditélomères. La diminution du rapport butadiène/substrat modifie légèrement la sélectivité et améliore la productivité du catalyseur (entrée 5).

Dans tous les cas, la présence de 5 à 15% d'octadiénols, télomères de l'eau, est détectée. Les conditions expérimentales ne sont pourtant pas favorables à leurs synthèses qui nécessitent la présence de CO₂ [115] ou de base carbonatée [116] voire aminée [117].

Ces sous-produits peuvent modifier les propriétés physicochimiques en jouant le rôle de co-surfactif, comme c'est le cas du dodécanol pour le dodécyle sulfate de sodium (SDS).

La réaction de télomérisation en milieu organique, ou directement dans les éthylènes glycols liquides, permettrait d'éviter la formation des octadiénols au détriment d'une sélectivité moindre en monotélomères. Cependant, les PEG purs sont visqueux, nécessitant l'utilisation d'eau pour diluer le milieu lors de synthèses en quantité plus importantes.

I.2. Augmentation d'échelle pour la synthèse du C_{8:2}E₄

Afin de synthétiser une large quantité de C₈E₄, la réaction est conduite dans un réacteur de 400 mL muni d'une agitation mécanique. Une alimentation de 100g de E₄ dans 100 mL d'eau permet une synthèse sélective de C_{8:2}E₄ avec une faible quantité de catalyseur. Trois essais sont présentés dans le Tableau 2–2.

entrée	Quantité de catalyseur %mol (vs E ₄)	Conv. E ₄ (%)	Sélectivités (%)			TON*
			Mono C _{8:2}	Di C _{8:2}	Octadiénol	
6	0,02	45	76	1	23	1980
7	0,04	95	87	1	18	1920
8	0,10	92	76	1	23	810

*Condition : E₄ = 0,515mol (100g) ; $\frac{TPPTS}{Pd} = 4$; $\frac{Butadiène}{E_4} = 2,5eq$; eau = 100mL ; NaOH = 100mg ; 80°C 18h ; *ne prend en compte que les télomères du tétra-éthylène glycol.*

Tableau 2–2. Télomérisation du tétra-éthylène glycol à l'échelle de 100g, influence de la quantité de catalyseur.

Le coût de cette synthèse est fortement dépendant du prix de la TPPTS (100€/g chez Aldrich). La réduction de la charge catalytique permet ainsi d'optimiser la productivité du catalyseur et de réduire la consommation en phosphine.

Une quantité catalytique de 0,04% (entrée 7) permet d'obtenir une conversion quantitative du tétra-éthylène glycol avec une sélectivité de 87% vers les monotélomères et une très faible formation de ditélomères, l'octadiénol étant le principal sous-produit. L'utilisation de 0,02% de catalyseur (entrée 6) entraîne une baisse de la conversion avec une productivité identique à l'entrée 2 tandis qu'une augmentation à 0,1% (entrée 8) conduit à une perte de productivité (TON de 810 contre 1900 pour les entrées 1 et 2).

La très bonne sélectivité vers les monotélomères suggère, là aussi, un effet d'extraction des C_{8:2}E₄ en cours de réaction.

I.3. Synthèse des C₈E_j par hydrogénation des C_{8:2}E_j

L'obtention des C₈E_j nécessite une étape d'hydrogénation. Elle s'effectue classiquement avec du palladium sur charbon (Pd/C) comme catalyseur et des conditions relativement douces pour éviter la détérioration de l'éther allylique. L'utilisation de ce catalyseur a permis d'obtenir quantitativement le C₈E₂ et le C₈E₃ ainsi que le C₈E₄ à partir des C_{8:2}E_j correspondants (Figure 2–2).

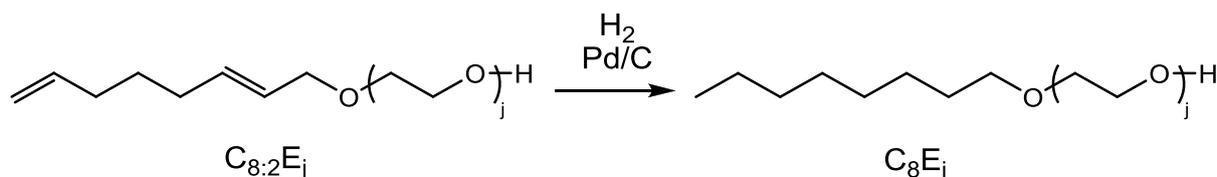


Figure 2–2. Hydrogénation catalytique des télomères des éthylènes glycols

Dans un contexte de chimie verte, le recyclage du palladium issu de la télomérisation pour l'hydrogénation permettrait de valoriser cette voie de synthèse. Des essais préliminaires sur différents échantillons de télomérisation, conservés sans précautions particulières, montrent une inactivité du palladium en solution ou précipité.

Les catalyseurs commerciaux Pd/C sont généralement activés en présence d'hydrogène pour former les premières liaisons Pd-H nécessaires pour amorcer l'hydrogénation. Par conséquent, un catalyseur « frais » de télomérisation en présence d'hydrogène pourrait former un complexe actif en hydrogénation. Plusieurs tests, à base du brut de télomérisation de la manipulation entrée 7, Tableau 2–2, ont été effectués en ce sens et sont présentés dans le Tableau 2–3.

Support	Proportion molaire (RMN ¹ H) (%)		
	C ₈ E ₄	C _{8:1} E ₄	C _{8:2} E ₄
Aucun	37	63	0
Pd black*	64	36	0
SiO ₂ (45µm)	>98	<2	0
Charbon actif (1575m ² /g)	88	12	0
Charbon actif (≈500m ² /g)	55	45	0

*Conditions : 5mL de Brut C_{8:2}E₄ de la manipulation entrée 7 Tableau 2–2 (≈ 1mg de palladium en solution) ; 50mg de support ; 50 bars H₂ ; 50°C ; 24h. *Palladium précipité de la télomérisation en quantité inconnue*

Tableau 2–3. Hydrogénation du brut de télomérisation avec ou sans ajout de support solide

Dans tous les cas, l'hydrogénation de la double liaison terminale est totale. Sans ajout de support solide, la réaction conduit à un mélange de mono insaturé (C_{8:1}) et de saturé. Ces résultats confirment l'hydrogénation partielle du télomère de glucose effectué par Muzart et al. [92] en utilisant uniquement le catalyseur en solution (Figure 2–3).

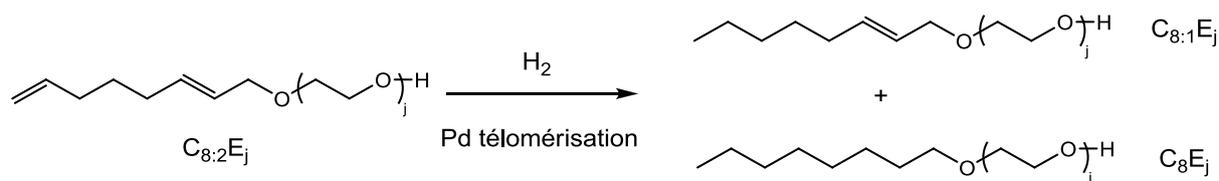


Figure 2–3. Hydrogénation partielle des télomères de tétra-éthylène glycol

Le fait que la présence de « palladium black » améliore l’obtention des télomères saturés met en évidence le caractère hétérogène de l’hydrogénation. En effet, l’ajout d’un support comme la silice permet d’obtenir une conversion totale en composés saturés. Ainsi, l’hétérogénéisation d’un catalyseur à base de palladium peut être utilisée pour effectuer des réactions subséquentes d’hydrogénation ou de cyclisation [118-119]. Le choix du charbon permet de récupérer une partie du palladium dissout en solution et d’envisager son recyclage. Ce support permet tout de même une conversion de 88% en C_8E_4 ($1575\text{m}^2/\text{g}$) mais son efficacité varie en fonction de son aire spécifique (55% pour une surface spécifique de $500\text{m}^2/\text{g}$).

Le charbon actif ($1575\text{m}^2/\text{g}$) a donc été utilisé pour hydrogéner les bruts de $\text{C}_{8:2}\text{E}_4$ (entrée 8 et entrée 7, Tableau 2–2). Après 24h à pression constante d’hydrogène (10bars) à température ambiante, l’hydrogénation est totale permettant d’accéder aux C_8E_4 sans ajout de métal supplémentaire. Le charbon, récupéré par filtration, n’est cependant plus actif directement en télomérisation.

Purification par distillation

Une fois les bruts de réaction obtenus, les produits sont purifiés par distillation fractionnée. Plusieurs distillations successives sont nécessaires pour réduire la quantité de composé ramifié et éliminer les octadiénols/octanols. Au final, chaque produit C_8E_3 , C_8E_4 , C_8E_2 , et leurs équivalents insaturés sont obtenus avec une pureté (RMN ^1H et GC) de 97-98%, avec 2-3% de télomères ramifiés.

Il nous est apparu opportun de comparer les produits saturés issus de la télomérisation avec les données de la littérature sur les mêmes amphiphiles afin d’étudier l’influence de la présence de télomères ramifiés sur les propriétés physicochimiques.

II. Comparaison des propriétés physicochimiques des $C_{8:2}E_j$ et des C_8E_j

La caractérisation physicochimique des amphiphiles synthétisés a été réalisée en système binaire eau/amphiphile ou huile/amphiphile et en système ternaire eau/huile/amphiphile. Des mesures de tension de surface ont également été effectuées afin de remonter à une valeur de « CMC ».

Seuls les dérivés du tétra- et du tri-éthylène glycols ont été étudiés car le di-éthylène glycol en chaîne octyle ou octadiényle est très faiblement soluble dans l'eau.

II.1. Point de trouble

Le point de trouble correspond à la température à partir de laquelle un surfactif non-ionique polyéthoxylé devient insoluble dans l'eau. Les courbes de point de trouble sont représentées dans la Figure 2-4.

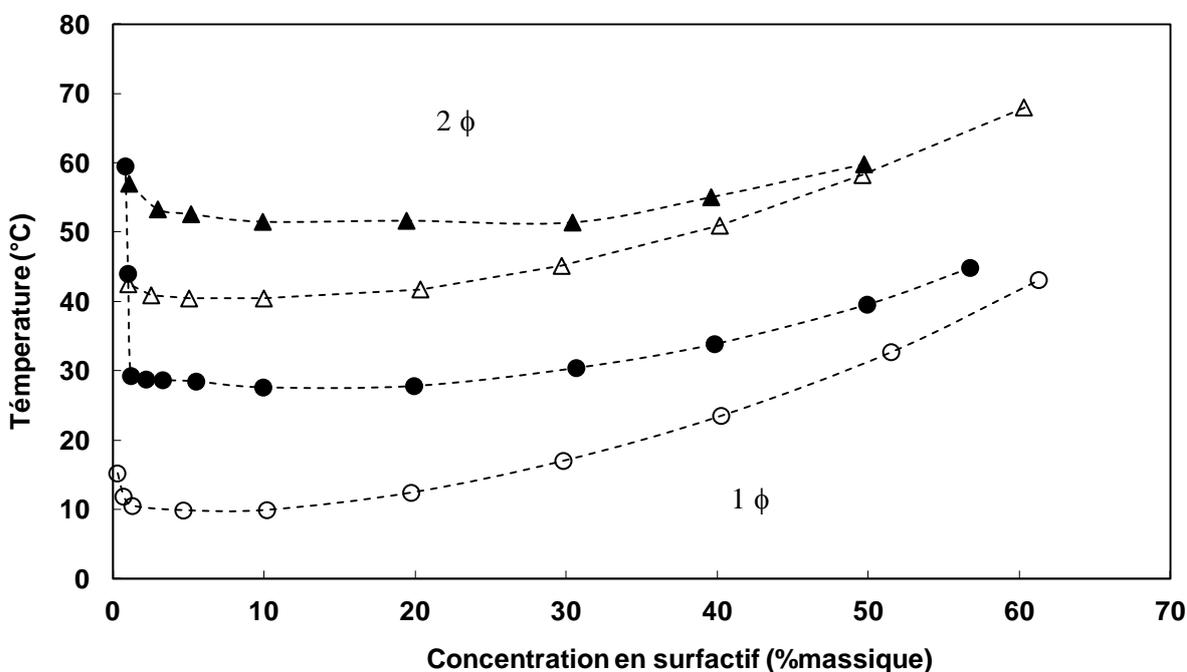


Figure 2-4. Courbes de point de trouble des $C_8E_3(\circ)/C_{8:2}E_3(\bullet)$ et des $C_8E_4(\Delta)/C_{8:2}E_4(\blacktriangle)$

Les valeurs pour les composés saturés ont été comparées avec les travaux de Schubert et al. [120] qui, par la méthode « d'extraction à trois phases », ont obtenu des produits ultra purs permettant une comparaison précise du point de trouble (Tableau 2-4).

Amphiphile	Température de point de trouble à 5% (°C)
C ₈ E ₃ (a)	10,0
C ₈ E ₃ (b)	11,0
C _{8:2} E ₃	27,6
C ₈ E ₄ (a)	40,5
C ₈ E ₄ (b)	40,8
C _{8:2} E ₄	52,4

Tableau 2–4. Comparaison des points de trouble entre les références de la littérature. (a) [120], (b) les composés obtenus par télomérisation/hydrogénation

On remarque dans un premier temps que les températures de trouble de nos composés saturés sont très proches des valeurs de la littérature (+0,3°C pour le C₈E₄ et +1°C pour C₈E₃), ce qui signifie que la présence de composés ramifiés (<3%) n'a que peu d'influence sur cette grandeur. On observe ensuite que les composés insaturés ont une température de trouble beaucoup plus élevée que leur homologues saturés (+10 °C pour C_{8:2}E₄ et jusqu'à +20°C pour C_{8:2}E₃). Il est à noter que ce dernier composé présente une zone de turbidité autour de 1% massique, même à une température inférieure au point de trouble, qui disparaît ensuite en augmentant la concentration. Ce phénomène déjà observé dans le cas du C₆E₃ [121], correspondrait à un caractère intermédiaire entre un amphiphile formant des agrégats complètement solubles (de type C₆E₄) et un composé hydrophobe (de type C₆E₂). Dans cette zone de turbidité, des mesures de rétrodiffusion de lumière ont permis d'estimer précisément la valeur du point de trouble (voir partie expérimentale).

Cette large augmentation du point de trouble dans le cas des composés insaturés traduit une plus grande hydrophilie pour une même tête polaire (E₃ et E₄). Afin de tenter d'expliquer ces résultats, les C₈E₃ et C_{8:2}E₃ ont été modélisés à partir du logiciel ArgusLab 4.0.10 [122]. Après des calculs DFT et plusieurs optimisations [123], le modèle de solvation COSMO [124] a été appliqué pour simuler un environnement « conducteur parfait » et les principaux conformères ont été obtenus*. Pour chaque composé, un conformère majoritaire a été trouvé et est représenté sur la Figure 2–5. Les surfaces σ , représentant la répartition de la densité de charge, sont également données pour chaque composé (Figure 2–5).

* Via l'application « COSMO Conf »

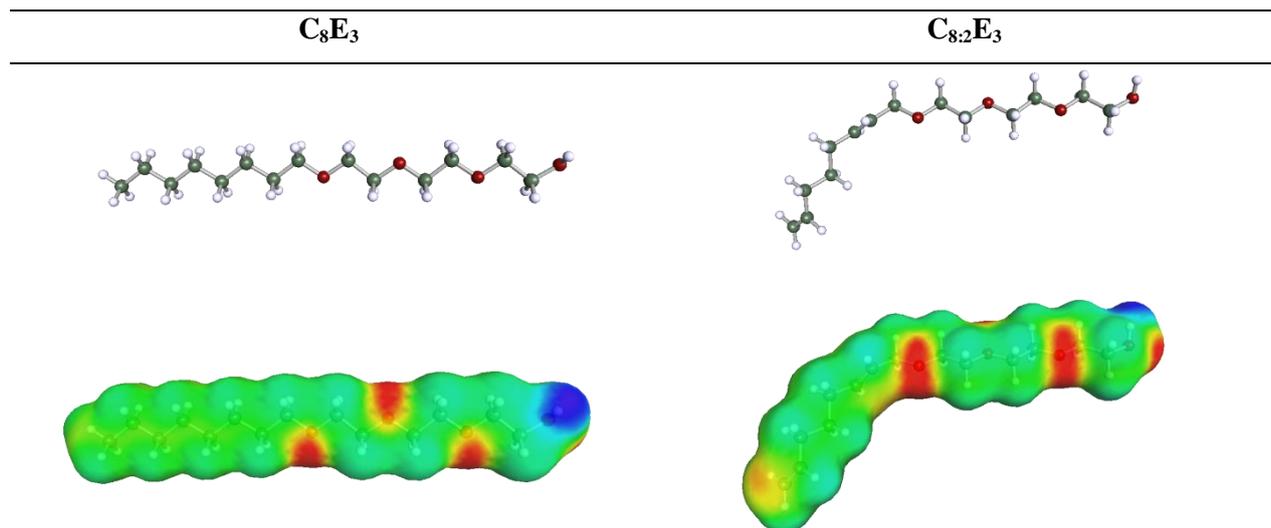


Figure 2-5. Géométrie optimisée et distribution des charges σ pour C_8E_3 et $C_{8:2}E_3$

Dans la distribution des charges, les couleurs jaune et verte indiquent une faible polarité tandis que le rouge représente une polarité δ^- et le bleu une densité δ^+ . Dans les deux cas, on observe une densité positive en bout de chaîne polyéthoxylée, tandis que les oxygènes sont chargés négativement. Une polarisation supplémentaire est observée sur les doubles liaisons (du jaune vers l'orange) ce qui traduit une diminution de l'hydrophobie de la chaîne carbonée.

La distribution des charges peut être représentée sous la forme d'un profil σ à deux dimensions. La Figure 2-6 représente la distribution des charges $P(\sigma)$ en fonction de leur valeur polarité (σ). La densité de charge centrée sur zéro indique la faible polarité des hydrogènes et des carbones de la chaîne carbonée. La zone des oxygènes, chargés négativement, est représentée par un pic vers $0,01e/\text{\AA}^2$. Tandis que l'effet donneur de l'hydroxyle terminal est symbolisé par une polarité δ^+ vers $-0,015e/\text{\AA}^2$.

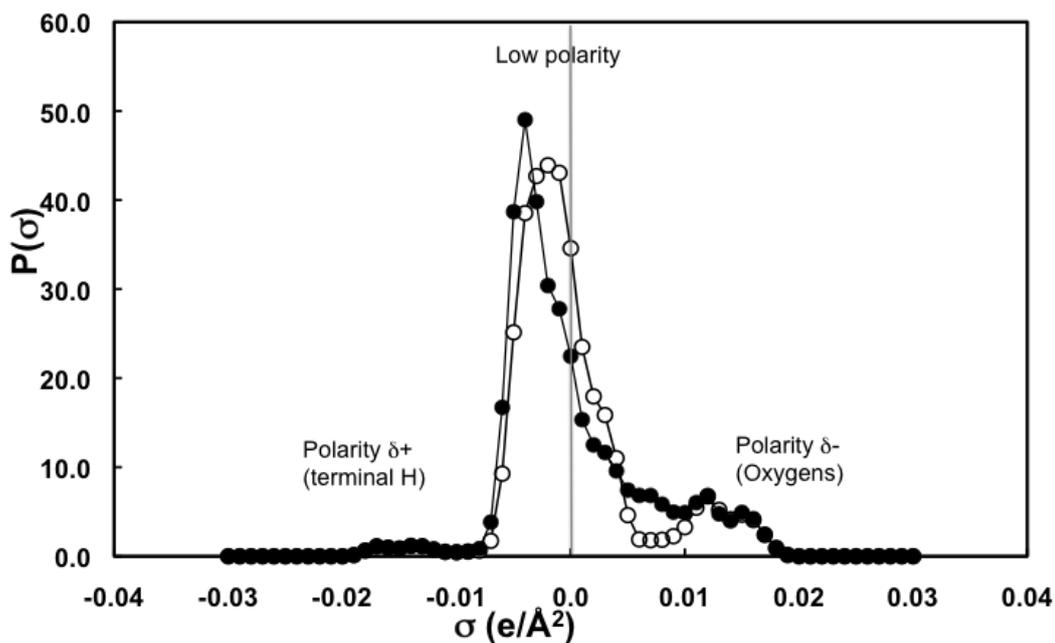


Figure 2–6. Profil σ de C_8E_3 (○) et $C_{8:2}E_3$ (●), tout écart par rapport à la ligne centrale ($\sigma=0$) indique une polarisation plus forte de la molécule

Globalement, on peut observer une plus grande proportion de charge négative pour le composé insaturé et une légère déviation du maximum dans la zone $\delta+$. Cet écart, par rapport au composé saturé, indique une plus grande polarisation de la molécule et confirme la plus faible hydrophobie de la chaîne insaturée.

II.2. Comparaison des Concentrations Minimales d’Agrégation.

Les mesures de tension de surface des $C_8E_4/C_{8:2}E_4$ et $C_8E_3/C_{8:2}E_3$ en solutions aqueuses sont représentées dans les Figure 2–7 et le Figure 2–8 respectivement.

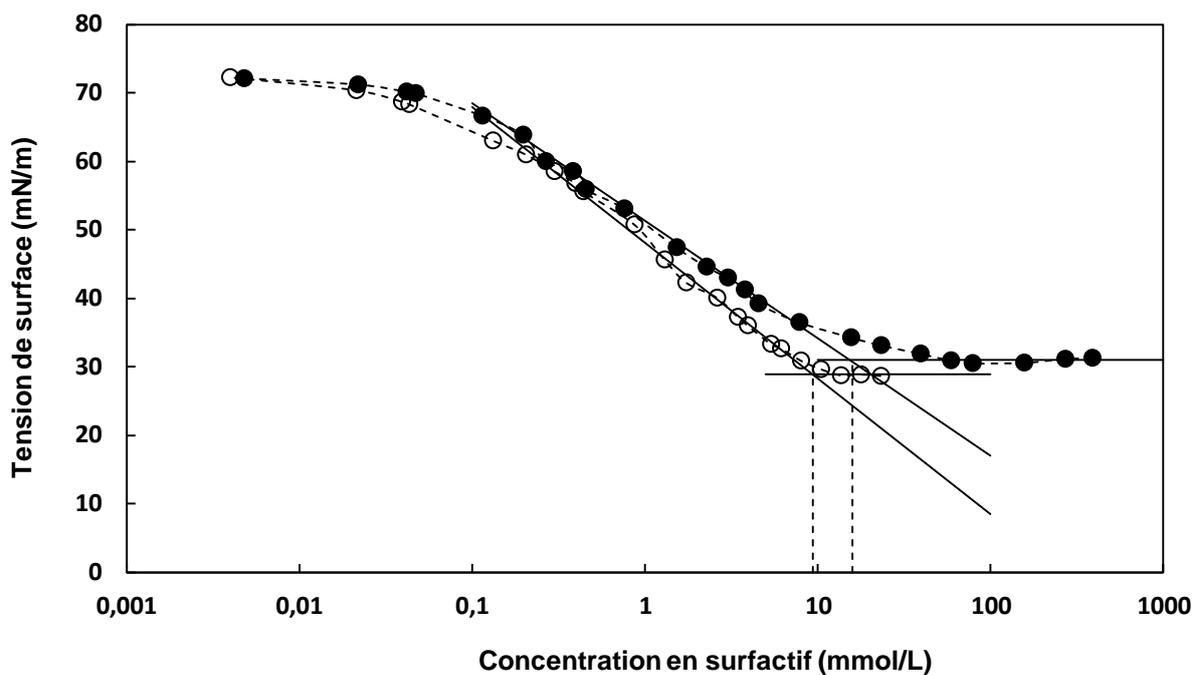


Figure 2-7. Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration en C_8E_3 (\circ) et $C_{8:2}E_3$ (\bullet)

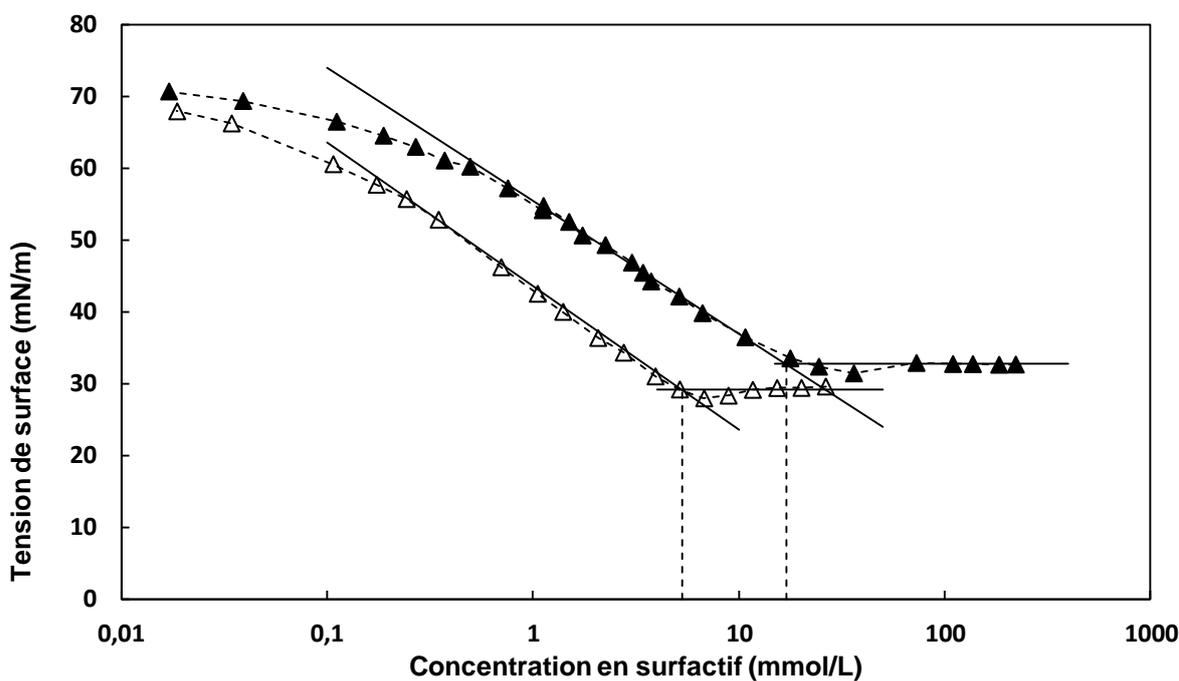


Figure 2-8. Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration en C_8E_4 (Δ) et $C_{8:2}E_4$ (\blacktriangle)

Comme c'est généralement le cas pour les amphiphiles courts, on n'observe pas de cassure nette au niveau de la MAC. La longueur de la chaîne carbonée est insuffisante pour qu'il y ait formation de micelles « vraies ». Les dérivés du tétra-éthylène glycol présentent tout de même une rupture de pente

plus prononcée à la MAC que ceux du tri-éthylène glycol. Le creux observé à la MAC indique la présence d'impuretés surface-actives dans le cas des C₈E₄ et C_{8,2}E₄.

L'excès de surface, représentant la surface occupée par une molécule à l'interface, peut être calculé à partir du coefficient directeur de la droite décroissante et de l'équation de Gibbs (Équation 2-1). Les valeurs sont résumées dans le Tableau 2-5.

$$\Gamma = \frac{-1}{2,3RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right) \rightarrow a_0 = \frac{1}{N_a \Gamma}$$

Γ : Excès de surface (mol/Å²)

γ : Tension de surface (N/m)

N_a : Nombre d'Avogadro (molécules/mol)

a_0 : Aire occupée par molécule (Å²/molécule)

Équation 2-1. Equation de Gibbs et détermination de l'aire occupée par une molécule amphiphile à l'interface

Amphiphile	MAC (mmol/L)	Tension de surface γ à l'équilibre (mN/m)	a_0 (Å ² /molécule)
C ₈ E ₃ (b)	9,3	28,9	46
C ₈ E ₃	8,5(a)	-	48(c)
C _{8,2} E ₃	15,9	31,2	56
C ₈ E ₄ (b)	5,3	29,4	51
C ₈ E ₄	8,5(a)	-	53,9(c)
C _{8,2} E ₄	17,0	32,6	49

Tableau 2-5. Valeurs de la MAC et des excès de surface. Comparaison entre les références (a)[125], (b) composés issus de la télomérisation/hydrogénation et (c)[126] dans laquelle les valeurs d'excès de surface ont été obtenues à partir de mesures en microémulsion eau/octane mais sont indépendantes de l'huile et de la chaîne carbonée de l'amphiphile.

Pour C₈E₃ et C₈E₄, les valeurs de la MAC sont proches de la littérature [125] malgré la présence des télomères ramifiés qui pourraient être à l'origine du creux observé autour de la MAC. Les valeurs d'aires occupées par molécules de 45 et 55 Å²/molécule sont calculées quelque soit le composé et sont en accord avec la taille des têtes polaires E₃ et E₄ mesurée par diffusion de neutron en microémulsion [126]. Ainsi la présence de l'huile et la taille de la chaîne hydrophobe de l'amphiphile influence peu la surface de la tête polaire à l'interface.

Les composés insaturés ont une concentration d'agrégation plus élevée que les saturés, ce qui confirme leur plus faible hydrophobie. Par ailleurs, les chaînes octyles sont légèrement plus efficaces pour abaisser la tension de surface (28,9 et 29,4 mN/m), comparées aux chaînes octadiényles (31,2 et 32,6 mN/m).

Ambrosone et al. [121] ont étudié des composés à chaînes plus courtes dont l'agrégation intervient à une concentration de 104 mmol/L pour C₆E₃ et de 109 mmol/L pour C₆E₄. Les composés insaturés en chaînes octadiényles possèdent une MAC entre C₈E_j et C₆E_j, et on pourrait ainsi estimer que la présence d'insaturations entraîne une perte lipophile équivalente à un carbone.

L'augmentation de solubilité a récemment été observée sur des dérivés similaires obtenus par télomérisation du glycérol avec une limite de solubilité à 25°C de 5,7mmol/L pour les saturés comparée à 40mmol/L pour les insaturés augmentant par conséquent la valeur de leur MAC [99]. La formation d'agrégats est donc plus difficile dans le cas des dérivés insaturés pouvant s'expliquer par une conformation courbe de l'amphiphile (cf. Figure 2–5) traduisant une diminution des interactions entre les chaînes.

Propriétés de solubilisation d'un colorant organique

L'une des grandes propriétés des hydrotropes est d'améliorer la solubilisation de composés organiques dans l'eau. Afin de quantifier ces propriétés, nous avons étudié la solubilisation d'un colorant azoïque le « Disperse Red 13 » (Figure 2–9), insoluble dans l'eau. L'ajout d'amphiphiles va permettre de solubiliser le colorant qui sera ensuite dosé par spectroscopie UV-Visible.

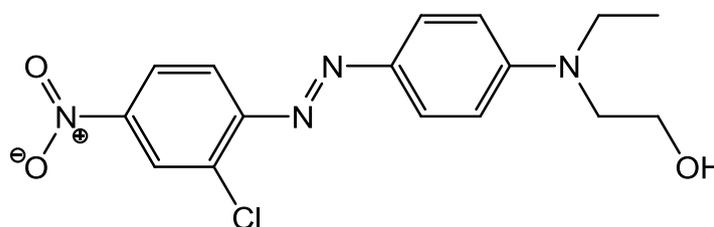


Figure 2–9. Formule chimique du Disperse Red 13 (DR13)

La concentration de colorant dissous en fonction de la concentration d'amphiphile est résumée dans la Figure 2–10 et la Figure 2–11.

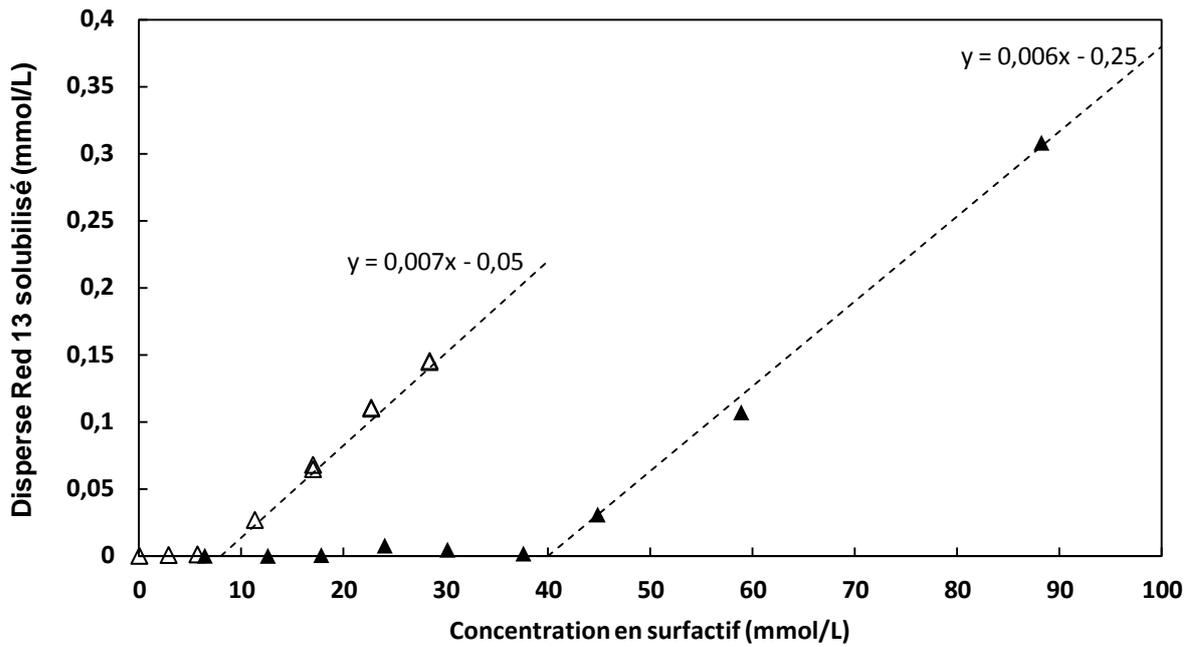


Figure 2-10. Solubilisation du colorant DR13 en fonction de la concentration de C₈E₄(Δ) ou de C_{8:2}E₄(▲) à T_{amb}

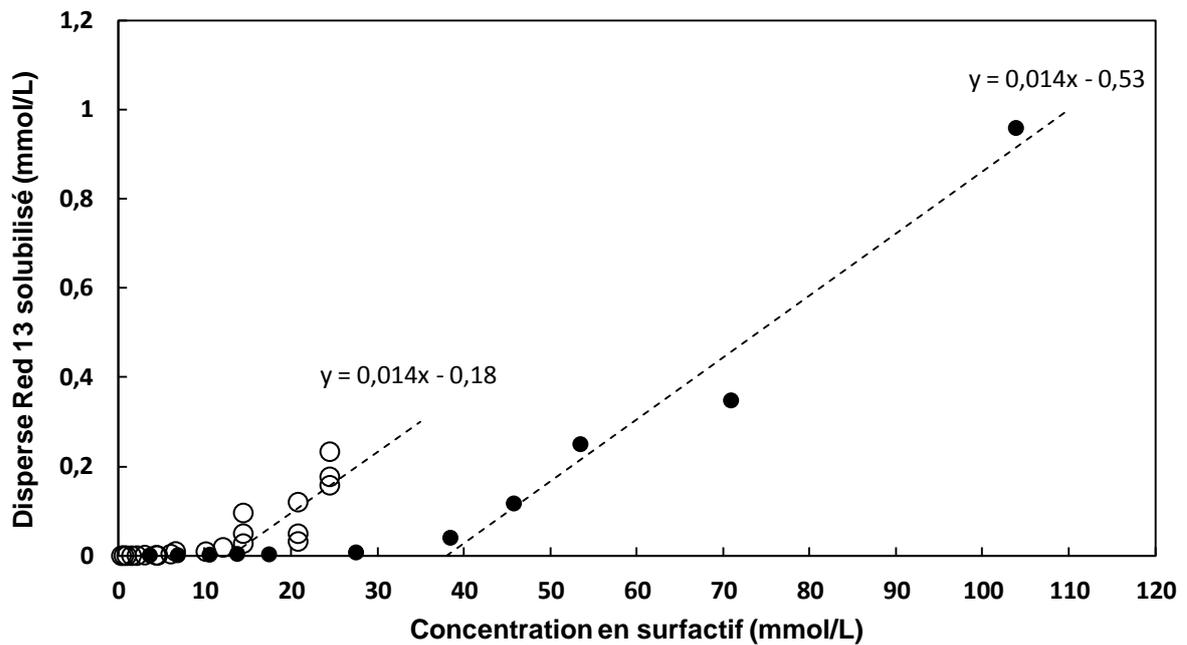


Figure 2-11. Solubilisation du colorant DR13 en fonction de la concentration C₈E₃(○)/C_{8:2}E₃(●) à T_{amb}. Dans le cas de C₈E₃, les mesures sont bruitées car la solution est troublée à température ambiante (point de trouble < 10°C)

Les pentes des courbes de solubilisation sont comparables entre deux têtes hydrophiles identiques. Les composés saturés et insaturés ont donc une capacité de solubilisation similaire.

Une différence entre la concentration minimale de solubilisation et la MAC est notée et reprise dans le Tableau 2–6.

Amphiphile	Début de solubilisation (mmol/L)	MAC par tensiométrie (mmol/L)
C₈E₃	13	9,3
C_{8:2}E₃	38	15,9
C₈E₄	8	5,3
C_{8:2}E₄	40	17,0

Tableau 2–6. Comparaison de la MAC et de la concentration de début de solubilisation du colorant.

De manière générale, la solubilisation du colorant devient importante lorsque les agrégats se forment autour de la MAC. Dans le cas des composés saturés, la solubilisation commence à une concentration légèrement supérieure à la MAC tandis que pour les insaturés, une concentration 2,3 fois plus importante est nécessaire. Cette forte variation de concentration peut être liée à la difficulté de mesurer précisément la MAC via les mesures tensiométriques (faible rupture de pente et échelle Log) ou à un autre phénomène retardant la réelle agrégation des C_{8:2}E_j permettant de solubiliser le colorant.

II.3. Comportement en systèmes microémulsions

Pour approfondir la comparaison des dérivés insaturés et saturés, l'efficacité des amphiphiles en microémulsion a été étudiée dans un système eau/*n*-octane constant (1/1 m/m). Les changements de phase ont été observés pour établir le diagramme de « fish », représenté dans la Figure 2–12, pour C₈E₃ et C_{8:2}E₃.

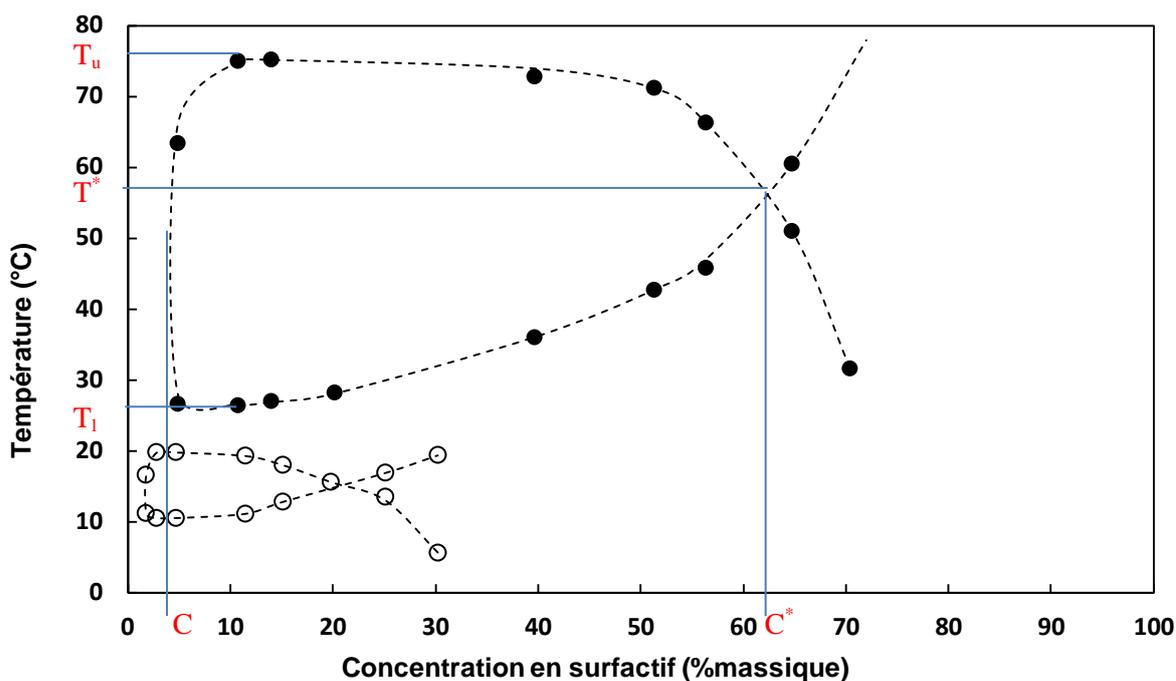


Figure 2-12. Diagramme de « fish » de C₈E₃(○) et C_{8.2}E₃(●) dans un système eau/*n*-octane constant (1/1 m/m).

Le corps du fish est contenu entre les températures T_u (T « upper ») et T_l (T « lower ») ainsi qu'entre les concentrations C₀ et C*.

A la température optimale T*, pour C < C₀, la concentration est trop faible pour former des microémulsions. Lorsque C > C*, la concentration en amphiphile est suffisante pour solubiliser toute l'eau et toute l'huile de l'échantillon (Winsor IV).

A T < T_l, un système Winsor I est observé avec une microémulsion (H/E) tandis que pour T > T_u, le surfactif est plus hydrophobe conduisant au comportement Winsor II.

L'efficacité d'un amphiphile est donnée par les coordonnées de la croix de fish, notamment la concentration optimale C* qui traduit la concentration minimale pour former un Winsor IV dans ce système donné. Les valeurs principales du fish pour C_{8.2}E₃ et C₈E₃ sont résumées dans le Tableau 2-7.

Composé	Températures caractéristiques (°C)				Concentration (%)		
	T _l	T _u	T*	ΔT (T _u -T _l)	C ₀	C*	ΔC (C*-C ₀)
C ₆ E ₃ (a)	35,8	53,4	44,6	17,3	2,9	39,5	36,6
C ₈ E ₃ (b)	10,4	20,0	15,2	9,6	1,8	21,5	19,7
C _{8.2} E ₃	26,2	75,6	56,4	49,4	4,7	62,4	57,7

Tableau 2-7. Valeurs caractéristiques des diagrammes de fish des dérivés du tri-éthylène glycol. (a) [114] (b) synthétisé par télomérisation/hydrogénation

Tout d'abord, on note que la température optimale est augmentée de 40°C entre C_{8,2}E₃ et C₈E₃, ce qui correspond à une augmentation de plus de 12°C par rapport au C₆E₃. Les composés insaturés possèdent donc une plus faible hydrophobie qui serait même inférieure à une chaîne C₆.

La concentration optimale (C*) est aussi largement supérieure pour C_{8,2}E₃ traduisant une faible efficacité comparé à C₈E₃. Des mesures de tensions interfaciales en goutte tournante dans un système Winsor III, entre les phases aqueuse et huileuse en excès à la température optimale (T*), mettent en évidence une augmentation de la tension d'un facteur 100 entre les composés saturés et insaturés, confirmant la faible efficacité de ces derniers (Tableau 2–8).

Composé	T* (°C)	Tension interfaciale eau/huile (mN/m)
C ₈ E ₃ (a)	15,8	2.10 ⁻²
C ₈ E ₃ (b)	15,2	3.10 ⁻²
C _{8,2} E ₃	56,4	2

Tableau 2–8. Tension interfaciale dans un système Will eau/*n*-octane/amphiphile à T*, (a) [127] (b) synthétisé

Dans le cas des dérivés du tétra-éthylène glycol, le diagramme de fish dans l'octane ne peut pas être obtenu entièrement, T_u étant supérieure à 80°C (Figure 2–13).

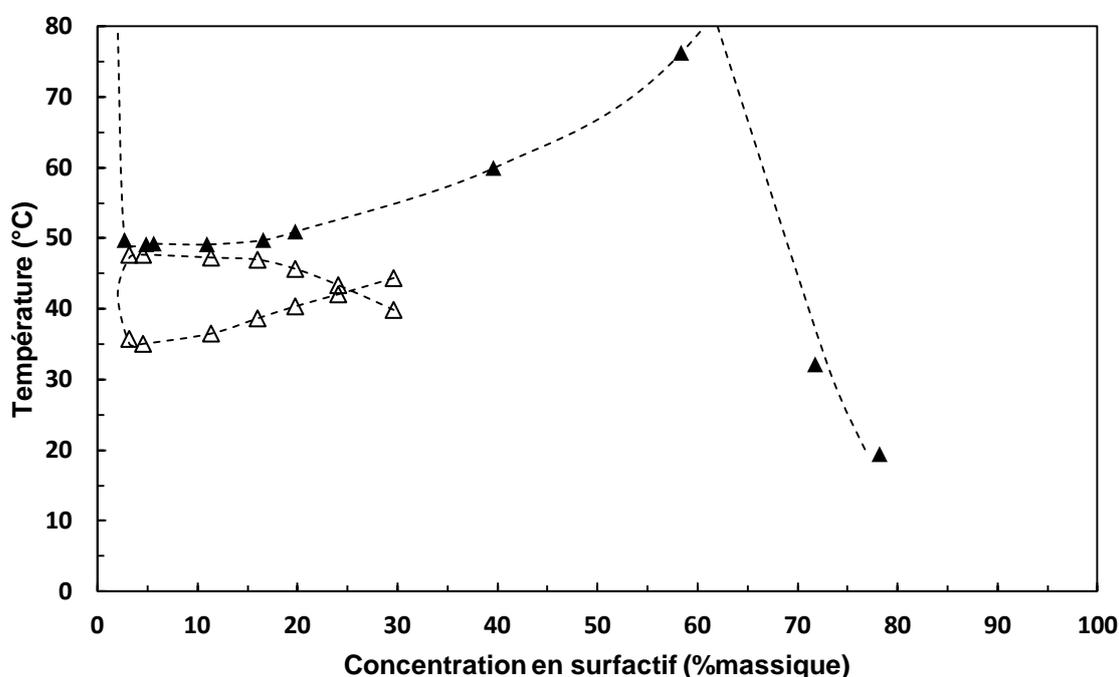


Figure 2–13. Diagramme de fish des dérivés C₈E₄(Δ) et C_{8,2}E₄(▲) dans un système eau/octane (1/1 m/m).

Une concentration optimale autour de 60%, comparable au $C_{8:2}E_3$, confirme la faible efficacité des composés insaturés (Tableau 2–9).

Composé	Températures caractéristiques (°C)				Concentrations (%)		
	T _l	T _u	T*	ΔT (T _u -T _l)	C ₀	C*	ΔC (C*-C ₀)
C₆E₄ (a)			77,5			53,7	
C₈E₄ (b)	35,5	48,2	41,9	12,5	1,7	24,4	22,7
C₈E₄ (c)	35,0	47,6	42,5	12,6	2,0	25,3	22,2
C_{8:2}E₄	49,1	>90	>80	-	2,5	>60	-

Tableau 2–9. Valeurs caractéristiques des diagrammes de fish des dérivés du tétra-éthylène glycol. (a) [111] (b) [114] (c) synthétisé par télomérisation/hydrogénation.

Il est intéressant de noter que les valeurs obtenues pour le C_8E_4 et $C_{8:2}E_3$ sont très proches de celles de la littérature. Les impuretés ramifiées modifient donc peu les propriétés des systèmes en microémulsion.

Discussion sur la largeur de la zone triphasique

La largeur de la zone triphasique a été finement étudiée par Strey et al. [114, 128] sur les C_iE_j faiblement (i, j bas) à fortement (i, j élevé) amphiphiles. Dans un système eau/alcane/ C_iE_j , la largeur (ΔT) de la zone Winsor III est faible pour les amphiphiles courts (C_4E_1), puis passe par un maximum pour les surfactifs moyens (C_6E_3), et diminue pour les amphiphiles plus longs ($C_{10}E_5$ et $C_{12}E_6$). Le ΔT maximum correspond donc à la limite entre les systèmes faiblement et fortement structurés.

Afin d'évaluer le niveau de structuration des microémulsions à base de C_8E_4 et $C_{8:2}E_4$, des mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été effectuées sur les différentes phases Winsor du fish permettant de remonter à un diamètre hydrodynamique moyen des objets en solution. Ces résultats ont été comparés au $C_{10}E_4$ de la littérature [129] (Tableau 2–10).

Amphiphile	T°C	Système Winsor	Diamètre hydrodynamique (nm)	Indice de polydispersité
C₈E₄ (a)	25	WI	11	0,12
	40	WIII	23	0,13
	55	WII	22	0,16
C_{8:2}E₄	25	WI	11	0,21
	55	WIII	20	0,22
C₁₀E₄ (b)	20	WI	50	0,29
	25	WIII	18	0,14
	30	WII	32	0,06

Tableau 2–10. Diamètre hydrodynamique des microdomaines dans les systèmes WI, WII et WIII pour les dérivés du tétra-éthylène glycol. (a) synthétisé par télomérisation/hydrogénation (b) [129]

Dans le cas de $C_{10}E_4$, le diamètre hydrodynamique du système WI et WII coïncide avec la présence de gouttelettes d'huile de l'ordre de 40-50nm. Pour C_8E_4 et $C_{8.2}E_4$, la taille des objets est proche de 11nm ce qui est trop faible comparé à la longueur de la chaîne des composés indiquant l'absence de réelle structuration. Bodet et al. [130] ont mis en avant ce phénomène pour des systèmes similaires avec C_4E_1 dans lequel des microdomaines existent mais leur durée de vie est trop faible pour être détecté.

Pour les Winsor III, tous les composés présentent des diamètres hydrodynamiques autour de 20nm indiquant une fluctuation de la microstructuration. Finalement, les composés saturés et insaturés possèdent une très faible structuration en solution. La largeur du fish de $C_{8.2}E_3$ n'est donc pas dépendante de la structuration des microémulsions.

Par conséquent, l'élargissement de la zone triphasique pourrait être corrélé à une diminution de la sensibilité des amphiphiles insaturés à la température. Pour un C_iE_j classique, l'augmentation de la température entraîne une diminution progressive de l'hydrophilie de la tête polaire. Dans le cas des chaînes octadiényles, une partie de la polarité est contenue dans les insaturations de la chaîne hydrophobe. Ces amphiphiles seraient donc moins sensibles à la température que des éthers d'éthylène glycol équivalents à une chaîne saturée, et le passage d'un Winsor III à un Winsor II nécessiterait une température plus élevée.

Une autre hypothèse complémentaire relie la largeur du fish aux diagrammes binaires eau/amphiphile et huile/amphiphile. En effet, dans le cas des dérivés des éthylènes glycols, une diminution de la solubilité dans l'huile est observée : C_8E_4 est parfaitement soluble dans l'octane même à -20°C tandis que $C_{8.2}E_4$ présente une large zone d'immiscibilité (Figure 2-14).

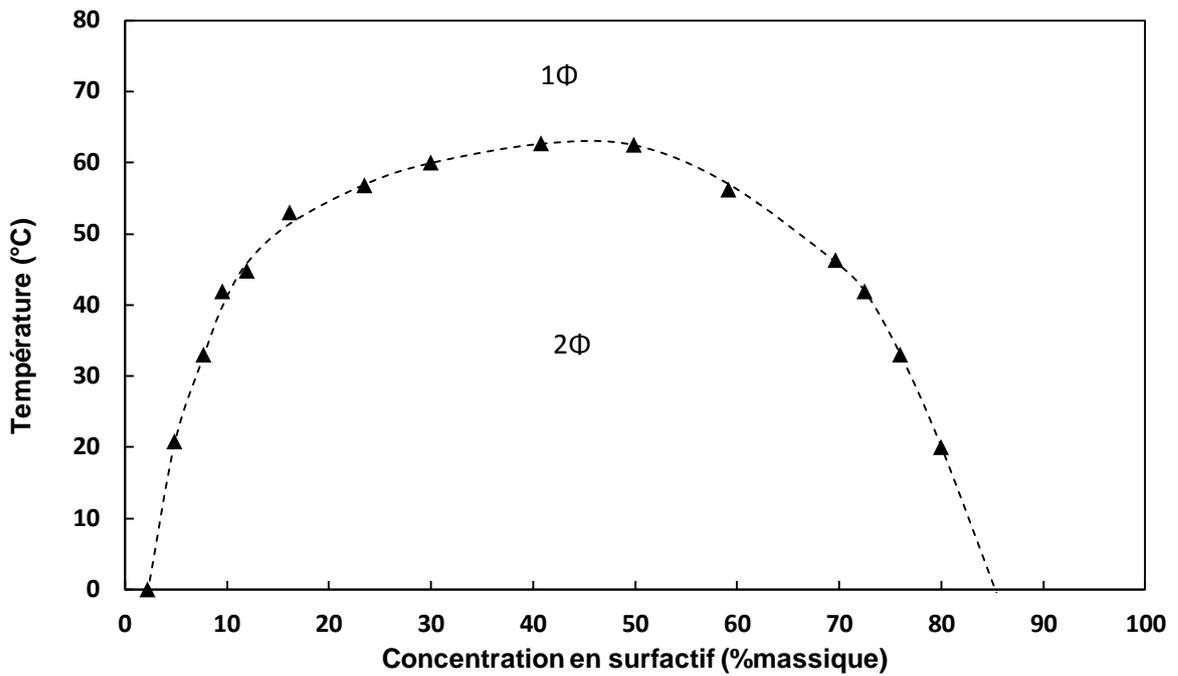


Figure 2-14. Diagramme binaire *n*-octane/ $C_{8:2}E_4$ en fonction de la température.

Dans le cas des surfactifs courts, l'apparition du Winsor III proviendrait de la fusion des différents diagrammes binaires eau/amphiphile, huile/amphiphile et eau/huile [131]. (Figure 2-15)

Ainsi dans le cas du $C_{8:2}E_4$, la faible solubilité dans l'octane serait responsable de l'augmentation de la largeur (ΔT) du corps de fish.

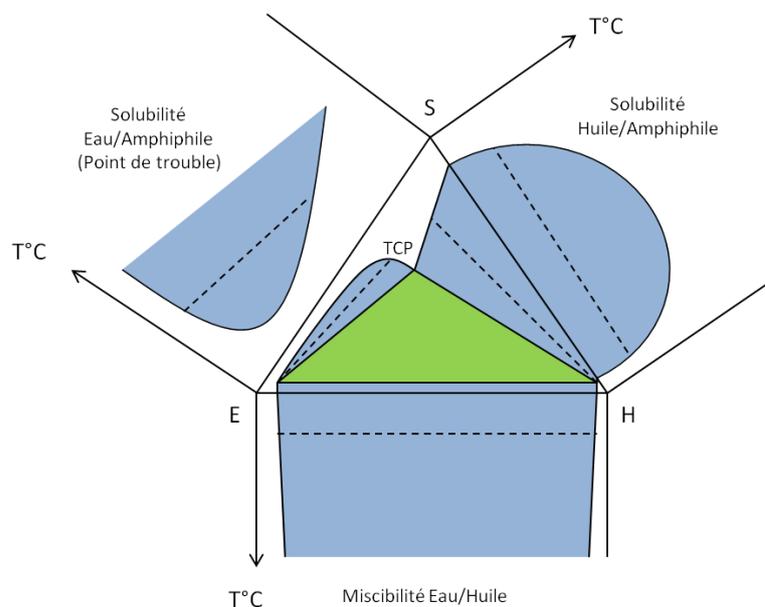


Figure 2-15. Recouvrement des diagrammes binaires à l'origine des caractéristiques de la zone triphasique (vert). Les traits en pointillés représentent les lignes de partage des phases dans les zones diphasiques (bleu), TCP = « tri critical point ».

L'utilisation d'une huile plus polaire comme le cyclohexane (EACN = 1,5 [110]) avec les dérivés du tétra-éthylène glycol conduit à un diagramme de fish possédant un ΔT bien moins important que pour l'octane (Figure 2-16 et Tableau 2-11)

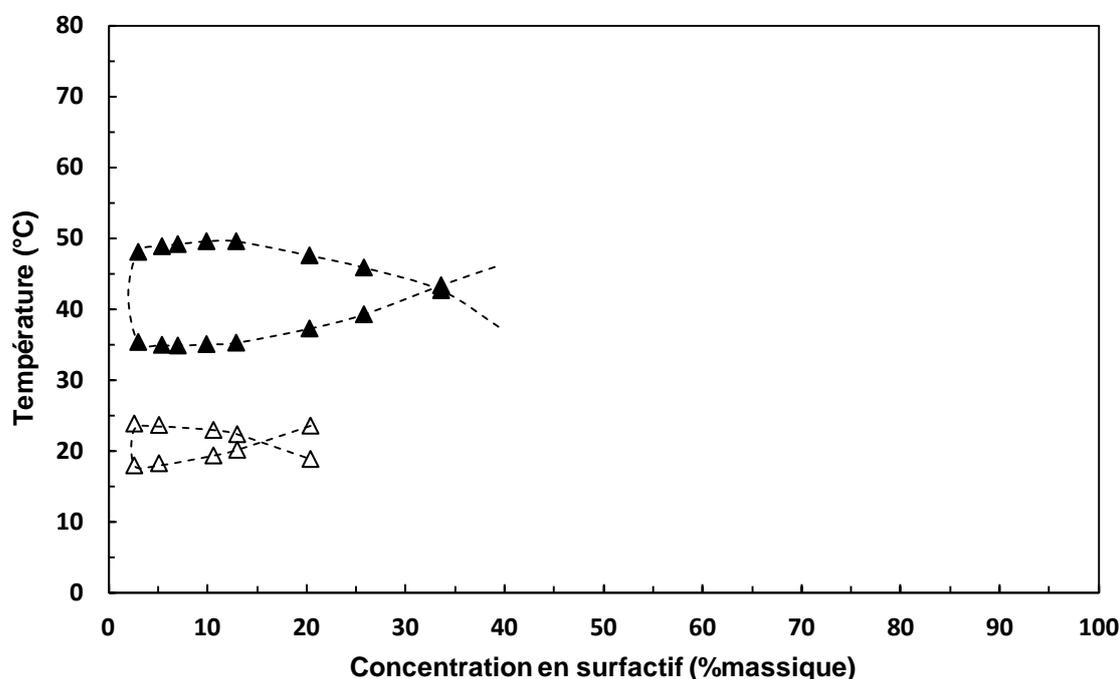


Figure 2-16. Diagramme de fish avec les dérivés $C_8E_4(\Delta)$ et $C_{8.2}E_4(\blacktriangle)$ dans un système eau/cyclohexane

Composé	Températures caractéristiques (°C)				Concentrations (mmol/L)		
	T_1	T_u	T^*	$\Delta T (T_u - T_1)$	C_0	C^*	$\Delta C (C^* - C_0)$
C_8E_4	18,0	23,9	21,2	5,9	2,4	15,8	13,4
$C_{8.2}E_4$	34,9	49,6	43,0	14,7	3,0	33,4	30,4

Tableau 2-11. Valeurs caractéristiques du diagramme de fish dans un système eau/cyclohexane avec les dérivés du tétra-éthylène glycol

Le remplacement du *n*-octane par du cyclohexane a pour effet de diminuer T^* et C^* mais conduit aux mêmes conclusions concernant l'efficacité réduite des composés insaturés.

Là aussi, des mesures de tensions interfaciales ont été réalisées à la température optimale pour chaque système. Elles confirment l'efficacité réduite de $C_{8.2}E_4$ par rapport à C_8E_4 (rapport de 10) (Tableau 2-12).

Composé	T^* (°C)	Tension interfaciale dans le
		WIII (mN/m)
C_8E_4	21,2	$2 \cdot 10^{-2}$
$C_{8.2}E_4$	43,0	$3 \cdot 10^{-1}$

Tableau 2-12. Tension interfaciale dans un système WIII eau/cyclohexane/amphiphile à T^* .

III. Conclusion

Dans ce chapitre, on a pu montrer que la télomérisation du butadiène est un outil de synthèse puissant permettant d'accéder aux $C_{8,2}E_j$ de manière sélective dans un système aqueux. La réaction, économe en atome, a été facilement adaptée à la synthèse d'une centaine de gramme de $C_{8,2}E_4$ avec des activités élevées du catalyseur (TON = 1900, non optimisé).

L'hydrogénation des $C_{8,2}E_j$ permet d'obtenir les C_8E_j correspondants. Cette réaction peut s'effectuer par simple ajout de charbon en fin de télomérisation afin de réutiliser le catalyseur en solution. L'élimination par filtration du palladium adsorbé sur le charbon est ainsi améliorée et permet potentiellement un recyclage du métal.

Après purification par simple distillation, les composés sont sous forme d'un mélange d'isomères linéaires et ramifiés (< 3%). Ces derniers n'ont pas d'influence majeure sur les propriétés physicochimiques des composés linéaires purs que ce soit en système binaire eau/amphiphile ou en système ternaire eau/huile/amphiphile.

Les $C_{8,2}E_j$ possèdent une hydrophobie limitée par la présence des doubles liaisons. Leur solubilité dans l'eau est ainsi augmentée par rapport aux C_8E_j . Cependant, leur capacité à solubiliser des composés organiques ou leur efficacité en microémulsion s'en trouve diminuée par une amphiphilie plus réduite et une conformation courbée des composés insaturés.

En système microémulsion eau/amphiphile/*n*-octane, la mise en évidence d'une large zone triphasique est attribuée à une faible solubilité des chaînes octadiényles dans l'octane ainsi qu'à une plus faible sensibilité des composés à la température.

La télomérisation du butadiène est donc une voie de synthèse économe en atome, sélective et applicable à plus grande échelle en milieu aqueux. Les composés insaturés obtenus peuvent être facilement hydrogénés pour la préparation de leurs homologues saturés dont les propriétés physicochimiques sont les plus intéressantes.

IV. Partie expérimentale de l'étude des dérivés de polyéthylène glycols

IV.1. Synthèse des C_{8:2}E_j

Réactifs

L'acétate de palladium 98% et le Pd/C 5% ont été achetés chez Strem. La TPPTS a été synthétisée en début de thèse selon un procédé décrit dans la littérature [132]. Initialement elle ne contient pas d'oxyde de phosphine (vérifié par RMN ³¹P). Le butadiène (99%) provient de Linde Gas France.

Les éthylènes glycols (>98%) E₂, E₃ et E₄ ont été achetés chez Aldrich et ont été utilisés sans purification préalable.

L'ensemble des manipulations de télomérisation sont effectuées sous atmosphère d'azote en utilisant « les techniques standards de Schlenk » et un système de rampe vide/azote (Figure 2–17).



Figure 2–17. Photo d'un tube de Schlenk et système de rampe vide/azote

Télomérisation du E₂ et E₃

La télomérisation est effectuée dans un autoclave de 100mL muni d'une double enveloppe, d'une vanne d'introduction des liquides et d'une de gaz (Figure 2–18).

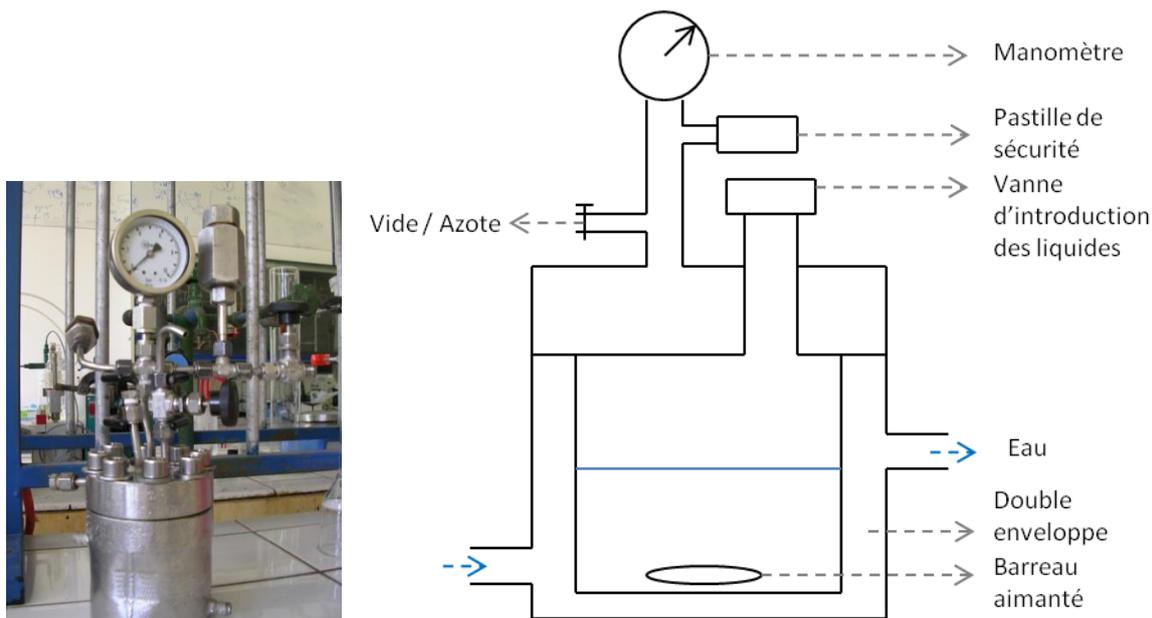


Figure 2–18. Photo et schéma d'un autoclave muni d'une double enveloppe

Une manipulation typique (entrée 3 Tableau 2–1) pour la synthèse du $C_{8,2}E_3$ est décrite ci-dessous.

Le catalyseur $Pd(OAc)_2$ (11,2mg ; 0,05mmol) et la TPPTS (114mg ; 0,2mmol) sont pesés puis ajoutés dans la cuve de l'autoclave. Le réacteur est ensuite fermé et purgé par trois fois avec des cycles de vide (2min)/azote (30sec). De l'eau, préalablement dégazée sous flux d'azote (10min), contenant la base NaOH (0,8mL, 1M) et le tri-éthylène glycol (11,1mL ; 83mmol), sont ensuite ajoutés par la vanne liquide.

L'autoclave est refroidi grâce à la double enveloppe à l'aide d'un cryostat jusqu'à $-20^{\circ}C$. Un volume de butadiène (19mL ; 207mmol), est préalablement condensé dans un tube de Schlenk à $-30^{\circ}C$ et est transféré dans le réacteur à l'aide d'une canule sous flux d'azote *via* la vanne liquide.

Cette dernière est ensuite fermée et la double enveloppe est raccordée à un bain d'eau thermostatée préalablement chauffé à $80^{\circ}C$. L'agitation, par barreau magnétique (1200tr/min), est activée en même temps que la circulation d'eau qui coïncide avec le $t = 0$ de la réaction.

Au cours de la manipulation, la pression augmente rapidement pour atteindre un palier à 10/11 bars, ce qui correspond à la pression de vapeur saturante du butadiène à $80^{\circ}C$, puis diminue jusqu'à 2 bars en fin de manipulation.

Après 3h, l'autoclave est refroidi par circulation d'eau froide puis dégazé sous agitation sous sorbonne. Le brut de télomérisation est homogénéisé dans 5 à 10 mL de méthanol et 250 μ L d'undécane sont ajoutés comme étalon interne.

Cette solution est analysée ensuite en chromatographie phase gaz pour déterminer la conversion et la sélectivité.

Télomérisation du E₄

Afin de produire de grandes quantités de C_{8:2}E₄ et C₈E₄, un autoclave de 400mL muni d'une agitation mécanique a été adapté pour effectuer la télomérisation du butadiène en milieux biphasiques (Figure 2-19).

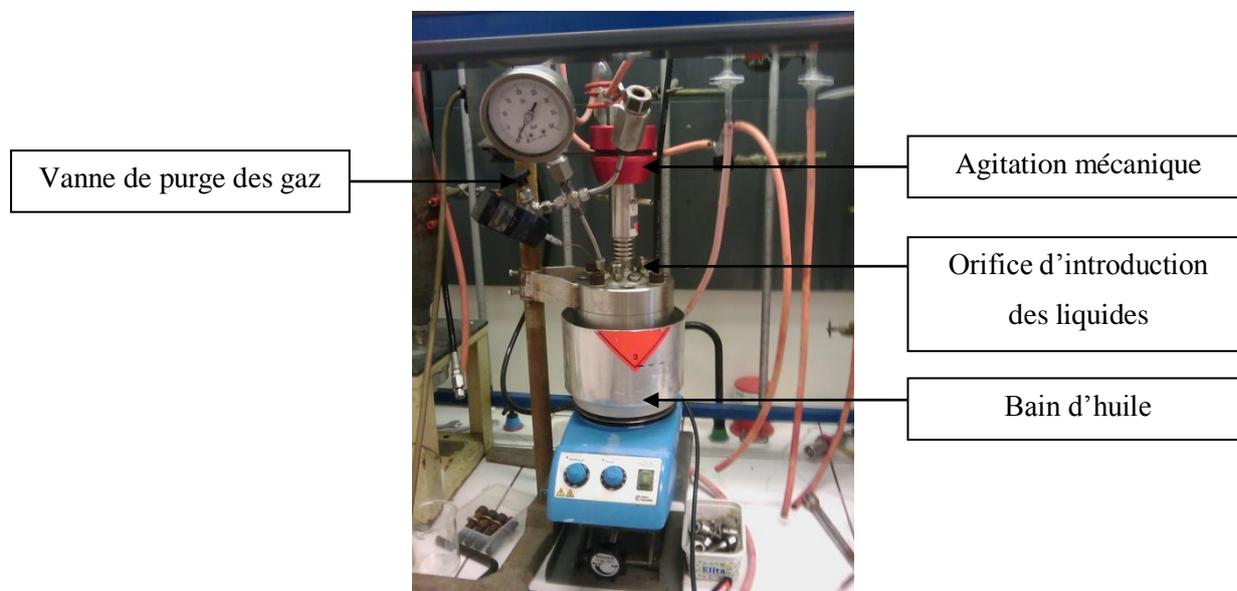


Figure 2-19. Photo de l'autoclave de 400mL à agitation mécanique

Le protocole suivant décrit la synthèse de l'entrée 7, Tableau 2-2.

Dans l'autoclave, 100g (515mmol) d'E₄ sont introduits avec 80mL d'eau pour diluer le système. Le mélange est dégazé sous flux d'azote pendant 2h sous faible agitation. Dans un tube de Schlenk, 20mL d'eau (dégazée), 460mg (0,8mmol) de TPPTS, 46mg (0,2mmol) de Pd(OAc)₂ et 100mg (2,5mmol) de NaOH sont mélangés et homogénéisés sous flux d'azote puis transférés dans l'autoclave.

Le réacteur, une fois scellé, est refroidi directement dans un bain d'acétone/azote liquide et maintenu à -20°C. Ensuite, un total de 100mL (1,11mol) de butadiène liquide est condensé puis transféré en trois fois (40mL, 40mL et 20 mL) dans l'autoclave.

Enfin, l'autoclave est placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 80°C avec une agitation fixée à 1200tr/min pendant 18h. Tout comme pour les manipulations avec le tri-éthylène glycol, une pression maximale autour de 10/11 bars est observée puis une chute rapide de la pression est notée en 3h.

En fin de manipulation, l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau et le résidu de butadiène est évacué sous sorbonne. Le mélange est ensuite dégazé sous flux d'azote pendant 1h sous faible agitation. Le milieu est généralement homogène, dans le cas présent, un ajout de 25mL de méthanol est nécessaire pour homogénéiser le système.

Quantification par chromatographie phase gaz

Les analyses sont effectuées sur un appareil GC Varian GC 430 équipé d'une colonne CP-Sil 5 CB de 25m (100% diméthylpolysiloxane, 0,32mm id) avec un débit d'azote de 30mL/min en gaz vecteur et un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Les dérivés à base d'éthylène glycol ont été analysés suivant le programme : 100°C-250°C 10°C/min (injecteur et détecteur à 250°C)

La quantification GC est effectuée initialement par l'utilisation du undécane comme étalon interne. Dans certains cas, pour des raisons techniques, la valeur de l'intégrale de l'étalon varie entre deux injections. Par conséquent, pour éviter tout problème de comparaison lié à l'étalon interne, les résultats sont traités via le concept du « nombre équivalent carbone » (ECN), aussi appelé « nombre de carbone effectif » [133] permettant de calculer la contribution effective d'un atome sur la proportion du signal FID (Équation 2-2).

$$ECN(C_{8:2}E_4) = 4 * ECN(C_{oléfinique}) + 12 * ECN(C_{aliphatique}) + 4 * ECN(\text{éther}) + 1 \\ * ECN(OH \text{ primaire}) = 4 * 0,95 + 12 * 1 + 4 * (-1) + 1 * 0,5 = 12,3$$

Équation 2-2. Calcul de l'ECN pour C_{8:2}E₄

La conversion et la sélectivité sont calculées à partir des valeurs corrigées des aires GC (A) en suivant l'Équation 2-3.

$$Conversion = \frac{A(E_4)*a}{A(E_4)*a + A(C_{8:2}E_4)*b + A(C_{8:2}E_4)*c} \quad Sélectivité = \frac{A(C_{8:2}E_4)*b}{A(C_{8:2}E_4)*b + A(C_{8:2}E_4)*c}$$

Avec **a**, **b** et **c** les coefficients de réponses relatifs FID ($\frac{1}{ECN}$) pour chaque composé

Équation 2-3. Calcul de la conversion et de la sélectivité pour la télomérisation du tétra-éthylène glycol

Les temps de rétention et l'ECN pour chaque composé sont donnés dans le Tableau 2-13 en utilisant le programme GC de température défini au dessus.

Composé	Temps de rétention (min)		ECN
	branché : linéaire		
E ₂	-		2
C _{8:2} E ₂	7,8 : 9,3		9,3
Di (C _{8:2})E ₂	14,3-15,3 : 16,1		16,6
E ₃	5,1		3
C _{8:2} E ₃	10,9 : 12,3		10,3
Di (C _{8:2})E ₃	17,5-18,5 : 19,6		17,6
E ₄	8,3		4
C _{8:2} E ₄	13,2 : 14,7		12,3
Di (C _{8:2})E ₄	19,8-20,8 : 23,3		18,6
Octadienols	3,4		7,3

Tableau 2–13. Temps de rétention des télomères des éthylènes glycols et leurs valeurs de ECN.

Pour chaque manipulation, l'injection est réalisée deux fois et une moyenne des résultats est effectuée.

Turn Over Number (TON)

La productivité du catalyseur, ou TON (mol de produit/mol de catalyseur), est calculée selon l'Équation 2–4 (exemple pour E₃).

$$TON = \frac{(Rdt Mono) * (nE_3i) + 2 * (Rdt Di) * (nE_3i)}{nPd}$$

Avec : **Rdt Mono** = rendement en monotélomères (conversion en E₃ x sélectivité en monotélomère)

Rdt Di = rendement en ditélomères (conversion en E₃ x sélectivité en ditélomère)

nE₃i = Quantité de E₃ molaire initiale

nPd = Quantité de palladium en mol

Le **Turn Over Frequency** (TOF en temps⁻¹) correspond au TON divisé par le temps.

Équation 2–4. Calcul de la réactivité du catalyseur (TON)

IV.2. Synthèse des dérivés saturés par hydrogénation

Hydrogénation classique avec Pd/C commercial

L'hydrogénation des C_{8:2}E_j a été effectuée avec du « Pd/C 5% activé » et les fractions purifiées par distillation de C_{8:2}E₃ et C_{8:2}E₂. Cette réaction est conduite dans un autoclave de 40mL muni d'une agitation magnétique. 5g de substrat, 10mL d'éthanol absolu et 80mg de catalyseur sont introduits dans

l'autoclave, puis ce dernier est pressurisé à 50 bars d'hydrogène à température ambiante pendant 24h. Une recharge de 50bars d'hydrogène est nécessaire pour une hydrogénation totale des composés. Des essais à 80°C mettent en évidence une dégradation des télomères avec une hydrogénolyse de la fonction éther allylique conduisant à la formation de sous-produits en faible quantité (<5%). L'hydrogénation à température ambiante permet d'éviter ces réactions parasites. Les produits totalement hydrogénés sont récupérés après filtration sur célite puis sont séchés sous vide (1mbar).

Dans le cas de l'entrée 6, Tableau 2-2 avec $C_{8,2}E_4$, l'ajout de 100mg de Pd/C directement dans l'autoclave en fin de télomérisation permet d'hydrogéner totalement le brut de réaction en une nuit. Afin de ne pas être limité par la quantité d'hydrogène (400 bars sont nécessaires au vu du faible espace libre de gaz dans ce montage), une réserve secondaire d'un litre d'hydrogène à 50 bars alimente une pression constante dans l'autoclave autour de 10 bars. Une chute de pression de 35 bars dans ce ballast indique une hydrogénation totale des produits (observée par la disparition des protons éthyléniques en RMN 1H). Le brut de télomérisation est traité par filtration des solides sur célite et est ensuite purifié par extraction liquide-liquide (Eau/Acétate d'éthyle) puis par distillation.

Hydrogénation subséquente à la télomérisation

Le brut de télomérisation de l'entrée 7 Tableau 2-2, contenant le $C_{8,2}E_4$, a été utilisé pour effectuer les hydrogénations subséquentes avec ou sans ajout de support solide. Le volume total de liquide dans l'autoclave en fin de télomérisation est estimé à 250mL, après homogénéisation par ajout de méthanol (\approx 25mL). 5mL de cette solution limpide, contenant environ 1mg de palladium soluble, sont introduits dans des autoclaves de 40mL avec 50mg de support solide. Ensuite une pression de 50 bars d'hydrogène est appliquée dans le réacteur nécessitant d'être rechargé à 50 bars en cas de forte chute de pression (<10 bars). Après 24h sous agitation à 40°C, les autoclaves sont dégazés et les solutions sont filtrées sur célite. La proportion de chaînes hydrogénées est analysée par RMN 1H après séchage du brut sur vide poussé (1mbar).

Au vu des très bons résultats obtenus avec le charbon actif, les solutions des entrées 7 et 8, Tableau 2-2 ont été hydrogénées par simple ajout de charbon (300mg de « Nuchar 1575m²/g »). La réserve d'un litre d'hydrogène à 50bars est utilisée. Après 24h sous agitation à température ambiante, une fraction du brut réactionnel est analysée en RMN 1H . L'hydrogénation est quasi-quantitative avec des rendements en produits totalement saturés supérieurs à 97%.

Pour l'analyse physicochimique du C_8E_4 , une pureté supplémentaire est requise nécessitant une nouvelle étape d'hydrogénation par ajout de 100mg Pd/C sous 10 bars d' H_2 . Après 24h, aucun changement n'est observé sur la proportion de produit saturé/insaturé (97%/3%). Les 3% restants sont facilement éliminés du mélange par évaporation, ils correspondent donc, peut être, aux sous-produits du butadiène comme le vinyl cyclohexène plus difficile à hydrogéner.

Quantification des télomères partiellement hydrogénés

La disparition des doublets à 5ppm indique une hydrogénation totale de la double liaison en bout de chaîne des télomères. Les signaux entre 5,7ppm et 5,5ppm correspondent donc à la double liaison interne tandis que le massif à 0,8ppm est attribué au CH₃ de la chaîne saturée (Figure 2–20). En fonction des intégrations de ces signaux, la proportion molaire des différentes espèces a pu être établie.

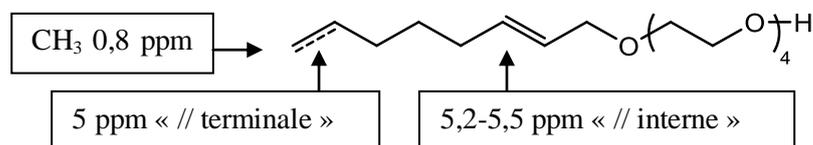


Figure 2–20. Quantification RMN des télomères partiellement hydrogénés. // = double liaison

IV.3. Purification et Analyses

Distillations

Les bruts de télomérisation C_{8,2}E₃ et C_{8,2}E₂ sont dilués dans 20mL d'eau et extraits par 3 fois 40mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ puis évaporées sur évaporateur rotatif. Les résidus sont distillés sous pression réduite (0,1mbar) et des températures de distillation caractéristiques sont obtenues (Tableau 2–14).

Composés	Température distillation (°C)
C _{8,2} E ₂	90-92
C _{8,2} E ₃	130-135
C _{8,2} E ₄	145-155

Tableau 2–14. Résumé des températures d'ébullition des composés à P = 0,1mbar

Trois distillations fractionnées sont nécessaires pour obtenir un produit pur contenant plus de 97% de composés linéaires et moins de 3% de ramifiés. La pureté est contrôlée par RMN et par GC Agilent 6890N équipé d'une colonne « HP-1 Crosslinked Methyl Silicone gum column (60 m x 0.32 mm x 0.25 µm) » avec N₂ en gaz vecteur, un détecteur FID et un programme 100-250°C 10°C/min.

Dans le cas du C₈E₄, chaque solution correspondant aux manipulations partant de 100g de glycol est évaporée après hydrogénation puis traitée par extractions en suivant un protocole de purification du C₁₀E₄ :

350mL d'eau sont ajoutés aux bruts secs et 3 lavages avec 200mL de toluène sont effectués. Les phases organiques sont rassemblées et évaporées. Le résidu est repris dans 265mL de méthanol et 90mL d'eau puis lavé par 3 fois 150mL de pentane. La phase aqueuse est évaporée et re-solubilisée dans 175mL d'eau pour être extraite par 3 x 175mL cyclohexane/4mL isopropanol. Les phases cyclohexanes sont

rassemblées et séchées sur MgSO₄ puis la solution est évaporée. Les résidus des trois manipulations sont ensuite distillés sous pression réduite plusieurs fois (minimum 3 fois) pour éliminer l'octanol résiduel et la majorité des ramifiés. Les rendements globaux de purification sont compris entre 40 et 60% en C₈E₄ (97% de linéaire).

IV.4. Analyses RMN et HRMS

Les analyses RMN sont effectuées sur un spectromètre AC Bruker 300,13 MHz. L'attribution des protons et des carbones est basée sur l'étude des spectres ¹H, ¹³C, DEPT 135 (¹³C), COSY (¹H/¹H) et HSQC (¹H/¹³C). Les analyses HRMS (High Resolution Mass Spectra) ont été effectuées par le Centre Universitaire de Mesures et d'Analyses de l'Université de Lille 2, sur un appareil Exactive (Thermo Fisher Scientific).

C₈E₃

HRMS m=z calculé pour C₁₄H₃₀O₄H (m/z+H) : 263,2217 ; Mesuré : 263,2213

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 3,47 - 3,68 (m, 12H, Protons du tri-éthylène glycol); 3,36 (t, 2H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH₂-CH₂O); 3,24 (m, 1H, OH); 1,49 (tt, 2H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH₂-CH₂-CH₂O); 1,19 (m, 10H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 0,79 (t, 3H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH₃-CH₂),

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : Carbones du tri-éthylène glycol : δ = 72,5 (1C); 71,9 (1C); 70,4 (2C); 70,3 (1C); 69,0 (1C); 61,6 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 31,8 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29,6 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29,4 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 29,3 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 26,1 (1C, CH₃-CH₂-CH₂); 22,6 (1C, CH₃-CH₂); 14,2 (1C, CH₃).

C_{8,2}E₃

HRMS m=z calculé pour C₁₄H₂₆O₄H (m/z+H): 259,1904; Mesuré: 259,1905

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,74 (ddt, 1 H, ³J_{H-H} = 17,4 Hz, ³J_{H-H} = 10,8 Hz, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,64 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,4 Hz, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O); 5,51 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,4 Hz, ³J_{H-H} = 6,1 Hz, CH=CH-CH₂O); 4,95 (d, 1H, ³J_{H-H} = 17,4 Hz, CH=CH₂); 4,90 (d, 1H, ³J_{H-H} = 10,8 Hz, CH=CH₂); 3,92 (d, 2H, ³J_{H-H} = 6,7 Hz, CH-CH₂O); 3,50 - 3,71 (m, 12H, Protons tri-éthylène glycol); 2,92 (t, 1H, ³J_{H-H} = 5,9 Hz, OH); 2,01 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,43 (tt, 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ = 138,5 (1C, CH=CH₂); 134,4 (1C, CH=CH-CH₂O); 126,4 (1C, CH=CH-CH₂O); 114,5 (1C, CH=CH₂); Carbones du tri-éthylène glycol : 72,5 (1C); 71,9 (1C); 70,6 (2C); 70,3 (1C); 68,9 (1C); 61,5 (1C, CH=CH-CH₂O); 33,1 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O); 31,6 (1C, CH₂-CH=CH₂); 28,2 (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

C₈E₄

HRMS m=z calculé pour C₁₆H₃₄O₅H (m/z+H): 307,2479; Mesuré : 307,2477

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 3,46 - 3,67 (m, 16H, Protons du tétra-éthylène glycol); 3,36 (t, 2H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH₂-CH₂O); 2,91 (t, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, 1H, OH); 1,49 (tt, 2H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH₂-CH₂-CH₂O); 1,18 (m, 10H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 0,79 (t, 3H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH₃-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : Carbones du tri-éthylène glycol : δ = 73,0 (1C); 71,6 (1C); 70,7 (2C); 70,6 (2C); 70,4 (1C); 70,1 (1C); 61,6 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 32,1 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29,6 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29,4 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 29,3 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 26,1 (1C, CH₃-CH₂-CH₂); 22,7 (1C, CH₃-CH₂); 14,2 (1C, CH₃).

C_{8:2}E₄

HRMS m=z calculé pour C₁₆H₃₀O₅Na (m/z+Na): 303,2166; Mesuré : 303,2158

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,72 (ddt, 1 H, ³J_{H-H} = 17,0 Hz, ³J_{H-H} = 10,4 Hz, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,61 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,6 Hz, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O); 5,48 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,6 Hz, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, CH=CH-CH₂O); 4,92 (d, 1H, ³J_{H-H} = 17,0 Hz, CH=CH₂); 4,87 (d, 1H, ³J_{H-H} = 10,4 Hz, CH=CH₂); 3,88 (d, 2H, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, CH-CH₂O); 3,47 - 3,68 (m, 16H, Protons du tétra-éthylène glycol); 2,81 (m, 1H, OH); 1,98 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 7,4 Hz and ³J_{H-H} = 6,6 Hz, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,40 (tt, 2H, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ = 138,5 (1C, CH=CH₂); 134,4 (1C, CH=CH-CH₂O); 126,4 (1C, CH=CH-CH₂O); 114,5 (1C, CH=CH₂); Carbones du tétra-éthylène glycol : 72,5 (1C); 71,9 (1C); 70,6 (2C); 70,5 (2C); 70,2 (1C); 68,98 (1C); 61,5 (1C, CH=CH-CH₂O); 33,2 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O); 31,6 (1C, CH₂-CH=CH₂); 28,2 (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

C₈E₂

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 3,49 - 3,70 (m, 8H, Protons du di-éthylène glycol); 3,40 (t, 2H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH₂-CH₂O); 2,96 (s, 1H, OH); 1,52 (tt, 2H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH₂-CH₂-CH₂O); 1,20 (m, 10H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 0,81 (t, 3H, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH₃-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : Carbones du di-éthylène glycol : δ = 72,7 (1C), 71,7 (1C), 70,5 (1C), 70,2 (1C); 61,8 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 31,9 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29,6 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29,5 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 29,4 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 26,1 (1C, CH₃-CH₂-CH₂); 22,8 (1C, CH₃-CH₂); 14,2 (1C, CH₃).

C_{8:2}E₂

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,73 (ddt, 1 H, ³J_{H-H} = 17,3 Hz, ³J_{H-H} = 10,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,63 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O); 5,49 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,6 Hz, ³J_{H-H} = 6,3 Hz, CH=CH-CH₂O); 4,93 (d, 1H, ³J_{H-H} = 17,3 Hz, CH=CH₂); 4,88 (d, 1H, ³J_{H-H} = 10,6 Hz, CH=CH₂); 3,91 (d, 2H, ³J_{H-H} = 6,1 Hz, CH-CH₂O); 3,48 - 3,70 (m, 8H, Protons du di-éthylène glycol); 2,89 (t, 1H, ³J_{H-H} = 6,0 Hz, OH); 1,99 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,41 (tt, 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ = 138,6 (1C, CH=CH₂); 134,8 (1C, CH=CH-CH₂O); 126,4 (1C, CH=CH-CH₂O); 114,7 (1C, CH=CH₂); Carbones du di-éthylène glycol : 72,6 (1C); 72,1 (1C); 70,5 (1C); 69,2 (1C); 61,8 (1C, CH=CH-CH₂O); 33,3 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O); 31,7 (1C, CH₂-CH=CH₂); 28,3 (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

IV.5. Analyses en système binaire

Mesure de point de trouble

Plusieurs échantillons ayant une concentration comprise entre 2% et 20% de C_iE_j synthétisés sont préparés dans des tubes en verre de 5mL et sont disposés dans un cristalliseur dans lequel circule de l'eau thermostatée par un minostat (température contrôlée à +/-0,1°C). L'ensemble des échantillons est placé à basse température de manière à avoir des solutions complètement limpides et un premier balayage rapide (augmentation de 5°C/min) est effectué pour évaluer visuellement la température du point de trouble. Deux mesures précises sont ensuite effectuées, au chauffage et au refroidissement, avec une précision de +/- 0,2°C. Pour les concentrations supérieures à 20%, des piluliers (2mL) GC scellés ont été utilisés de manière à consommer peu de produit.

Le point de trouble pour des concentrations inférieures à 1% est difficile à observer. La mesure de la transmission de la lumière en fonction de la température permet de mieux le visualiser (Figure 2–21).

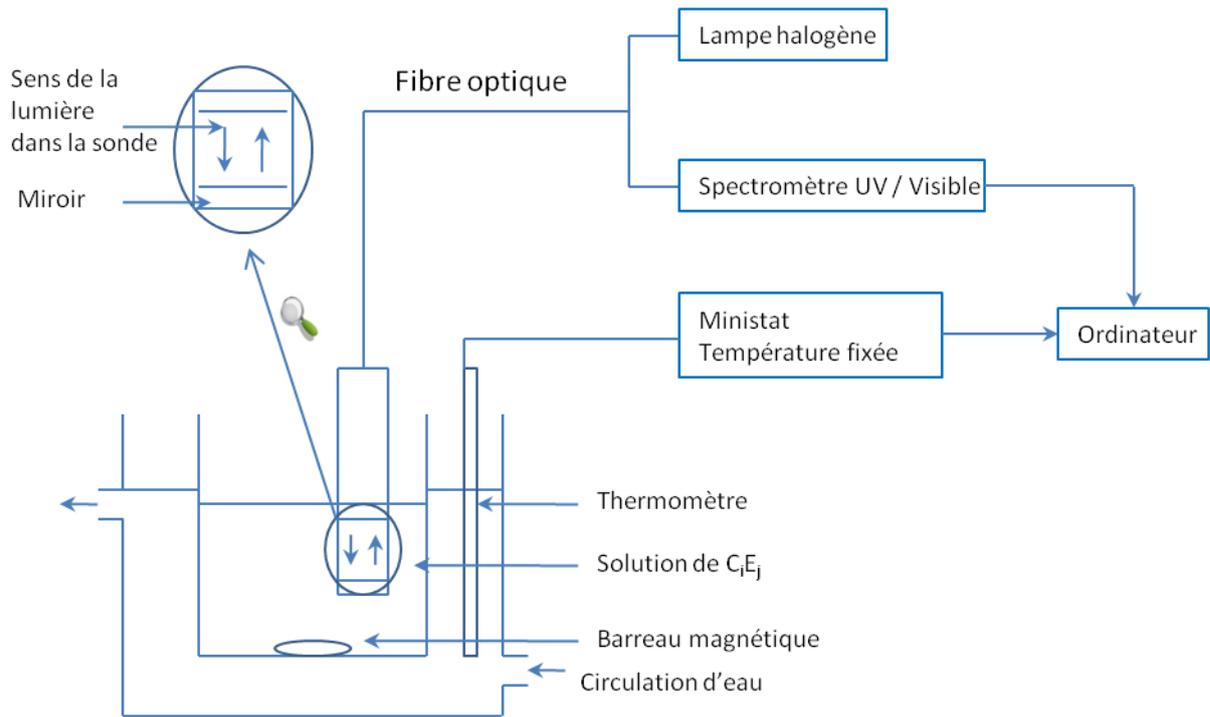


Figure 2–21. Système de mesure par transmission de la lumière dans la solution de C_iE_j .

Une lampe halogène « THL » émet une lumière dans la fibre optique munie d'une sortie équipée d'un miroir. La lumière traverse ainsi la solution et est réfléchiée par un miroir vers la fibre optique en direction d'un mini spectromètre UV-Visible relié à un ordinateur.

La transmission, aller et retour des rayons dans la solution, a été mesurée sur une gamme de longueurs d'ondes parcourant le domaine visible (500 à 800nm). Un bain thermostaté, contrôlé par ordinateur, applique un programme de température et l'acquisition de la transmission au cours du temps de la solution est enregistrée. Au fur et à mesure que la solution devient trouble, la diffusion augmente dans la solution diminuant ainsi fortement le signal en transmission. La Figure 2–22 montre un exemple de mesure pour C_8E_3 à 0,5%.

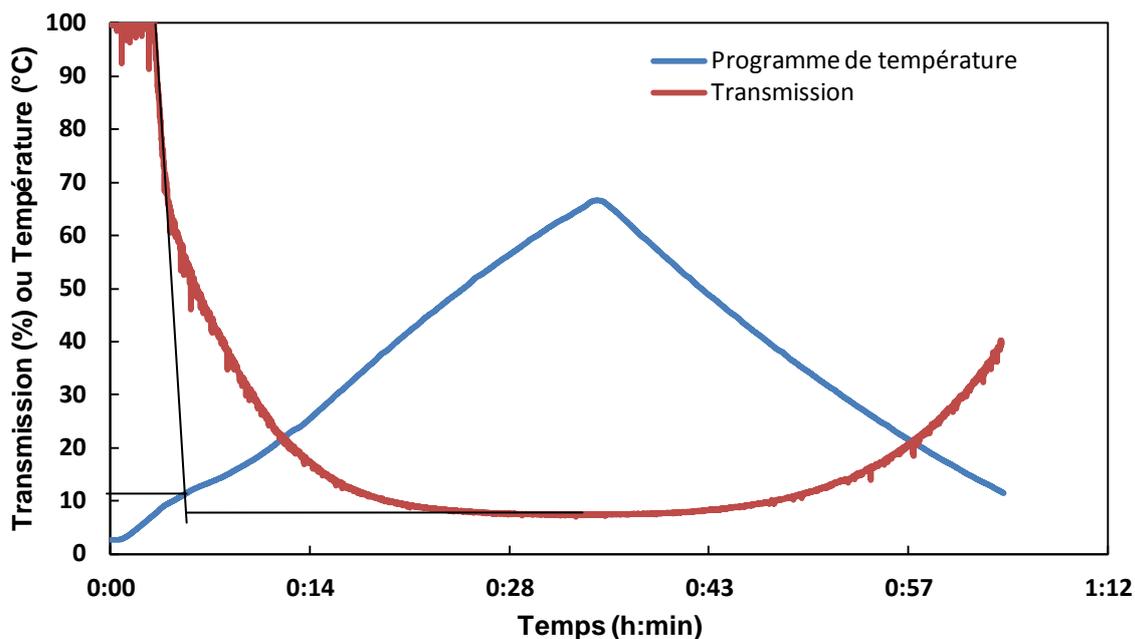


Figure 2-22. Détermination du point de trouble par transmission de la lumière pour C_8E_3 à 0,5%.
Le point de trouble est évalué autour de 11°C.

Pour $C_{8,2}E_3$, les solutions possédant une concentration proche de la MAC (1% massique) sont troubles. Au delà de 3% les solutions deviennent totalement limpides et possèdent une température de point de trouble classique. L'utilisation du système de transmission permet de déterminer un point de trouble à partir d'une solution légèrement turbide (70% de lumière transmise) à franchement trouble (20% de lumière transmise) (Figure 2-23).

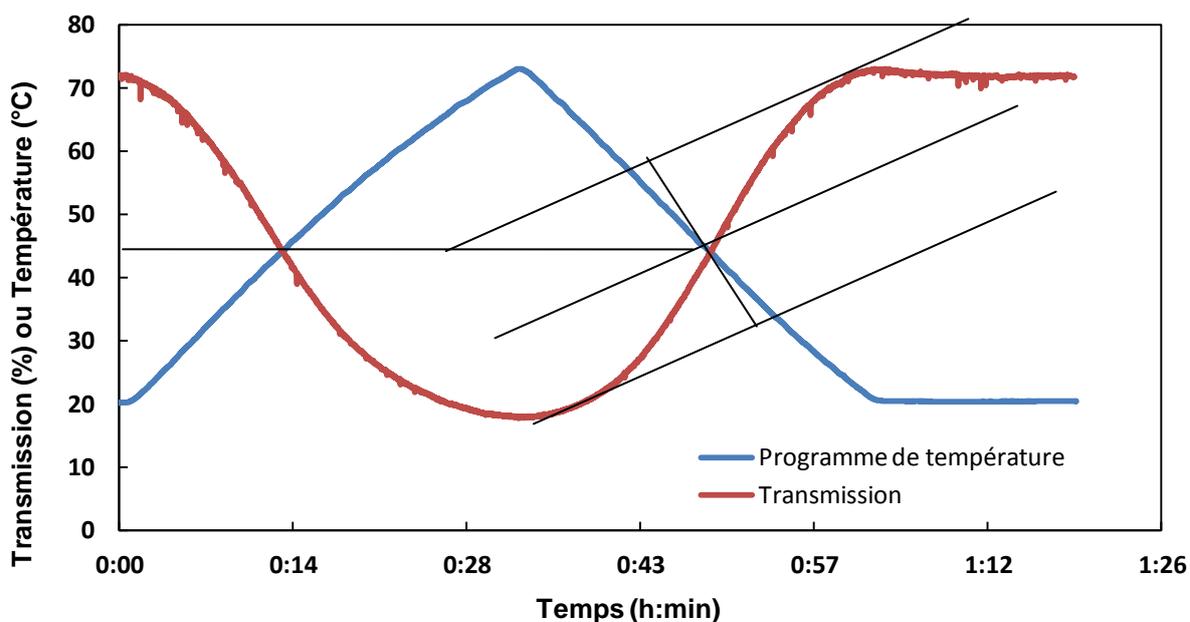


Figure 2-23. Détermination du point de trouble dans la zone de turbidité à 0,8% de $C_{8,2}E_3$ par la méthode des tangentes. Le point de trouble est évalué autour de 44°C.

Solubilité n -octane/ $C_{8:2}E_4$ en fonction de la température

Les mesures sont effectuées dans des tubes en verre de diamètre 5mm et longs de 10cm permettant de bien voir l'interface entre l'huile et le surfactif. Des échantillons à différentes concentrations entre 15 et 70% m/m de $C_{8:2}E_4$ et C_8E_4 sont placés dans un ministat thermostaté à $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Un balayage rapide de la température permet d'évaluer la zone d'immiscibilité qui est ensuite affinée par deux mesures précises ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) lors du chauffage ainsi qu'au refroidissement. Pour des concentrations inférieures à 15% et supérieures à 70%, la quantité de surfactif et d'octane est dosée dans chaque phase par GC en utilisant le phtalate de dibutyle comme étalon interne. Pour cela, un tube à 50% massique de $C_{8:2}E_4$ et d'octane est stabilisé à une température donnée. Les phases sont ensuite prélevées, pesées et diluées dans une quantité connue de méthanol contenant l'étalon interne. L'injection en GC Varian 430 (cf. IV.1. quantification GC) avec un programme [100°C (2min) puis 250°C (10°C/min)], permet de remonter à la proportion en amphiphile ($T_r = 20,0\text{min}$), en phtalate de dibutyle ($T_r = 14,6\text{min}$) et en octane ($T_r = 2,6\text{min}$). Trois mesures pour chacune des températures : 0°C, 20°C, 32°C et 44°C sont effectuées puis moyennées. Dans le cas de C_8E_4 , le mélange n -octane/amphiphile (1/1 m/m) conduit à une solution homogène même à -20°C.

Mesure de la MAC par tensiométrie

Les mesures de tension de surface ont été effectuées sur un appareil Krüss K100 équipé d'un système « Dosino » de dilution automatique. La méthode de la lame de Wilhelmy a été utilisée avec une précision de l'ordre de $\pm 0,05\text{mN/m}$. La force exercée par la solution sur la lame entraîne une variation de la masse mesurée par la microbalance, permettant de remonter à la valeur de tension de surface (Figure 2–24). Un logiciel d'acquisition permet d'effectuer les mesures jusqu'à la stabilisation des valeurs avec une déviation des 10 dernières tensions de surface inférieure à 0,1mN/m. Les mesures sont effectuées à 25°C pour les dérivés du tétra-éthylène glycol et à 20°C pour ceux du tri-éthylène glycol.

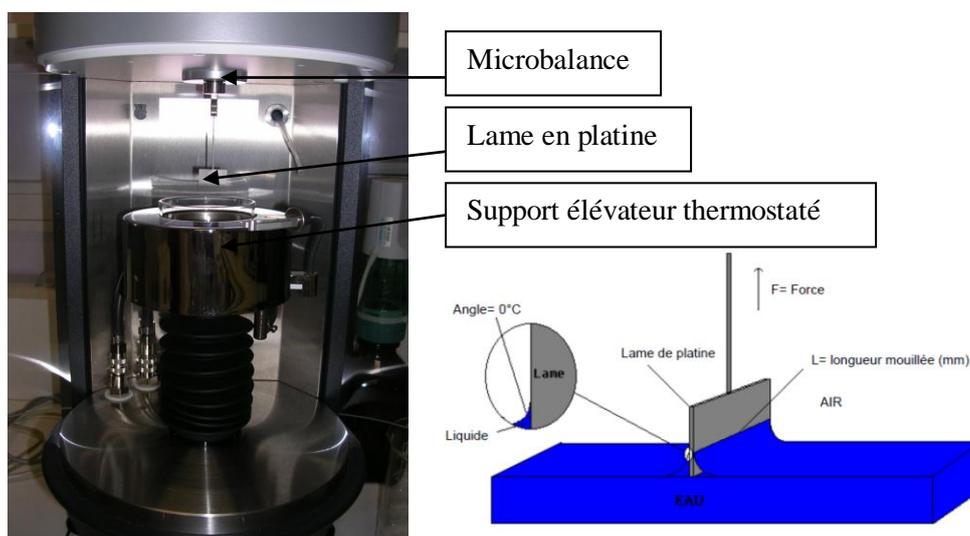


Figure 2–24. Mesure de la tension à l'aide de la lame de Wilhelmy

Du fait de la large gamme de concentration étudiée (de 0,01mg/L à plus de 1000mg/L), le système de dilution automatique conduit à une forte déviation de la tension de surface à basse concentration. Par conséquent, les solutions sont préparées manuellement et chaque point correspond à une moyenne de trois mesures stables effectuées sur chaque échantillon (\approx 15min par point). Afin de limiter les contaminations entre chaque dilution, les mesures ont été réalisées par concentration croissante.

IV.6. Analyses en système ternaire

Diagramme de fish

Un ensemble d'échantillons contenant de l'eau, du *n*-octane et l'amphiphile à étudier est préparé dans des tubes en verre de 2mL avec des proportions variables de C_iE_j tout en maintenant la quantité d'eau et d'octane constante (1/1 m/m). Les tubes sont placés dans un cristalliseur rempli d'eau thermostatée par un minostat (\pm 0,1°C). La transition d'un Winsor à un autre de la microémulsion est estimée à \pm 0,2°C nécessitant généralement 2 à 3 heures de stabilisation pour chaque température. Le type de Winsor (I, II, III et IV) peut être observé à l'aide d'un pointeur laser afin de positionner la phase contenant la microémulsion (diffusion du faisceau laser).

Solubilisation de colorant

Des solutions de 5mL d'amphiphile à différentes concentrations contenant un excès de Disperse Red 13 (DR13) ont été préparées. Ces solutions sont mélangées vigoureusement de manière à solubiliser un maximum de colorant. Après 24h à température ambiante, le colorant solide est éliminé à l'aide d'un filtre seringue de 0,45 μ m et les solutions sont dosées en spectroscopie UV-Visible (spectromètre Varian Cary 50) à la longueur d'onde de 503nm. Avant ces mesures, une courbe de calibration est obtenue dans l'éthanol et les échantillons trop concentrés sont dilués dans ce même solvant.

Il est important de noter que les solutions de C_8E_3 ne sont pas homogènes car la température de point de trouble (10°C) est inférieure à la température ambiante. Après filtration, ces solutions sont donc homogénéisées dans l'éthanol. Plusieurs mesures sont effectuées avec cet amphiphile et une forte déviation des résultats est observée au delà de la MAC à cause de ce problème de solubilité du C_8E_3 .

Mesure de tension interfaciale entre l'eau et l'huile d'un système Winsor III

Les mesures de tension interfaciales sont effectuées sur un appareil à goutte tournante Krüss Site100 muni d'un capillaire et d'une caméra permettant l'acquisition de la forme des gouttes d'huile dans l'eau. Un mélange, correspondant à un Winsor III, eau/huile (*n*-octane ou cyclohexane)/ C_iE_j est préparé et stabilisé à la température optimale. Afin de faciliter les prélèvements de phase, l'échantillon est placé dans un tube en verre équipé de deux septums (Figure 2–25). Ce tube est thermostaté à la température optimale dans la cuve d'un minostat servant aussi à réguler la température dans deux seringues de prélèvement : une pour

la phase continue aqueuse (2,5mL) et une pour la phase huileuse (10 μ L). L'appareil à goutte tournante est également maintenu à cette température.

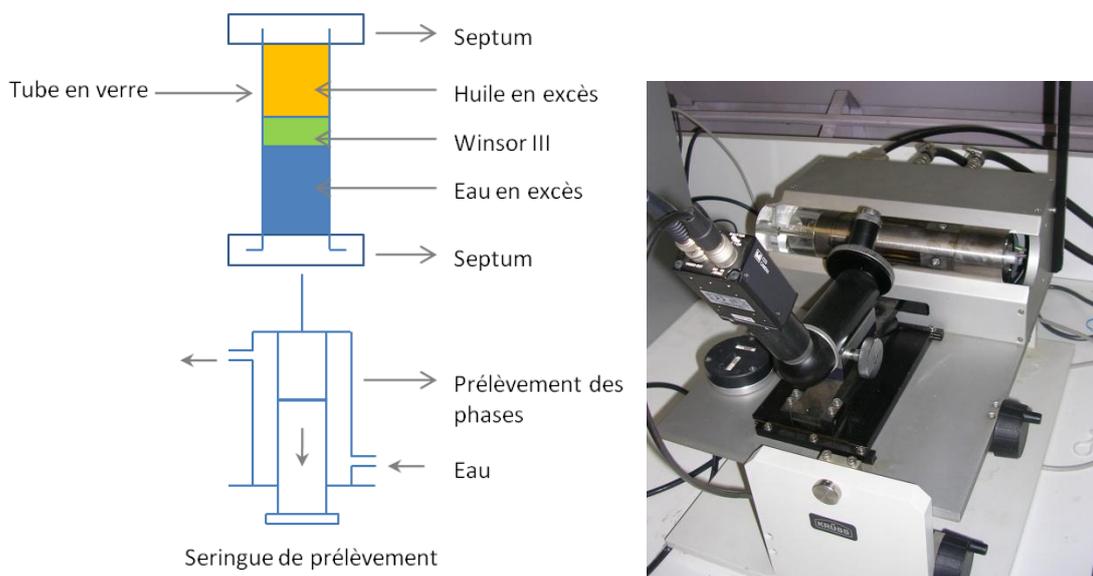


Figure 2–25. Système de prélèvement des phases et tensiomètre à goutte tournante

Après une nuit de stabilisation, la phase aqueuse est prélevée (1,5 mL) et injectée dans le capillaire. Les bulles d'air sont chassées du système sous une forte rotation de 6000-7000tr/min (le capillaire étant incliné, les bulles remontent). Ensuite, 2 μ L de la phase huileuse sont injectés. Une rotation de 1000 à 1500tr/min est suffisante pour faire migrer la goutte d'huile des composés saturés possédant une tension de surface très basse. Les insaturés nécessitent une rotation supérieure autour de 5000tr/min. Une goutte suffisamment déformée (minimum : $L=4 \times l$) est obtenue permettant la mesure (Figure 2–26).

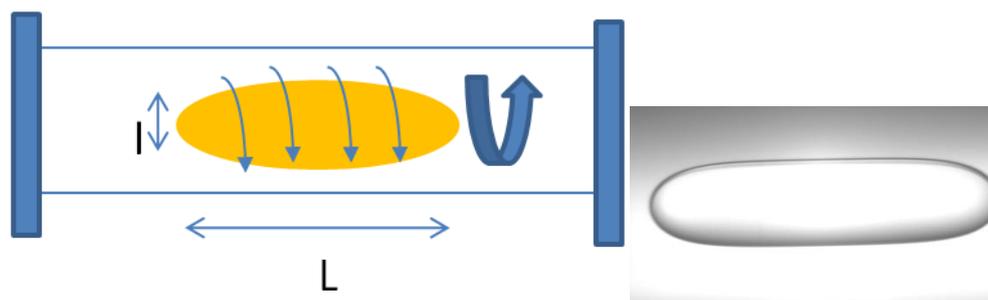


Figure 2–26. Schéma et photo de la goutte d'huile en rotation dans la phase aqueuse.

Pour chaque substrat, les résultats de tension de surface sur 20 gouttes différentes sont moyennés.

Mesure de la taille des objets en microémulsion par « Dynamic Light Scattering » (DLS)

La mesure des diamètres hydrodynamiques des agrégats en solution est effectuée sur un « Malvern Zetasizer NanoZ » équipé d'un laser He-Ne (4mW) émettant à 633nm avec un angle de détection de 173°. Cet appareil mesure la diffusion des structures en solution et remonte à leur diamètre hydrodynamique et

leur dispersité en taille en supposant les objets sphériques. Une cellule artisanale a été fabriquée pour effectuer les mesures dans les phases microémulsions totalement équilibrées à une température donnée. Ces cellules sont faites d'un tube en verre de diamètre 5mm dans lequel les composés (eau/huile/amphiphile) sont directement pesés. Le tube est scellé à la flamme et est mélangé puis mis à équilibrer dans un bain thermostaté au système Winsor voulu. Une fois l'échantillon complètement stable, le tube est placé dans une ampoule GC de 2mL pour maintenir une bonne position au centre du Zetasizer préalablement stabilisé à la même température. Des premiers essais avec les solvants purs et les échantillons standards de polystyrène ont confirmé la validité des résultats en suivant ce procédé.

Chapitre 3. Télomérisation de l'isosorbide

L'isosorbide est un diol asymétrique issu de la double déshydratation du sorbitol contenant une liaison hydrogène intramoléculaire (Figure 3–1).

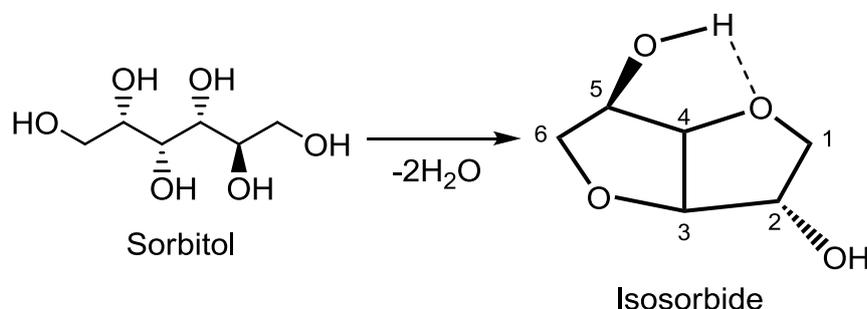


Figure 3–1. Formation de l'isosorbide par double déshydratation du sorbitol

Valorisé dans le programme Biohub, porté par la Société Roquette, l'isosorbide est transformé en divers dérivés utilisés en tant que solvants, plastifiants ou monomères dans les polymères. Il a également été étudié en tant que synthon vert pour la synthèse de nouveaux amphiphiles. Ainsi, les éthers courts en C_5/C_6 présentent des propriétés analogues au C_iE_j courts permettant d'envisager leur remplacement. L'isosorbide possède une hydrophilie comparable à un ou deux motifs éthylène glycol en fonction de la position d'alkylation [2] : en position 2, l'hydroxyle 5 est laissé libre mais il est encombré et pris dans une liaison hydrogène intramoléculaire tandis qu'une substitution en position 5 laisse le OH-2 disponible pour des liaisons hydrogènes intermoléculaires sans blocage stérique. Les dérivés à chaîne plus longue en C_{12} par exemple, ne sont pas solubles dans l'eau. Cependant, leur sulfonation conduit à des composés ayant un pouvoir moussant comparable voire supérieur au SDS [134].

Les éthers d'isosorbide possèdent un fort potentiel qui est cependant limité par leur voie de synthèse *via* la réaction de Williamson peu propice à un développement industriel compte tenu de son facteur d'impact environnemental. L'utilisation de la télomérisation du butadiène permettrait d'accéder à de nouveaux amphiphiles insaturés comme dans le cas des C_iE_j précédemment étudiés avec un impact environnemental plus faible.

Toutefois, l'isosorbide étant dissymétrique, deux isomères amphiphiles peuvent être obtenus en plus du ditélomère (Figure 3–2).

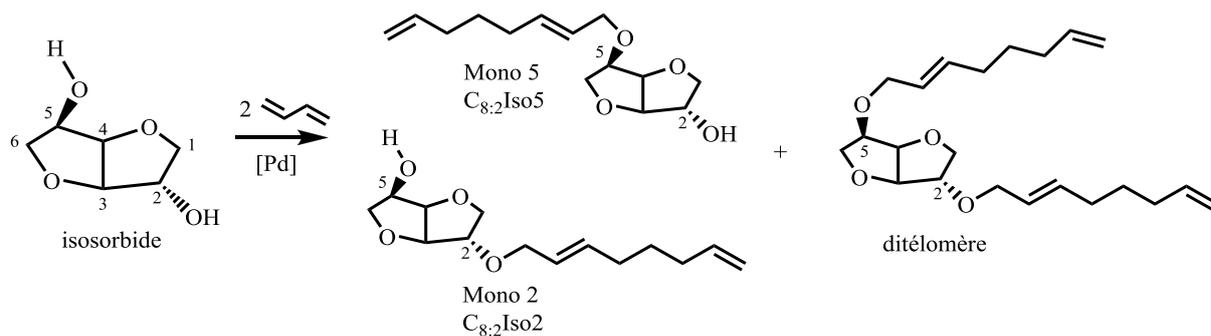


Figure 3–2. La télomérisation de l'isosorbide conduit à la formation de 2 isomères mono-alkylés linéaires et un ditélomère linéaire. D'autres isomères sont possibles avec des chaînes ramifiées.

Dans ce chapitre nous présenterons la télomérisation du butadiène avec l'isosorbide dans le but de synthétiser sélectivement les mono-octadiényl éthers en position 2 ou 5 que nous appellerons « Mono 2 ou $C_{8:2}Iso2$ » et « Mono 5 ou $C_{8:2}Iso5$ » respectivement.

Les systèmes catalytiques phosphines/ $Pd(OAc)_2$ ont été étudiés en milieux aqueux et en milieux organiques. Les paramètres tels que la nature de la base, la nature du solvant, la température, la nature du ligand ou encore la cinétique de la réaction seront abordés et discutés dans ce chapitre.

I. Télomérisation de l'isosorbide

Tout comme dans le cas des C_iE_j , la réaction de télomérisation est effectuée dans un autoclave avec un milieu riche en isosorbide et un système catalytique $Pd(OAc)_2/TPPTS$ particulièrement bien adapté à la catalyse dans des milieux polaires et aqueux. Ce système biphasique permet d'envisager l'extraction des produits mono-alkylés au cours du temps et d'optimiser leur synthèse. Malgré la plus faible réactivité des alcools secondaires de l'isosorbide, un faible taux de catalyseur (0.2% molaire par rapport au substrat) est suffisant pour obtenir des conversions quantitatives. Les premières manipulations ont permis de déterminer la température et la vitesse d'agitation optimales pour que la réaction ne soit pas limitée par la réduction du catalyseur (80°C), ni par le transfert de matière. Le milieu étant très souvent biphasique, le mélange est agité vigoureusement. En fin de manipulation, la solution est homogénéisée par ajout de méthanol et analysée par chromatographie en phase gaz.

De manière générale une faible quantité de produits ramifiés est observée (<10%). Pour plus de simplicité les résultats indiqués correspondent à une quantité totale de télomères (ramifiés + linéaires).

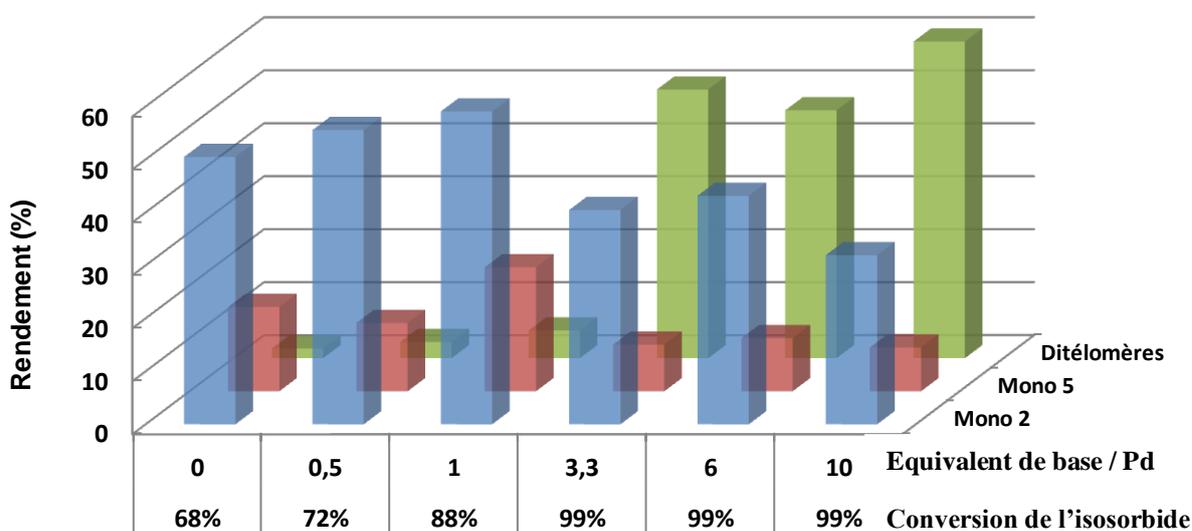
I.1. Télomérisation en milieu aqueux

La télomérisation est tout d'abord conduite dans l'eau car ce solvant solubilise très bien le catalyseur $TPPTS/Pd(OAc)_2$ et l'isosorbide. Le milieu reste cependant très enrichi en substrat qui représente 88% en

masse de la phase polaire en début de réaction. L'eau a également l'intérêt d'abaisser la viscosité du milieu réactionnel.

I.1.1. Influence de la nature et de la quantité de base

Comme cela a été mentionné dans la partie bibliographique, l'ajout de base a un effet positif sur l'activité de la réaction en agissant comme promoteur de la réduction du métal et/ou comme activateur du substrat. L'utilisation de bases en quantités variables, notamment de soude, a donc logiquement fait l'objet d'une première étude (Figure 3-3).



Conditions : Isosorbide = 25 mmol (3,65g) ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 5$; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ;
 Veau = 0,5mL ; Base = NaOH ; T = 80°C ; t = 2h.

Figure 3-3. Influence de la quantité de NaOH sur la télomérisation de l'isosorbide

Comme attendu, l'augmentation de la quantité de base améliore la conversion en isosorbide. A partir de 3,3 équivalents (*vs* Pd) la conversion est totale et la proportion de ditélomères augmente considérablement. Par conséquent, la réaction consomme successivement l'isosorbide puis les monotélomères traduisant un comportement caractéristique d'une catalyse en milieu biphasique. En effet, en milieu homogène, la formation des ditélomères serait consécutive à la première alkylation conduisant à un rapport mono(5+2)/di plus faible.

Une modification du milieu en cours de réaction est attendue car la quantité d'eau est très faible comparée à l'isosorbide. Ainsi en début de réaction, le milieu est biphasique avec une phase isosorbide riche et le

butadiène liquide. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la phase polaire diminue jusqu'à se solubiliser dans un mélange de télomères d'isosorbide. En fin de manipulation, une seule phase est obtenue avec quelques gouttes de phase aqueuse. La majeure partie des 0,5 mL d'eau est donc solubilisée dans la phase organique, le catalyseur aussi. La réaction peut donc continuer dans la phase organique à partir des monotélomères pour former les ditélomères.

Dans ces conditions, une sélectivité différente entre les deux isomères de monotélomères est observée. Une forte proportion de Mono 2 est obtenue ce qui est en accord avec les résultats de Loupy et al. [135] qui ont étudié la synthèse des éthers d'isosorbide par la réaction de Williamson en milieux aqueux et organiques.

Ainsi, dans l'eau, la disparition de la liaison hydrogène intramoléculaire conduit à des groupements hydroxyles proches en termes d'acidité et la sélectivité est uniquement guidée par l'encombrement stérique. Par conséquent, l'alcool en position 2 est plus accessible que celui en position 5 orientant la réaction vers la formation des C_{8,2}Iso2. Par extension, on peut supposer une plus forte conversion des C_{8,2}Iso5 vers les ditélomères. (Figure 3–4)

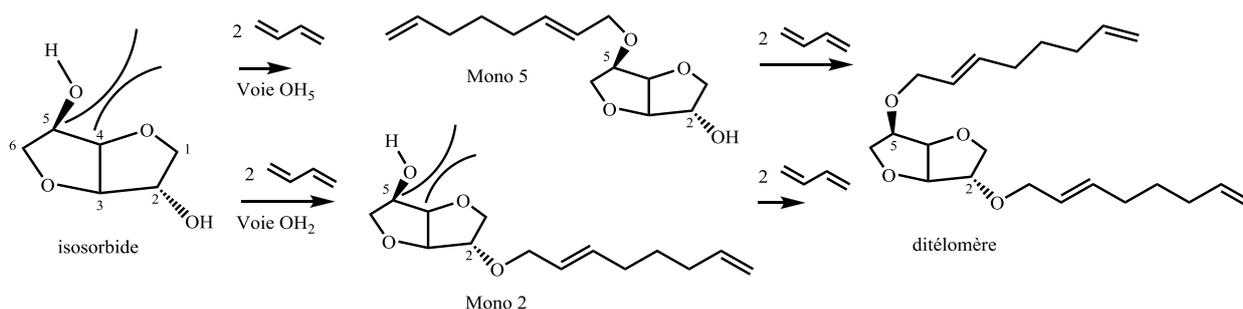


Figure 3–4. Réactivité en milieu aqueux, l'hydroxyle en position 2 est stériquement favorisé.

Nature de la base

L'influence de la nature de la base inorganique a été étudiée dans ce milieu aqueux enrichi en isosorbide (3,65g isosorbide/0,5mL d'eau) (Tableau 3–1).

Entrée	Nature de la Base	Conv. isosorbide (%)	Sélectivité (%)			Rapport (mol)	
			Mono 2	Mono 5	Ditélomères	Mono 5/2	Mono/Di
1	LiOH	99	35	10	56	0,3	0,8
2	NaOH	99	32	8	60	0,3	0,7
3	KOH	93	54	27	19	0,5	4,3
4	CsOH	99	46	23	31	0,5	2,2

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 5$; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ; Base = 2 mol% ;
Veau = 0,5mL ; T = 80°C ; t=2h.

Tableau 3–1. Influence du contre-cation de la base sur la télomérisation de l'isosorbide

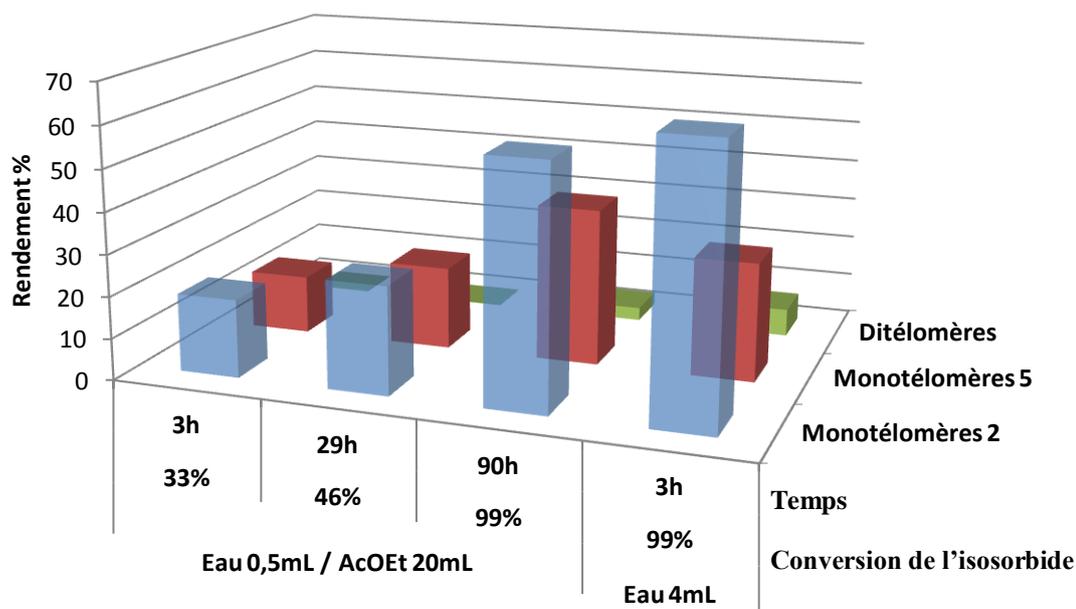
En fonction de la base utilisée, une différence dans le rapport mono/di est observée. Les entrées 1 et 2 présentent un rapport autour de 0,7 indiquant une forte conversion des monotélomères en ditélomères avec NaOH tandis que l'hydroxyde de potassium et de césium, des bases plus molles au sens de Pearson, conduisent à des systèmes catalytiques moins réactifs donnant lieu à une proportion plus élevée de monosubstitution.

La nature du contre-cation de la base a une très faible influence sur le rapport mono 5/2, ce qui peut s'expliquer par la forte dissociation des cations dans l'eau ($\epsilon_{\text{eau}}/\epsilon_0=87$), tout comme dans notre milieu enrichi en isosorbide, limitant leur influence.

I.1.2. Télomérisation en milieu biphasique

Présence d'un co-solvant

En vue d'étudier l'extraction des télomères, la quantité d'eau peut être augmentée pour diminuer la partition du catalyseur dans la phase organique. L'ajout d'un co-solvant permet de renforcer le milieu biphasique en conservant une phase aqueuse et une phase organique consécutives en cours de réaction. L'acétate d'éthyle qui est bon solvant utilisé dans l'extraction des télomères a donc été choisi comme co-solvant organique (Figure 3–5 et Tableau 3–2).



Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 5$; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ; NaOH = 2 mol% ;
 $T = 80^{\circ}\text{C}$.

Figure 3–5. Télomérisation en milieu biphasique de l'isosorbide

Entrée	Solvant (mL)	Temps (h)	Conv. isosorbide (%)	Sélectivité %			Rapport (mol)	
				Mono 2	Mono 5	Ditélomères	Mono 5/2	Mono/Di
5	Eau (0,5) + AcOEt (20)	3	33	57	43	0,5	0,7	200
6		29	46	56	43	0,3	0,8	330
7		90	99	58	38	3,2	0,7	30
8	Eau (4)	3	99	65	28	6,6	0,4	14
9	Eau (1,5) + AcOEt (20)	29	23	61	39	0,1	0,6	870
10	Eau (4) + AcOEt (20)	29	3	n.d*	n.d*	n.d*		

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 5$; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ; NaOH = 2 mol% ;
 $T = 80^{\circ}\text{C}$. *n.d = Non déterminé

Tableau 3–2. Variation de la quantité des phases organique et aqueuse dans un système biphasique.

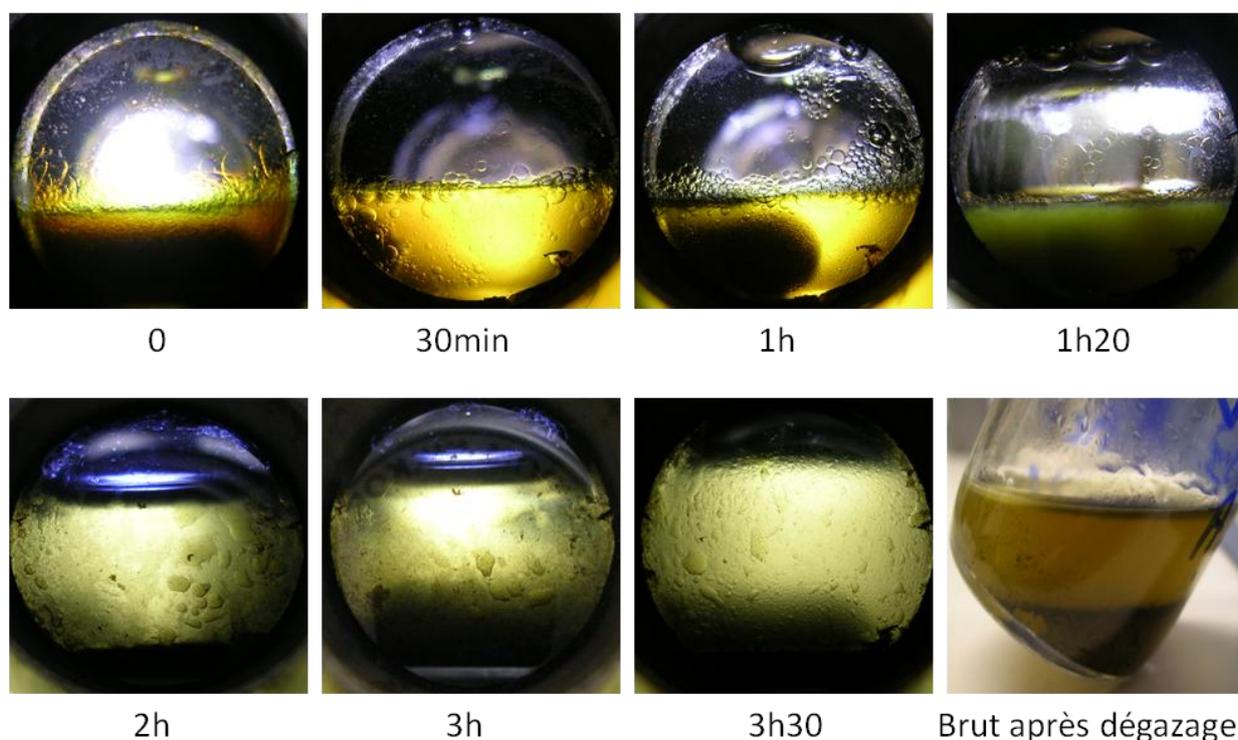
L'utilisation de 20mL d'acétate d'éthyle comme co-solvant dilue la quantité de butadiène, ce qui ralentit considérablement la réaction (entrées 5, 6 et 7) au profit d'un rapport de monotélomères/ditélomères élevé. L'augmentation de la quantité d'eau dans ces conditions conduit à un système encore moins réactif

(entrée 9) jusqu'à une quasi-inactivité de la catalyse en utilisant 4mL d'eau et 20mL d'acétate d'éthyle (entrée 10). Ces résultats traduisent une forte limitation du transfert de matière comme cela a pu être observée dans la télomérisation du saccharose [63] et de l'arabinose [90] avec ce co-solvant.

L'ajout d'un solvant organique n'est pas forcément nécessaire pour obtenir un bon rendement en monotélomères. Avec 4mL d'eau, sans acétate d'éthyle (entrée 8), la proportion de ditélomères reste faible (6,6%) avec une forte sélectivité vers les monotélomères. Dans ce cas, le butadiène concentré joue le rôle de solvant d'extraction et peut accéder facilement aux réactifs dans la phase polaire, ne limitant pas la réactivité.

Observation du milieu dans l'autoclave

Afin de mettre en évidence le caractère biphasique de cette catalyse, nous avons effectué la réaction dans un autoclave muni de fenêtres en quartz permettant de visualiser le milieu réactionnel (Figure 3–6).



Conditions : $Isosorbide = 25 \text{ mmol}$; $\frac{Butadiène}{Isosorbide} = 10$; $\frac{TPPTS}{Pd} = 4$; $Pd = 0,2 \text{ mol\%}$; $NaOH = 2 \text{ mol\%}$;
Veau = 4mL ; T = 50°C. Conversion à $t_{4h} = 100\%$: 62% mono 2, 28% mono 5, 10% ditélomères

Figure 3–6. Photos prises durant la télomérisation de l'isosorbide en milieu biphasique eau/butadiène

Description des photos :

- **t = 0 à t = 1h**, le milieu réactionnel est bien biphasique avec une phase aqueuse, contenant l'isosorbide, de couleur jaune caractéristique de la présence de palladium en solution. La phase supérieure incolore est constituée de butadiène liquide. La présence d'une phase liquide de butadiène est confirmée par une valeur de pression dans l'autoclave correspondant à la pression de vapeur saturante du butadiène égale à 11 bars à 80°C.
- **t = 1h20**, le milieu reste biphasique et on observe une diminution du volume de la phase organique indiquant la consommation de butadiène et aussi une diminution de la phase aqueuse mettant ainsi en évidence l'extraction des produits au cours du temps. La solution se trouble et le palladium commence à précipiter après 1h30 sous forme de Pd⁰.
- **Après t = 2h**, le milieu est majoritairement organique (télomères + butadiène), la phase aqueuse est dispersée sous forme de gouttelettes grossières. Après arrêt de la manipulation et le dégazage, on obtient un brut biphasique avec la présence de « palladium black » précipité.

1.1.3. Etude cinétique à pression atmosphérique de butadiène

Pour déterminer l'évolution de rapport mono2/mono5 et mono/di, une étude cinétique a été réalisée dans les conditions de l'entrée 2 du Tableau 3-1 (NaOH = 2 mol%, eau = 0,5mL) mais sous pression de butadiène légèrement supérieure à la pression atmosphérique car il est difficile d'effectuer des prélèvements homogènes dans un système sous pression contenant un mélange biphasique.

Un montage en verre relié à la bouteille de butadiène par un manomètre (Figure 3-7) a été utilisé. Le fait de travailler sous faible pression de butadiène gazeux limite la vitesse de la réaction permettant d'observer finement l'évolution des différents composés en GC par des prélèvements d'échantillons homogènes via le septum (Figure 3-8).

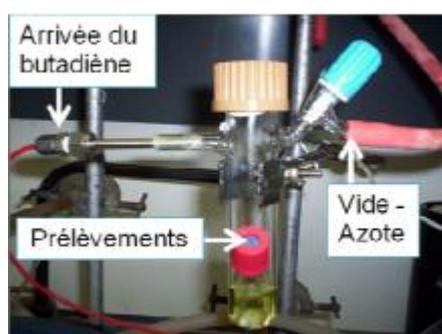
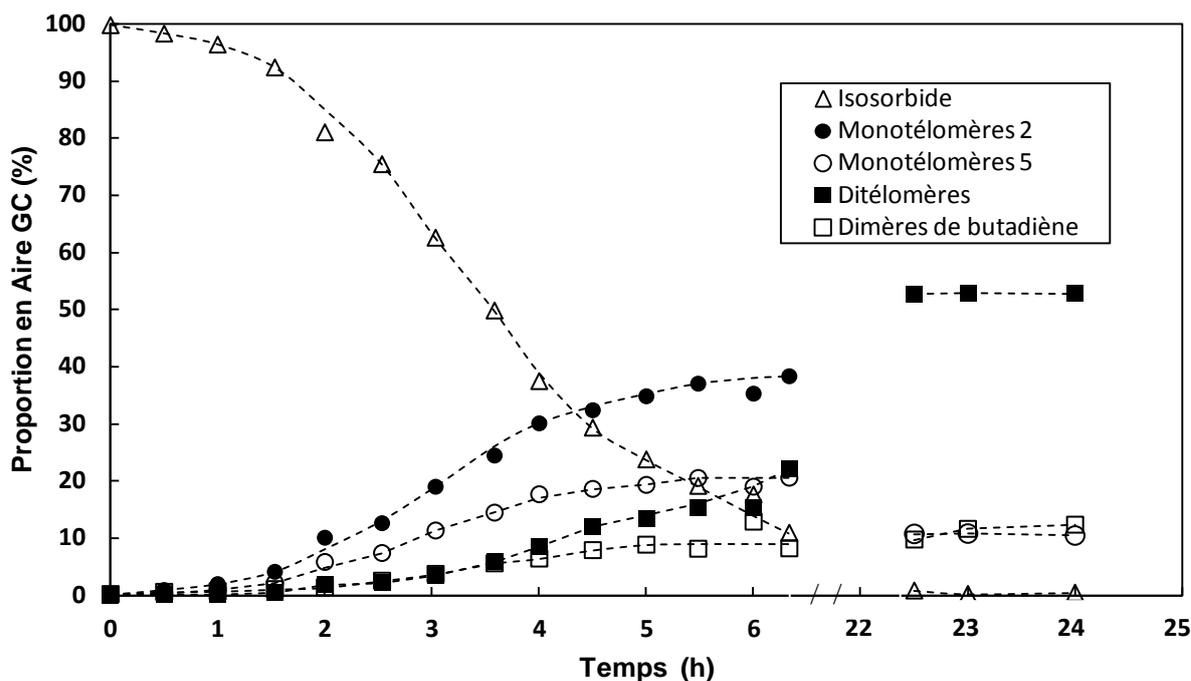


Figure 3-7. Montage en verre utilisé pour le suivi cinétique de la téromérisation sous atmosphère de butadiène



Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; P(Butadiène) = 1,3 bars ; $\frac{TPPTS}{Pd} = 4$; Pd = 0,2mol% ;
 Veau = 0,5mL ; NaOH = 2mol% ; T = 80°C ; t = 2h.

Figure 3–8. Etude cinétique de la télomérisation de l'isosorbide

Au début de la réaction le système est parfaitement homogène et aucune modification du milieu réactionnel n'est observée durant la première heure. Cette période d'induction est observée dans le cas du glycérol [80] en milieu aqueux avec ce montage et a également été observée dans la télomérisation du xylose en batch sous pression [90]. Dans notre cas, la faible solubilisation du butadiène dans le milieu polaire expliquerait la faible réactivité observée au départ. Lors de l'apparition des produits, le milieu devient plus organique augmentant la quantité de butadiène dissous et la réactivité.

Par suite, la quantité d'isosorbide chute progressivement avec une production simultanée de monotélomères et de ditélomères car le milieu reste homogène et il n'y a pas d'effet d'extraction par une phase organique.

Après 6 heures de réaction, on atteint 90% de conversion de l'isosorbide et l'apparition d'un précipité de « palladium black » est observée. Le catalyseur n'est plus assez stabilisé par la TPPTS qui s'oxyde au cours du temps.

La nature du milieu réactionnel semble influencer le rapport mono5/2 (Figure 3–9). En effet, durant la première heure, une augmentation de ce dernier de 0,2 à 0,6 est observée. Il reste ensuite constant jusqu'à la fin de la réaction. Cette variation de sélectivité correspondrait à un changement de polarité du milieu qui deviendrait « plus organique », malgré une quantité de télomère encore très faible durant la première heure (< 4%).

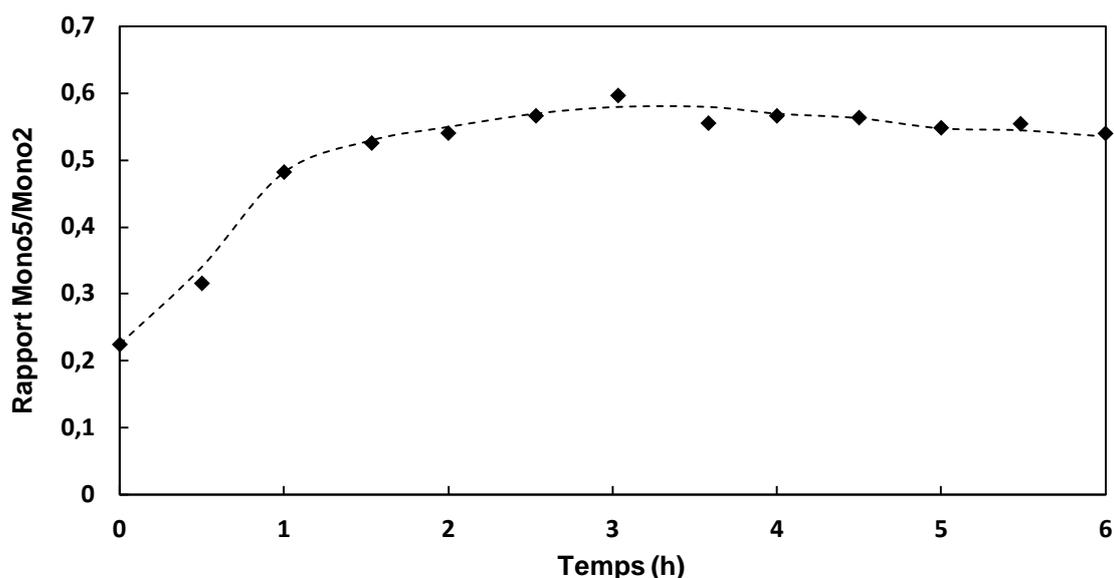


Figure 3–9. Evolution du rapport mono5/mono2

Le changement du milieu serait plutôt dû à un phénomène d'évaporation de l'eau dans le montage. Ainsi à 80°C, l'évaporation est rapide et contribue à la condensation de l'eau sur les parois froides du montage diminuant sa quantité dans le milieu réactionnel. Au-delà d'une heure, le rapport mono5/2 est constant et résulte de la formation des monotélomères et de leur consommation pour donner les ditélomères.

Effet de la température

Comme pour toute réaction chimique, la température joue un rôle important sur les rendements et les sélectivités en télomérisation. Outre le fait de favoriser la formation de dimères du butadiène à haute température (> 80°C), elle influe aussi sur la vitesse de la réaction à partir du moment où celle-ci s'effectue sans limitation de transfert de matière entre les phases riches en isosorbide et de butadiène (Tableau 3–3).

Entrée	Température	Conv.	Sélectivité (%)			Rapport (mol)	
		isosorbide (%)	mono 2	mono 5	ditélomères	mono 5/2	mono/di
11	80°C	99	51	37	12,0	0,7	7
12	65°C	24	66	32	2,4	0,5	41
13	50°C	5	75	25	0,0	0,3	nd

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 5$; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ; NaOH = 2 mol% ;
 Veau = 0,5mL ; t = 35min

Tableau 3–3. Effet de la température sur l'activation de la télomérisation de l'isosorbide

Comme attendu, la conversion diminue avec la température ce qui indique que la réaction n'est pas limitée par le transfert de matière. Pour une augmentation de 15°C (entrée 12 et 11), la vitesse de réaction

est multipliée par 4. Ensuite, en dessous de 50°C (entrée 13), la réaction est très lente bien que le catalyseur soit rapidement réduit même à faible température [61].

Il est à noter que le rapport mono5/2 augmente avec la température. Le milieu deviendrait de plus en plus organique grâce à une conversion plus poussée et une évaporation des 0,5mL d'eau plus importante à haute température.

I.2. Télomérisation en milieu organique

I.2.1. Influence de la nature du solvant

L'étude cinétique en milieu aqueux a permis de mettre en évidence une modification de la sélectivité entre mono 2 et mono 5 par modification du milieu qui deviendrait de plus en plus « organique » au cours du temps. Cela laisse supposer un rôle important du solvant dans la synthèse d'éther d'isosorbide et une série de solvants organiques a été testée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3–4.

Entrée	Nature	Conv. Isosorbide (%)	Sélectivité (%)			Mono 5/2	Mono/Di
			Mono 2	Mono 5	Ditélomères		
14	DMSO	74	37	45	18	1,2	4,7
15	DMF	56	38	48	14	1,3	6,3
16	Sulfolane	81	32	40	27	1,2	2,7
17	tBuOH	84	32	42	26	1,3	2,8
18	Aucun*	40-80	38	40	22	1,0	3,5

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 2,5$; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ; LiOH = 2 mol ;

Vsolvant = 0,5mL ou aucun ; T = 80°C ; t = 2h ; *Problème de reproductibilité dans l'isosorbide fondu.

Tableau 3–4. Télomérisation de l'isosorbide en milieu organique : influence de la nature du solvant

Afin de limiter la production de ditélomères qui nuirait au rapport mono5/2, la quantité de butadiène a été réduite à 2,5 éq./isosorbide.

De manière générale, l'utilisation d'un solvant organique provoque une inversion de sélectivité qu'il soit organique aprotique polaire (entrées 14 et 16), protique polaire (entrée 17). La réaction peut être menée sans ajout de solvant, dans l'isosorbide fondu (T_f = 64°C) (entrée 18). Cependant, dans ce dernier cas, la réaction est peu reproductible en raison de la forte viscosité et de la plus faible solubilité du système catalytique dans l'isosorbide fondu.

Les réactions menées dans les solvants organiques étudiés, et même sans solvant, conduisent à des sélectivités similaires avec une proportion de ditélomères plus importante à basse conversion en comparaison à un système en milieu aqueux. Le DMF semble être le solvant le moins propice en termes d'activité (entrée 15).

L'ajout de 0,5mL de solvant dans un milieu riche en isosorbide à donc un effet majeur dans la sélectivité mono5/mono2. Loupy et al. [135] ont mis en évidence cette tendance de sélectivité vers le mono 5 en utilisant le DMSO comme solvant. Ils ont proposé un mécanisme basé sur l'influence du solvant (Figure 3-10).

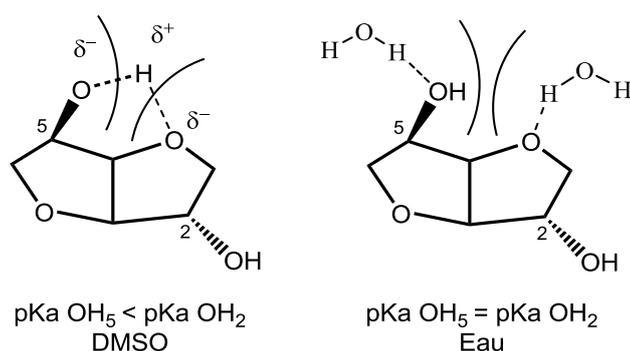


Figure 3-10. Exaltation du pKa en position 5 en milieu organique renforçant la réactivité de cette position, contrairement à l'eau dans laquelle les deux pKa sont similaires conduisant à une sélectivité seulement guidée par l'encombrement stérique.

En milieu organique la liaison hydrogène est conservée ce qui exalte le pKa du proton OH-5, il devient plus acide par rapport au pKa du proton OH-2. Cette différence d'acidité suffit à contre-balancer l'encombrement stérique du OH-5 et ainsi favoriser la formation de ce télomère. En milieu aqueux, la liaison hydrogène intramoléculaire est affaiblie au profit des interactions avec l'eau conduisant à une sélectivité basée uniquement sur l'encombrement stérique.

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons choisi le DMSO comme solvant organique de référence pour la suite de notre étude.

1.2.2. Etude de la télomérisation dans le diméthyl sulfoxyde

Influence de la nature du contre-ion de la base inorganique

La nature de la base inorganique influence la sélectivité en monotélomères. Les réactions de télomérisation menées avec différentes bases confirment cet effet et sont résumées dans le Tableau 3-5.

Nature de la Base	Conv.	Sélectivité (%)			Mono 5/2	Mono/Di
	Isosorbide (%)	Mono 2	Mono 5	Ditélomères		
LiOH	80	27	44	28	1,6	2,5
NaOH	91	40	31	29	0,8	2,4
KOH	96	50	32	18	0,6	4,5
CsOH	70	47	40	14	0,9	6,3

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 2,5$; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ; Base = 2 mol ;
 $V_{\text{DMSO}} = 0,5\text{mL}$; T = 80°C ; t = 2h

Tableau 3–5. Effet du contre-ion de la base dans la télomérisation de l'isosorbide dans le DMSO

La conversion et le rapport mono/di dépend de la base utilisée. La nature du contre-ion associé à l'ion hydroxyle influence le taux de conversion : Na⁺ et Li⁺ permettent d'avoir des conversions élevées en ditélomères comparativement à K⁺ et Cs⁺. En effet, les bases les plus molles (CsOH et KOH) sont moins réactives que les bases dures (NaOH, LiOH) qui possèdent des interactions électrostatiques plus importantes. Notamment dans le cas de LiOH qui est le seul à présenter une sélectivité en faveur du mono 5 (Mono5/2 = 1,6). En effet, de par la forme en « V » de l'isosorbide, des phénomènes de chélation sont possibles avec le lithium favorisant la déprotonation de l'hydroxyle en position 5 [135] (Figure 3–11). En augmentant la taille du cation, la chélation est moins favorable et conduit à une diminution du rapport Mono5/2.

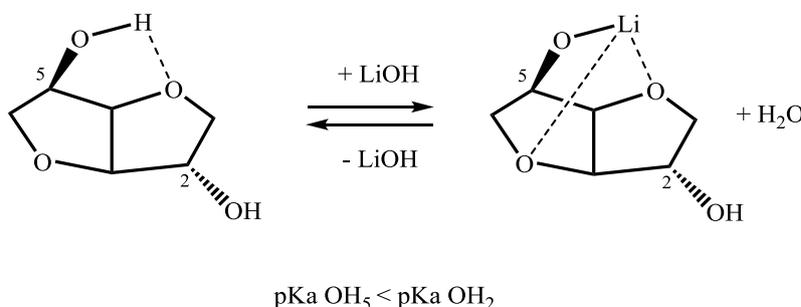


Figure 3–11. Effet de stabilisation de la base conjuguée de l'isosorbide par Li⁺ [135]

Dans la réaction de Williamson classique, la quantité de base utilisée est stœchiométrique. Dans notre cas, une quantité catalytique de base (10éq/Pd) permet d'obtenir une différence significative sur la sélectivité. Néanmoins, l'augmentation à 1eq/isosorbide pose problème car la limite de solubilité est atteinte et on constate une déstabilisation le système Pd/TPPTS dans ces conditions (0.5ml DMSO/3.6g isosorbide).

Variation du volume de DMSO

Tout comme dans la télomérisation en milieu aqueux, la variation de la quantité de solvant influe sur la conversion et la sélectivité. Pour le DMSO, les résultats sont repris dans le Tableau 3–6.

Entrée	Volume de DMSO en mL	Conv. isosorbide (%)	Sélectivité en (%)			Mono 5/2	Mono/Di
			Mono 2	Mono 5	Ditélomères		
19	0,0	66	74	20	6	0,3	16
20	0,5	99	22	33	45	1,5	1,2
21	2,0	80	19	55	25	2,8	3,0
22	4,0	69	19	63	18	3,2	4,5

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 2,5$; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ; LiOH = 2 mol% ;
 $T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 2\text{h}$

Tableau 3–6. Variation du volume de DMSO

Une conversion complète de l'isosorbide est obtenue pour une quantité de 0,5 mL de solvant (entrée 20) avec une quantité de ditélomères de près de 45%.

L'augmentation du volume du solvant (entrées 21 et 22) améliore considérablement le rendement en mono 5 jusque 42% pour 4mL de DMSO tout en conservant une conversion correcte de 69% et limitant les ditélomères à 18%. Ainsi, l'augmentation du volume de DMSO permet de diluer le butadiène dans le milieu organique ce qui favorise la formation de monotélomères.

Autoclave à fenêtre et étude cinétique dans le DMSO

L'étude en autoclave à fenêtres met en évidence un milieu rapidement monophasique (Figure 3–12), ce qui induit une forte concentration en butadiène dans le milieu. Ceci a pour conséquence d'augmenter la production de ditélomères qui ont pu être observés grâce à une étude cinétique en utilisant le montage à faible pression de butadiène (Figure 3–13).

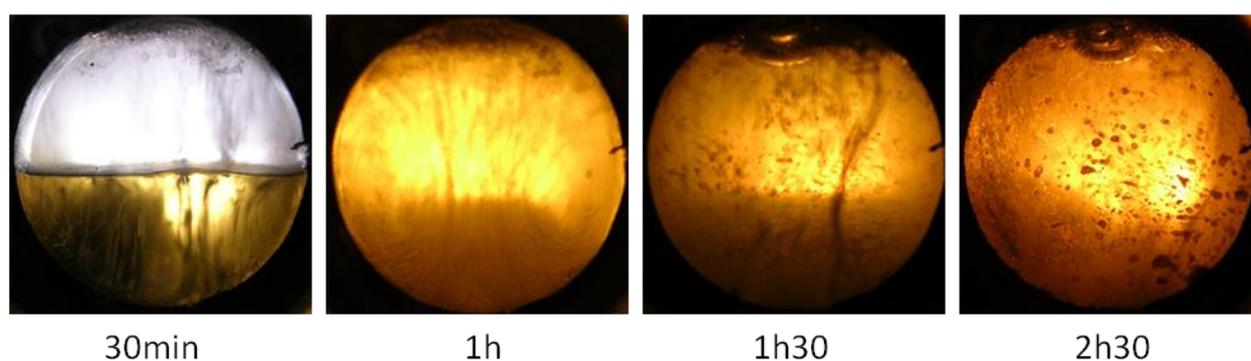
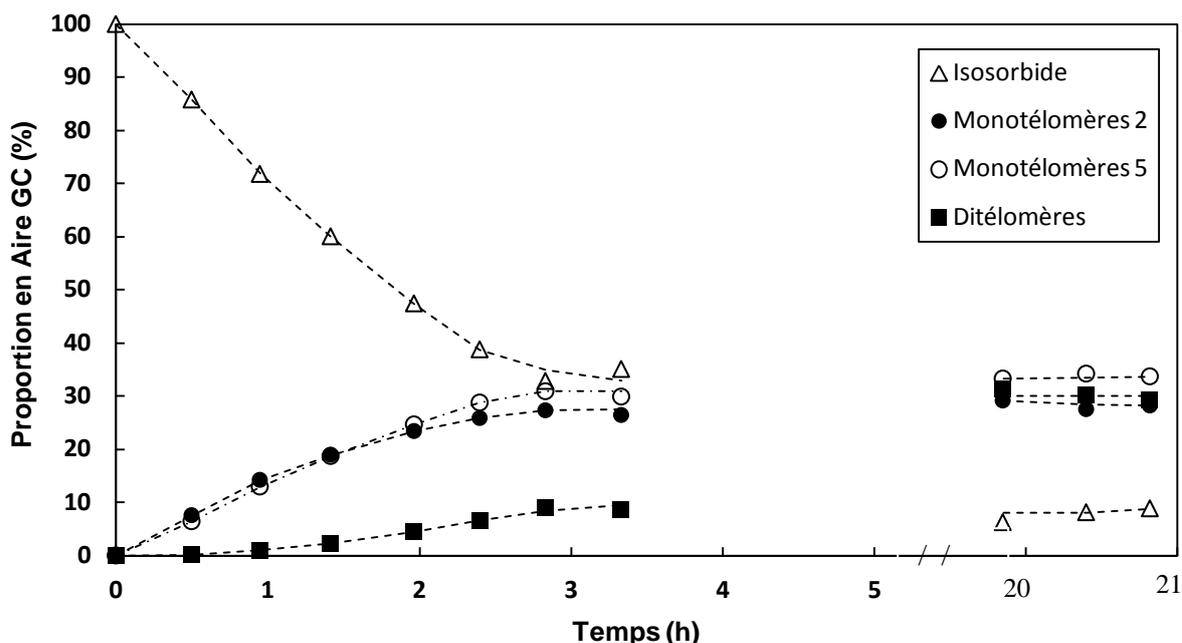


Figure 3–12. Télomérisation dans le DMSO, le milieu devient rapidement monophasique



Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $P(\text{Butadiène}) = 1,3 \text{ bars}$; $\frac{TPPTS}{Pd} = 4$; $Pd = 0,2 \text{ mol}\%$;
 $V_{DMSO} = 0,5 \text{ mL}$; $LiOH = 2 \text{ mol}\%$; $T = 80^\circ C$.

Figure 3–13. Cinétique de télomérisation en milieu organique : disparition de la période d'induction

Le temps d'induction, s'il existe, est très court en utilisant le DMSO, la réduction du catalyseur est donc très rapide et ce dernier est directement actif lors de l'introduction du butadiène contrairement à la cinétique de télomérisation dans l'eau. La concentration de butadiène dans une phase organique isosorbide/DMSO est supérieure à la quantité de butadiène présente dans un mélange isosorbide/eau. Benvenuti et al. [75] ont mis en évidence une activité supérieure du catalyseur après maturation dans du butadiène pur et l'ont attribué à une formation rapide du catalyseur sous forme Pd^0 , contrairement à la maturation dans le méthanol qui a un effet inhibiteur sur l'activité du catalyseur. Ainsi, cette concentration de butadiène plus élevée faciliterait le démarrage de la réaction en limitant la période d'induction.

Le rapport mono5/2 ne semble pas évoluer avec le temps, les modifications du milieu réactionnel sont donc mineures, tout comme l'évaporation du DMSO à $80^\circ C$. Un rapport de mono5/2 égal à ≈ 1 est obtenu et conservé même après un temps de réaction très long.

1.2.3. Optimisation de la synthèse des monotélomères par plan d'expériences

De nombreux paramètres influencent la conversion et la sélectivité. L'utilisation d'un plan d'expériences permet d'optimiser rapidement un système à plusieurs variables tout en réduisant le nombre de manipulations. Un plan factoriel 2^{k-r} est utilisé avec k le nombre de variables et r le nombre de

combinaisons entre les paramètres aussi appelées « alias ». Le but est d'affiner les conditions expérimentales afin de produire des mono 2 ou 5.

Cinq paramètres importants de la catalyse sont sélectionnés et un domaine de variation à deux niveaux (-1 et +1), le plus adéquat possible, leur est attribué (Tableau 3–7).

	Facteurs	Niveau -1	Niveau +1
X₁	Butadiène/Isosorbide*	2,5	5
X₂	Isosorbide/Pd*	500	1000
X₃	Nature du solvant	DMSO	H ₂ O
X₄	Volume du solvant	0,5 mL	4 mL
X₅	LiOH/Pd*	0	2

Tableau 3–7. Liste des paramètres sélectionnés pour le plan d'expériences et leur variation sur deux niveaux. *Rapport molaire

La résolution d'un système d'équation à 5 inconnues nécessite d'effectuer 32 expériences (2^5). Cependant en liant les facteurs entre eux, les variables peuvent être virtuellement réduites. Ainsi, en combinant un paramètre peu influent avec deux autres plus importants, le nombre de manipulation est réduit à 8 ($2^{(5-2)}$) sans perte d'information majeure sur leur interaction.

Le facteur mineur semble être le rapport isosorbide/palladium car le temps de réaction est suffisamment long pour atteindre la conversion maximale. Ce facteur X₂ sera associé arbitrairement à la nature du solvant (X₃) et au volume du solvant (X₄), tous deux *a priori* très influents. Les 8 manipulations ont été effectuées selon la matrice d'un plan factoriel classique 2^3 et les résultats sont représentés dans le Tableau 3–8.

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Sélectivité (%)			Conv.
<i>Butadiène</i> <i>Isosorbide</i>	<i>Isosorbide</i> <i>Palladium</i>	Solvant	Volume de solvant (mL)	<i>LiOH</i> <i>Palladium</i>	Mono 2	Mono 5	Di	Isosorbide (%)
2.5	500	DMSO	4,0	2	21	58	7,5	31%
5.0	500	DMSO	0,5	0	41	44	6,7	47%
2.5	1000	DMSO	4,0	0	29	53	4,0	15%
5.0	1000	DMSO	0,5	2	38	48	8,2	64%
2.5	500	H2O	0,5	2	48	30	8,9	89%
5.0	500	H2O	4,0	0	62	26	0,1	47%
2.5	1000	H2O	0,5	0	52	36	3,3	60%
5.0	1000	H2O	4,0	2	59	28	0,2	16%

Tableau 3–8. Optimisation de la téomérisation de l'isosorbide suivant le plan d'expérience 2^{K-r}

L'influence de chaque paramètre est traité mathématiquement en fonction de la sélectivité vers le mono 2, le mono 5, les ditéoméres et de la conversion en isosorbide (Tableau 3–9).

Facteur	Niveau -1	Niveau +1	Conv.				
			Mono 2	Mono 5	Ditéomére	Isosorbide %	
X ₁	Butadiène/Isosorbide*	2,5	5	+	-		
X ₂	Isosorbide/Pd*	500	1000				-
X ₃	Nature du solvant	DMSO	H ₂ O	++	--	(-)	+
X ₄	Volume du solvant	0,5 mL	4 mL				--
X ₅	LiOH/Pd*	0	2	(-)			(+)

Tableau 3–9. Influence des facteurs du plan d'expérience sur la sélectivité et la conversion pour une transition du niveau -1 à +1. *Rapport molaire

Analyse du tableau de résultats :

- Facteur X₁ : Le passage de 2,5 à 5 équivalents de butadiène/isosorbide entraîne une légère variation des sélectivités mono5/mono2 et, de manière surprenante, n'influence pas la conversion. Il est évident que la quantité de butadiène joue un rôle important dans la conversion de l'isosorbide en milieu homogène DMSO contrairement à un biphasique en milieu aqueux comme vu précédemment. Par conséquent, le choix de l'eau ou du DMSO comme paramètre entraîne une moyenne de ces deux phénomènes traduisant un effet mineur de la quantité de butadiène sur la conversion et les sélectivités.
- Facteur X₂ : Comme prévu, la diminution de la charge catalytique de 0,2% mol à 0,1% mol (/Pd) n'influence pas sur la sélectivité mono5/mono2 car le temps de réaction est également assez long

pour atteindre l'avancement final de la réaction. Une faible diminution de la conversion peut être notée en accord avec la baisse de catalyseur.

- Facteur X₃ : La nature du solvant a un effet fort sur la sélectivité, en passant du DMSO à l'eau, la sélectivité est inversée vers les mono 2 avec une diminution des ditélomères caractéristique de la catalyse en milieux biphasiques. Ce paramètre est le plus important régissant la sélectivité entre les deux monotélomères confirmant nos études sur les solvants.
- Facteur X₄ : Le volume de solvant joue un rôle important dans la conversion mais, étonnamment, il ne semble pas modifier la sélectivité des télomères. Pourtant, en diluant le milieu réactionnel avec 4mL de solvant par rapport à 0,5mL, la quantité de monotélomères est sensée être plus importante tout en diminuant la quantité de ditélomères et la conversion.
- Facteur X₅ : L'utilisation de LiOH (2eq) augmente la conversion du substrat comme vu précédemment. Une faible diminution des mono 2 est observée lié à l'effet de synergie DMSO/LiOH sur la sélectivité vers les mono 5.

Ce plan d'expériences a permis d'optimiser, en 8 manipulations, la sélectivité vers les mono 5 en utilisant les paramètres les plus favorables (Tableau 3–10). Une augmentation de la quantité de LiOH permet d'augmenter légèrement la conversion en gardant une sélectivité constante vers les mono 5.

LiOH/Pd (mol/mol)	Sélectivité (%)			Conv. Isosorbide (%)
	Mono 2	Mono 5	Ditélomères	
2	37	45	18	74
10	30	47	23	80

Conditions : $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 2,5$; Pd = 0,2mol% ; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; V_{DMSO} = 0,5mL ; T = 80°C ; t = 2h.

Tableau 3–10. Manipulation la plus favorable en mono 5 selon le plan d'expériences

Le plan d'expériences 2^{k-r} est un outil puissant pour optimiser rapidement une réaction même complexe comme la télomérisation. Le choix des paramètres et des niveaux +1/-1 est un élément crucial dans l'optimisation. Dans notre étude, la nature du solvant (DMSO ou eau) est le paramètre le plus important dans le contrôle de la sélectivité des télomères. Ce choix conduit soit à une catalyse en milieu homogène ou soit à un milieu biphasique responsable, après traitement mathématique, des résultats contradictoires du facteur X₁ (Butadiène/Isosorbide) ou même X₄ (volume de solvant) par rapport à nos études précédentes.

1.2.4. Effet de la nature et de la quantité du ligand

Comme cela a été mentionné dans la partie bibliographique, la télomérisation, comme toute réaction de catalyse homogène, est très sensible à la nature du ligand. Une étude a été effectuée en milieu organique

afin de déterminer les ligands les plus efficaces dans la synthèse de monotélomères en position 5. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3–11.

Entrée	Solvant	Ligand	Conv. Isosorbide (%)	Sélectivité (%)			Rapport (mol)	
				Mono 2	Mono 5	Ditélomères	Mono 5/2	Mono/Di
23	DMSO	TPPTS	74	37	45	18	1,2	4,7
24		PPh ₃	73	55	17	28	0,3	2,6
25		TOMPP	77	51	19	30	0,4	2,4
26		Aucun	13	63	23	14	0,4	6,2
27	DMF	TPPTS	75	38	48	14	1,3	6,3
28		PPh ₃	56	55	17	28	0,3	2,6

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 2,5$; $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ; LiOH = 0,4 mol% ;
 $V_{\text{solvant}} = 0,5\text{mL}$; T = 80°C ; t = 2h

Tableau 3–11. Influence de la nature du ligand sur la télomérisation de l'isosorbide en milieu organique

La réaction sans ligand (entrée 26) tend à une conversion très faible due à la difficulté de réduire l'acétate de palladium en l'absence de phosphine comme réducteur.

Les premiers résultats sont très différents d'une phosphine à une autre : les phosphines faiblement basiques comme PPh₃ (entrée 24) et la TOMPP (entrée 25) orientent la réaction vers la formation de monotélomères en position 2 dans le DMF comme dans le DMSO. L'utilisation de la TPPTS (entrées 23 et 27), permet d'orienter la réaction vers les monotélomères 5 avec un bon rapport 5/2 de 1,2 comparé à 0,3 pour PPh₃.

La sélectivité dépend donc du ligand et est indépendante de la nature du solvant.

Afin d'étudier la sélectivité plus finement, d'autres ligands ont été étudiés en système butadiène gazeux à l'aide d'un carrousel à 12 entrées (Tableau 3–12).

Entrée	Nature du Substituant	Ligand	Conv.	Sélectivité en (%)			Rapport (mol/mol)	
			Isosorbide (%)	Mono 2	Mono 5	Di	Mono 5/2	Mono/Di
29	Sans ligand		0%	Traces	Traces	Traces		
30	Sans ligand mais avec NaBH ₄ (réducteur)		0%	Traces	Traces	Traces		
31	Pentafluoré	TPFPP	0%	Traces	Traces	Traces		
32	<i>Para</i> -fluoré	TpFPP	0%	Traces	0,0	0,0		
33	Référence	PPh3	5%	61	37	2	0,6	58,8
34	Mono-sulfoné	TPPMS	2%	65	34	1	0,5	95,4
35	Tri-Sulfoné	TPPTS	4%	45	54	1	1,2	69,3
36	Tri-sulfoné + méthyles	TXPTS	6%	29	70	1	2,4	74,2
37	Tri- <i>o</i> -Méthoxy	TOMPP	27%	61	27	12	0,4	7,4
38	Mono- <i>o</i> -méthoxy	MOMP P	11%	71	24	4	0,3	23,3
39	Tri(2,4,6 triméthoxy)	TTMPP	1%	73,1	26,9	0,0	0,4	

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; P(Butadiène) = 1,3 bars ; $\frac{\text{Ligand}}{\text{Pd}} = 4$; Pd = 0,2mol% ; LiOH = 0,4 mol%, $V_{\text{solvant}} = 0,5\text{mL}$; T = 80°C ; t = 4h

Tableau 3–12. Influence de la nature du ligand phosphine sur le rapport mono5/mono2

Le fait d'utiliser le butadiène gazeux permet d'obtenir des conversions très faibles et ainsi d'éviter la formation de ditélomères qui pourraient interférer dans le rapport mono5/2.

L'absence de ligand (entrée 29) ou même avec l'ajout d'un réducteur comme NaBH₄ (entrée 30) ne permettent pas de réaliser la télomérisation. Un ligand est nécessaire pour stabiliser le catalyseur Pd⁰ le rendre actif et/ou le stabiliser, comme discuté dans la partie bibliographique.

Les phosphines ortho-méthoxy substituées sont les plus efficaces comme la TOMPP (tris-ortho-méthoxyphényle phosphine) (entrée 37) ou la MOMPP (mono-ortho-méthoxyphényle phosphine) (entrée 38) et tendent vers une sélectivité favorisant les mono 2. La TTMPP (tris-triméthoxyphényle phosphine) (entrée 37), la plus basique, conduit à une faible activité par une oxydation plus rapide du ligand et une possible formation d'un phosphonium comme cela a été mentionnée dans la partie bibliographique.

Les phosphines sulfonées conduisent à une conversion proche de PPh₃ et orientent la sélectivité vers la formation de monotélomères 5. Un effet du nombre de groupements sulfonate peut être observé entre la TPPMS (entrée 34) et la TPPTS (entrée 35) (34% et 54% de Mono 5 respectivement). La TXPTS (entrée 36), contenant des groupements méthyles supplémentaires par rapport à la TPPTS, semble être la plus efficace pour former sélectivement le Mono 5 dans ces tests. L'utilisation de phosphines très acides comme la tri-pentafluorophényl phosphine (TPFPP) (entrée 31) et la tri-parafluorophényl phosphine (TpFPP) (entrée 32), conduisent à une réactivité faible du système car elles ne sont pas assez basiques pour réduire et stabiliser le palladium [66].

Dans un système sous pression (Tableau 3–13), la TpFPP (entrée 41) est moins réactive que PPh₃ (entrée 40) et conserve un rapport mono 5/2 faible, autour de 0,3. L'effet électronique de la phosphine n'est donc pas le paramètre contrôlant la sélectivité de la réaction.

Entrée	Ligand	Conv.	Sélectivité en (%)			Rapport (mol)	
		isosorbide (%)	Mono 2	Mono 5	Ditélomères	mono 5/2	Mono/Di
40	PPh ₃	73	55	17	28	0,3	36,0
41	TpFPP	47	64	19	18	0,3	41,1

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 2,5$; Pd = 0,2mol% ; $\frac{L}{Pd} = 4$; LiOH = 0,4 mol% ;
 $V_{DMSO} = 0,5\text{mL}$; T = 80°C ; t = 2h

Tableau 3–13. Manipulation en batch avec une phosphine acide TpFPP

Une hypothèse possible serait l'existence d'une interaction spécifique entre la TPPTS et le substrat ou le catalyseur (ou des deux en même temps) permettant une amélioration de la sélectivité vers le mono 5.

Variation de la quantité de ligand

Tout comme la nature du ligand, sa quantité est primordiale dans la télomérisation (Tableau 3–14).

Entrée	Volume	Quantité	Conv.	Sélectivité en (%)			Ratio (mol)	
	DMSO (mL)	(éq./Pd)	Isosorbide (%)	Mono 2	Mono 5	Di	mono 5/2	Mono/Di
42	0,5	4eq	74	37	45	18	1,2	4,5
43	0,5	1eq	80	31	45	25	1,5	3,0
44*	0,5	4eq	96	24	31	45	1,3	1,2
45	4	1eq	55	46	46	8	1,0	11,5
46	4	4eq	74	24	65	10	2,7	8,9

Conditions : Isosorbide = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 2,5$; Pd = 0,2mol% ; LiOH = 0,4 mol% ; T = 80°C ;
t = 2h ; L = TPPTS ; *L = TXPTS

Tableau 3–14. Influence de la quantité de ligand/Pd sur la sélectivité mono5/mono2

Dans tous les cas un seul équivalent de ligand est suffisant pour effectuer la télomérisation avec un rapport mono 5/2 supérieur à 1. Dans les milieux concentrés, le rapport de ligand/Pd de 1 à 4 équivalents (entrées 43 et 44) n'influence pas la conversion et la sélectivité tandis qu'en milieu dilué (entrées 45 et 46), un excès de ligand est nécessaire pour bien stabiliser le catalyseur.

La TXPTS, plus basique que la TPPTS grâce à ses groupements méthyles, possède la réactivité la plus importante avec une conversion quantitative d'isosorbide et un fort taux de ditélomères.

Conclusion

La nature du ligand a une influence fondamentale sur la sélectivité entre les monotélomères. Un ligand basique comme la TOMPP conduit à une réactivité supérieure comparée aux ligands fluorés plus acides. La TPPTS, ligand plus acide que PPh₃, oriente la réaction vers une proportion de mono 5 supérieure au mono 2. Cette sélectivité particulière semble dépendre du nombre de groupements sulfonates sur le ligand mais pas du nombre de ligands TPPTS dans un milieu riche en isosorbide. L'effet électronique du ligand ne contrôle pas la sélectivité de la réaction.

I.3. Extension à la télomérisation de l'isoidide et de l'isomannide

Afin de compléter notre étude, la télomérisation a été menée sur les isomères de l'isosorbide (Figure 3–14). L'isomannide possède deux groupements hydroxyles *endo* tandis que l'isoidide dispose de deux hydroxyles *exo*.

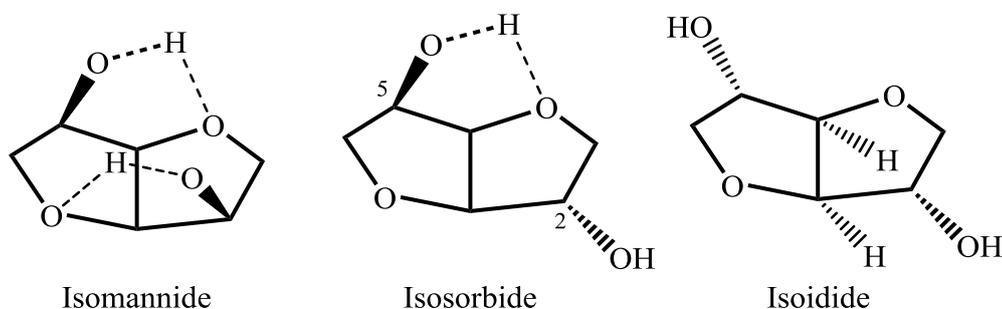


Figure 3–14. Isomères de l'isosorbide

Ces isomères possèdent une réactivité proche d'un hydroxyle en position 5 ou d'un hydroxyle en position 2 de l'isosorbide. La télomérisation en milieu aqueux ou DMSO permet donc d'optimiser la réaction respectivement de l'isoidide ou de l'isomannide (Tableau 3–15).

Entrée	Solvant	Substrat	Conv.	Sélectivité en (%)	
			Substrat (%)	Monotélomères	Ditélomères
47	Eau	Isomannide	60	100	0
48	Eau	Isoidide	57	98	2
49*	DMSO	Isomannide	65	83	17
		Isoidide	19	96	4
50*	Eau	Isomannide	45	100	0
		Isoidide	58	97	3

Conditions : *Isosorbide* = 25 mmol ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Isosorbide}} = 2,5$; Pd = 0,2mol% ; $\frac{L}{Pd} = 4$; LiOH = 0,4mol% ;

$V_{\text{Solvant}} = 4\text{mL}$; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $t = 2\text{h}$. *Isomannide/isoidide 50/50 m/m

Tableau 3–15. Télomérisation de l’isomannide et de l’isoidide

Les entrées 47 et 48 mettent en avant une bonne réactivité de ces deux isomères. Un rendement exclusif en monotélomères est obtenu. Afin de pouvoir comparer leur réactivité, des réactions ont été menées avec un mélange équimolaire d’isoidide et d’isomannide. Dans le DMSO (entrée 49), l’isomannide est le plus réactif ce qui correspond bien à la réactivité de l’hydroxyle en position 5 de l’isosorbide dans ces conditions. Dans l’eau (entrée 50), l’isoidide est le plus efficace, confirmant la réactivité plus importante de l’hydroxyle en position 2 de l’isosorbide dans ce milieu.

Les monotélomères d’isosorbide et de ses isomères sont tous différents donnant la possibilité de former différentes espèces amphiphiles ayant des propriétés physicochimiques spécifiques en fonction de la configuration du carbone portant le OH libre et celui portant la fonction éther vers la chaîne octadiényle.

II. Propriétés des monotélomères de l’isosorbide

Après purification par distillation et chromatographie sur silice, les télomères de l’isosorbide purs (97% linéaires, 3% ramifiés) sont obtenus.

Cependant, même avec la présence de doubles liaisons, ces composés se révèlent très peu solubles dans l’eau (inférieure à 0,1% massique (estimation)), ce qui signifie que la tête polaire isosorbide n’est pas assez hydrophile pour contrebalancer une chaîne octadiényle. Zhu et al. [2, 136] ont pu montrer que l’isosorbide, alkylé sur la position 2, est équivalent à un motif éthylène glycol E₁ tandis que sur la position 5, il apporte une hydrophilie légèrement supérieure à un di-éthylène glycol. Pour accéder à des tensioactifs à base d’isosorbide, il est possible d’envisager d’augmenter l’hydrophilie de la tête polaire par sulfonation pour améliorer la solubilité [134]. Une autre solution possible serait de mimer les PEG et de synthétiser des têtes poly-isosorbides afin d’augmenter l’hydrophilie.

Il est également envisageable de raccourcir la chaîne carbonée pour obtenir des amphiphiles encore plus faibles, par réaction de métathèse des télomères d'isosorbide [21], conduisant à un mélange de produits dont une minorité de C_{3:1}Isosorbide insaturé avec ou sans éthylène (Figure 3–15).

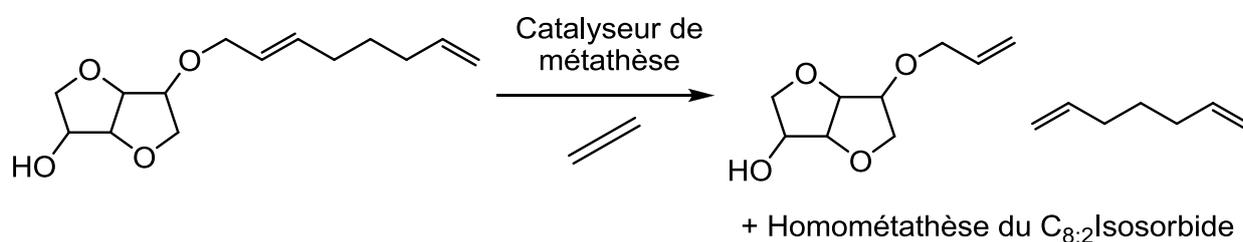


Figure 3–15. Métathèse du C_{8:2}Isosorbide conduisant à des propényléthers d'isosorbide

Une taille de chaîne du type C₅ ou C₄ linéaires permet d'obtenir des hydrotropes solubles en toutes proportions dans l'eau à température ambiante pouvant être utilisés en détergence [137]. La télomérisation dégénérée permettant d'obtenir les éthers de butényle contenant une unité de butadiène est décrite dans le cas du méthanol [22, 138] et ces composés sont détectés en très faibles proportions dans la plupart des télomérisations (Figure 3–16), leur synthèse sélective reste pour le moment difficile.

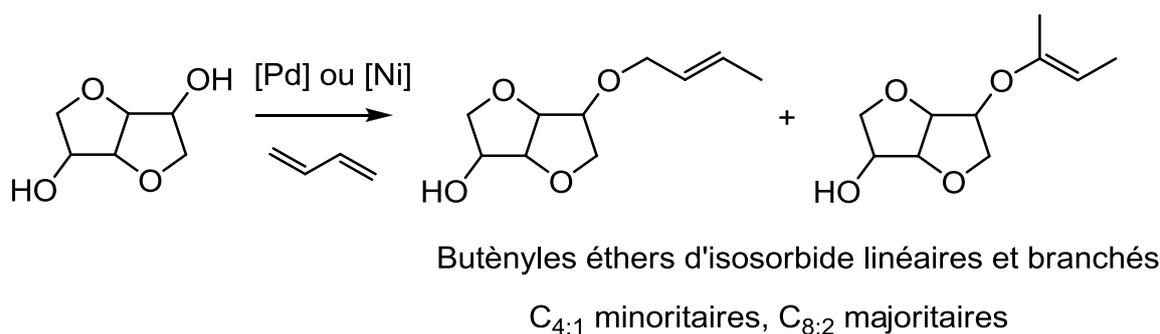


Figure 3–16. Télomérisation dégénérée du butadiène avec l'isosorbide

Bien que peu solubles dans l'eau les C_{8:2}Isosorbide peuvent néanmoins présenter des propriétés de co-surfactif pouvant exalter l'efficacité d'un vrai tensioactif.

Afin d'évaluer cet effet, des mesures de température d'inversion de phase d'un système-modèle ont été réalisées. Le système C₁₀E₄/*n*-octane/(Eau+NaCl 10⁻²M) a été choisi car il est bien décrit dans la littérature [129, 139].

Dans ce système, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la solubilité de l'amphiphile (C₁₀E₄) conduisant à une inversion de l'émulsion Huile/Eau à Eau/Huile à la formulation optimale (HLD = 0). L'ajout d'un alcool co-surfactif, selon la formule du HLD, provoque un effet similaire à l'augmentation de la température. La formulation optimale sera donc obtenue à une température d'inversion de phase plus basse. Sans ajout d'alcool, ce système possède une température d'inversion de phase de 23,5°C pour un rapport eau/huile 1/1 (m/m).

La mesure de la variation de la PIT en fonction de l'ajout d'alcool est représentée dans la Figure 3-17 pour les télomères d'isosorbide, l'octanol, l'octadiénol, le $C_{8:2}E_2$ et le $C_{8:2}E_3$.

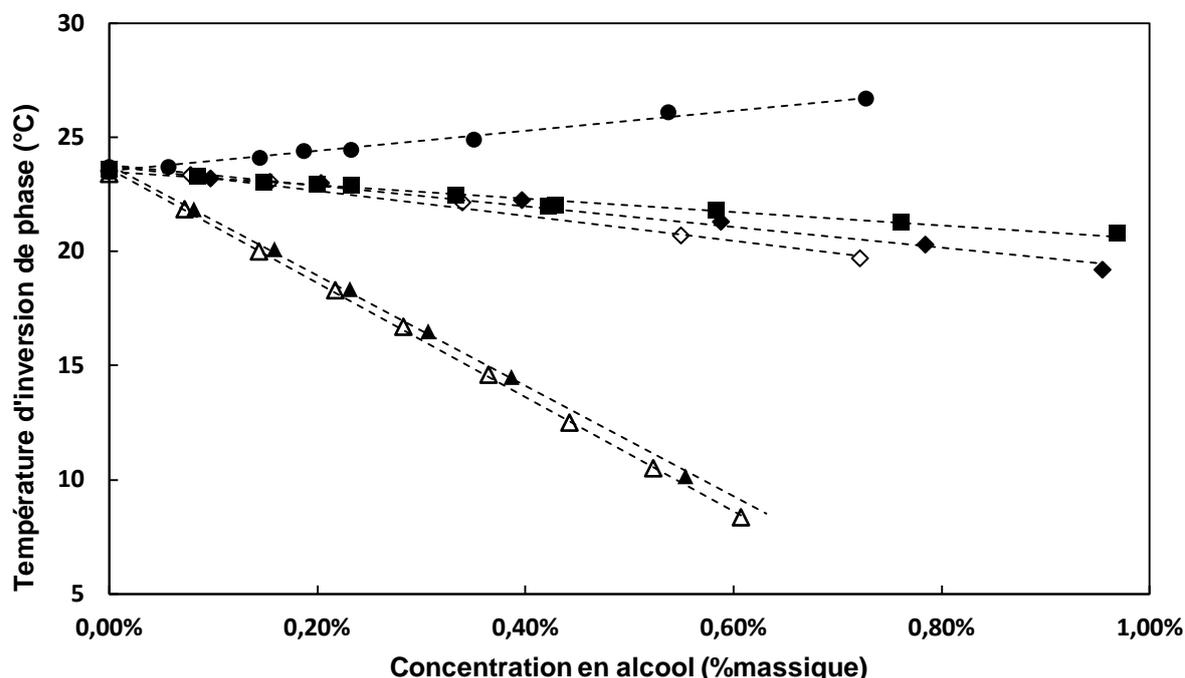


Figure 3-17. Mesure de la température d'inversion de phase en fonction de la quantité d'alcool ajoutée. $C_8OH(\Delta)$, $C_{8:2}OH(\blacktriangle)$, $C_{8:2}Iso5(\diamond)$, $C_{8:2}Iso2(\blacklozenge)$, $C_{8:2}E_2(\blacksquare)$, $C_{8:2}E_3(\bullet)$

On observe que ce sont les alcools (octanol et octadiénol) qui influencent le plus fortement l'inversion de phase de ce système-modèle. Ils abaissent tous deux fortement la valeur de la PIT (11,2 °C à 0,5% m/m) en rendant le système tensioactif/co-tensioactif globalement moins hydrophile. L'effet des deux octadiénylthères d'isosorbide est beaucoup plus limité, la PIT du système-modèle n'étant réduite que de 2,5°C à 0,5% m/m de co-tensioactif, quelle que soit la position d'alkylation de l'isosorbide. L'effet est très voisin de l'octadiénylthère du di-éthylène glycol ($C_{8:2}E_2$). Lorsqu'on passe à un amphiphile plus hydrophile ($C_{8:2}E_3$), l'effet inverse est observé : le système tensioactif devient plus hydrophile et la PIT est augmentée. Il est intéressant de remarquer que la présence de doubles liaisons dans la chaîne n'a que très peu d'effet ici sur le comportement de ces amphiphiles, l'effet co-surfactif étant plus dépendant de la tête polaire.

Les monotélomères, peu solubles dans l'eau et moins actifs à l'interface que les alcools du type octanol, pourraient être utilisés comme huiles polaires pour augmenter la capacité de solubilisation d'un vrai tensioactif. En effet, la solubilisation de l'huile dans les micelles dépend en grande partie de la taille de la chaîne hydrophobe et du nombre d'interactions qu'elle peut effectuer. Ainsi un composé équilibré en chaîne C_{18} solubiliserait plus d'huile qu'un amphiphile en chaîne C_8 dans les mêmes conditions. Cependant l'extension de la chaîne hydrophobe pose des problèmes de solubilité et de formation d'un gel en solution (cristaux liquides). Par conséquent, les « lipophilic linkers » permettent d'allonger artificiellement la

chaîne hydrocarbonée du tensioactif en établissant des interactions avec l'huile dans le prolongement des amphiphiles forts (Figure 3–18).

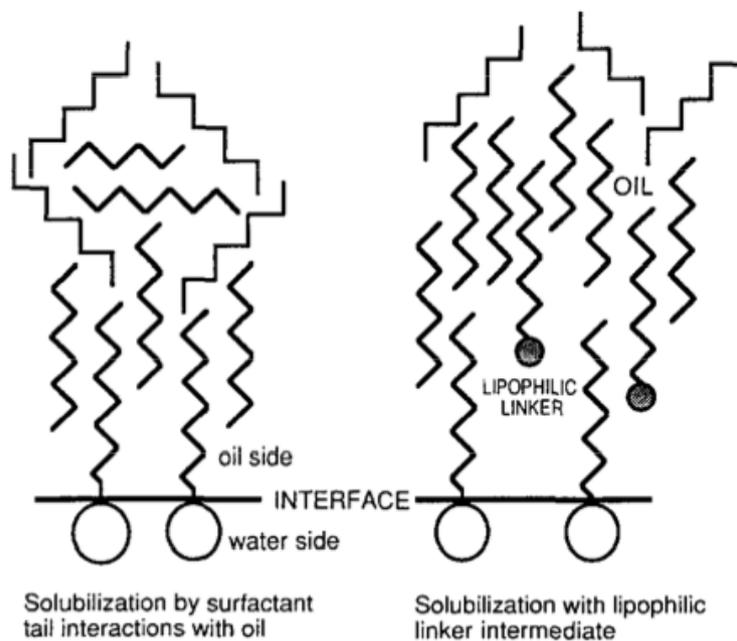


Figure 3–18. Principe du « lipophilic linker » créant une extension des interactions dans le prolongement des amphiphiles forts [140].

L'utilisation de composés à longue chaîne, solubles dans l'huile et possédant une faible polarité, est particulièrement intéressante pour cet effet. Dans le cas des monotélomères d'isosorbide, les doubles liaisons pourraient avoir des propriétés d'interactions intéressantes et spécifiques avec les huiles polaires facilitant leur solubilisation.

Il est intéressant de noter que l'effet d'une molécule « lipophilic linker » intervient peu à l'interface, ces propriétés de solubilisation ne sont donc pas visibles en mesurant la température de PIT ni *via* le principe de HLD ou du rapport R de Winsor qui décrit les phénomènes liés à l'interface [141-143]. Des dosages de phases microémulsion d'un système Winsor III permettraient d'évaluer l'effet « lipophilic linker » des télomères d'isosorbide pour une huile donnée.

III. Conclusion

La télomérisation de l'isosorbide est fortement dépendante du milieu réactionnel. Un milieu biphasique eau/butadiène (ou solvant organique) favorisera la production de monotélomères tandis qu'un milieu homogène organique produira rapidement des ditélomères. Un travail d'optimisation complété d'un plan d'expériences sur la base d'une matrice factorielle 2^{k-f} a permis d'affiner les conditions pour obtenir des monotélomères en position 5 (TPPTS/DMSO/LiOH) et en position 2 (Eau/TPPTS/NaOH).

En milieu organique, la réactivité et la sélectivité ne dépendent pas des effets électroniques liés à la phosphine, ainsi des résultats similaires sont obtenus avec un ligand TOMPP (basique), TPFPP (acide) ou avec PPh_3 . Dans nos expériences, seules les phosphines sulfonées semblent orienter vers la formation de monotélomères en position 5.

Malheureusement, les nouveaux amphiphiles obtenus ne sont pas assez solubles dans l'eau pour être utilisés en tant que tensioactifs car la partie hydrophile n'est pas assez importante pour contrebalancer la lipophilie apportée par une chaîne octadiényle. La température d'inversion de phase d'un système modèle amphiphile/eau/huile varie très peu par ajout de monotélomères d'isosorbide mettant en évidence une activité de surface très limitée pour ces composés. On pourrait envisager pour ces derniers des applications en tant qu'huile polaire ou « lipophilic linker ».

Pour accéder à de vrais tensioactifs à base d'isosorbide, il est indispensable d'augmenter l'hydrophilie de ce synthon, par exemple en sulfonant l'hydroxyle libre ou en enchainant d'autres motifs de type polyols, pour mimer les polyéthylènes glycols. Une autre solution serait de réduire la taille de la chaîne hydrophobe par réaction de métathèse ou par télomérisation dégénérée du butadiène.

IV. Partie expérimentale de l'étude des dérivés de l'isosorbide

IV.1. Etude de la télomérisation de l'isosorbide

Réactif et solvant

L'isosorbide, l'isomannide, l'isoidide ont été offerts par la société Roquette Frères (62 Lestrem, France). Ils sont conservés sous vide ou sous azote à basse température pour éviter l'absorption d'humidité et leurs dégradations. Les ligands TXPTS, TOMPP, TTMP, *Tp*FPP, TPFPP ont été achetés chez Strem.

Le DMSO et le sulfolane sont distillés sur KOH, le DMF et le *t*BuOH sur CaH₂ et sont conservés sur tamis moléculaire 4Å.

Télomérisation de l'isosorbide, de l'isomannide et de l'isoidide

L'étude des paramètres de la télomérisation de l'isosorbide et de ses isomères a été effectuée dans l'autoclave de 100mL muni d'une double enveloppe et précédemment utilisé dans la synthèse des télomères à base de E₂ et de E₃.

Les solides : 3,64 g (25mmol) d'isosorbide, 114mg (0,2mmol) de TPPTS et 11,2mg (0,05mmol) de Pd(OAc)₂ sont ajoutés dans la cuve de l'autoclave. Ce dernier est ensuite fermé et purgé trois fois avec des cycles de vide/azote. De l'eau, préalablement dégazée sous flux d'azote (10min) contenant la base NaOH (0,5mmol), est ensuite ajoutée par la vanne liquide. Les étapes suivantes (refroidissement, chauffage et dégazage) suivent le même protocole décrit pour la synthèse des C_iE_j (IV.1. Synthèse des C_{8,2}E_j).

Pour les manipulations en milieux organiques, la base inorganique est ajoutée directement dans l'autoclave avec les solides pour éviter les problèmes de solubilité dans certains solvants organiques purs. Il est intéressant de noter que dans le mélange isosorbide/solvant organique, la base et la TPPTS sont totalement solubles à 80°C après agitation.

Autoclave à fenêtres

Un autoclave de 100mL, équipé de deux fenêtres en quartz, nous a permis d'observer le milieu réactionnel sous pression (Figure 3–19).

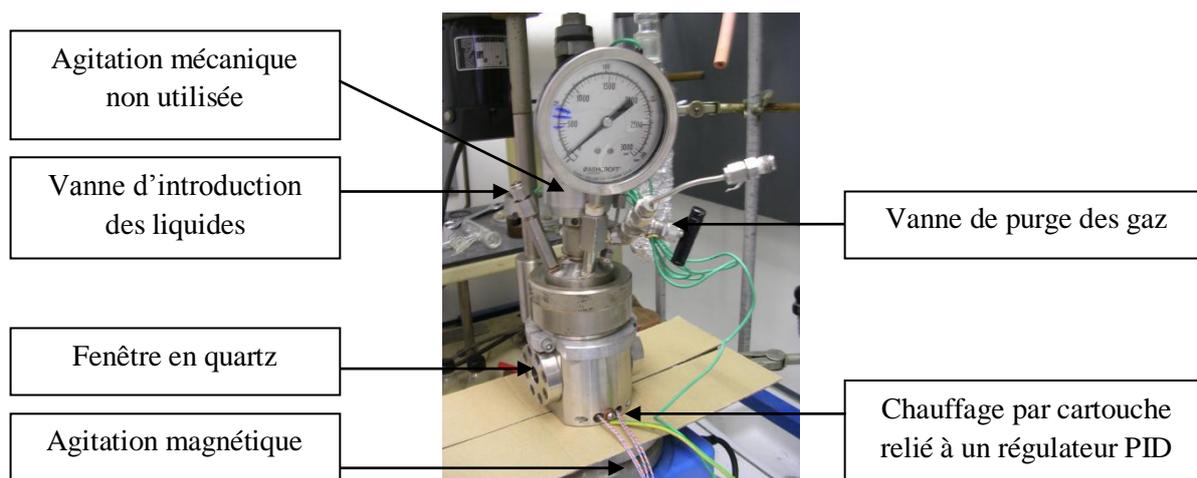


Figure 3–19. Photo de l'autoclave équipé de fenêtres en quartz

Des volumes de 4mL d'eau et 16mL (178mmol) de butadiène sont nécessaires afin de voir l'interface eau/butadiène au milieu de la fenêtre. Après l'ajout de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11,2mg ; 0,05mmol), de la TPPTS (114mg ; 0,2mmol), de l'isosorbide (3,65g ; 25mmol), de NaOH (20mg ; 0,5mmol) et de l'eau, l'autoclave est plongé dans un bain d'acétone puis refroidi lentement jusqu'à -20°C afin d'éviter tout choc au niveau des fenêtres. Bien que le réacteur soit muni d'une agitation mécanique, la palme d'agitation se trouve au dessus des fenêtres. Par conséquent, au cours de la réaction, la phase butadiène diminue et le milieu n'est plus parfaitement agité par la pale. Afin de pallier ce problème, une agitation magnétique additionnelle est ajoutée visible en noir sur les photos (barreau aimanté).

Le chauffage est assuré par des résistances chauffantes à insérer dans le bas de la cuve du réacteur. Elles sont contrôlées par un régulateur PID (Proportional Integration Derivative) et par un thermocouple situé dans l'autoclave au-dessus de la pale d'agitation. Les essais préliminaires montrent une forte inertie du système entre la consigne de 80°C et la température mesurée dans le réacteur pouvant dépasser 150°C provoquant la dégradation du mélange. Le chauffage est donc régulé manuellement en augmentant la température de consigne par palier de 10°C . Une température maximale de consigne de 70°C ne sera pas dépassée pour éviter une forte différence de température entre les cartouches et la mesure dans la cuve.

Les photos sont prises à intervalle de temps régulier après arrêt de l'agitation et stabilisation des phases (généralement $< 1\text{min}$). Un éclairage derrière la deuxième fenêtre est nécessaire pour obtenir un maximum de luminosité et des photos de qualité.

En fin de manipulation, l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau puis dégazé sous hotte.

Réacteur en verre à pression atmosphérique de butadiène

L'étude cinétique est effectuée dans un réacteur en verre en forme de tube de Schlenk muni d'un septum permettant de réaliser des prélèvements pour les injections GC et d'une arrivée de gaz reliée à la bouteille

de butadiène par un manomètre basse pression (Figure 3–20). Le système est agité magnétiquement à une vitesse de rotation de 500 à 600 tr/min fonction du volume du mélange.

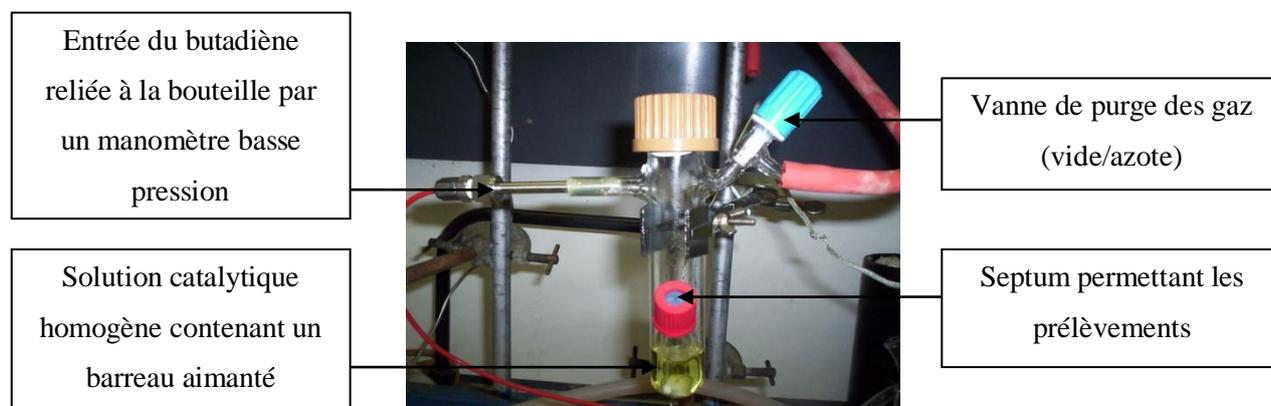


Figure 3–20. Photo du réacteur en verre permettant d'effectuer la télomérisation à $P_{\text{atmosphérique}}$ de butadiène.

L'isosorbide (3,65g ; 25mmol), la TPPTS (114mg ; 0,2mmol), et l'acétate de palladium (11,2mg ; 0,05mmol) sont pesés et introduits dans le réacteur. Ce dernier est purgé par trois fois (vide/azote). L'eau dégazée (0,5mL) contenant la base (NaOH 20mg ; 0,5mmol) est introduite dans le réacteur sous flux d'azote. Le système est mis sous agitation à température ambiante jusqu'à ce qu'il soit totalement homogène (5-10min).

Ensuite, le butadiène est injecté dans le réacteur avec une pression de + 0,3 bars par rapport à la pression atmosphérique (soit 1,3 bars de butadiène absolu) et le système est purgé trois fois vide rapide/butadiène pour éliminer l'azote. Le montage est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 80°C et l'agitation est déclenchée coïncidant au $t=0$.

Des prélèvements réguliers sont effectués via une seringue de 1µL et sont analysés en GC (voir partie quantification). Jusqu'à un temps de réaction de 5h, le milieu est homogène de couleur jaune et une élévation du volume est observée. A partir de 6h, la présence de palladium précipité est remarquée.

Etude de l'effet du ligand à pression atmosphérique de butadiène

Un carrousel à 12 entrées, raccordé à un système de soupape permettant aussi de faire le vide/azote, est relié sur une vanne de gaz de précision à la bouteille de butadiène (Figure 3–21).

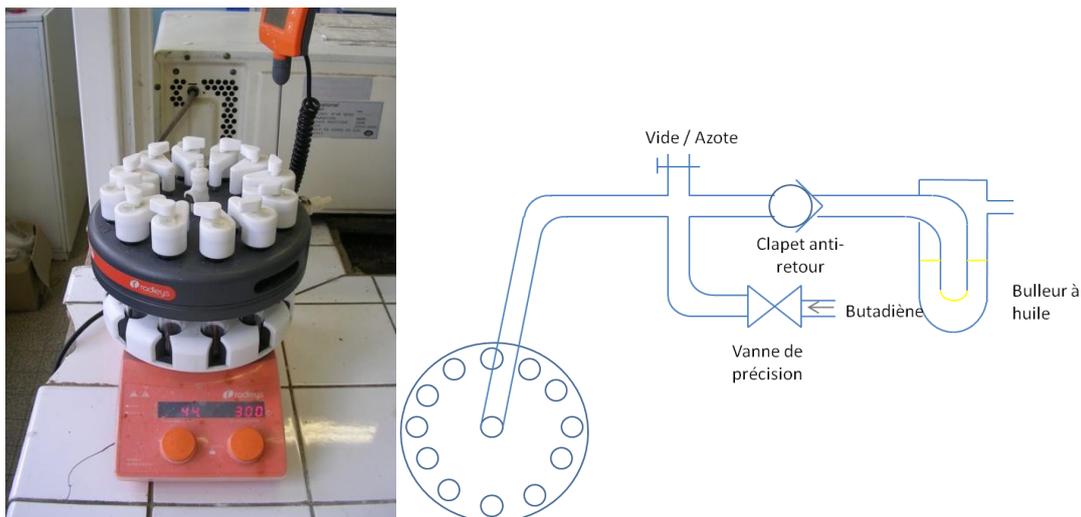


Figure 3–21. Photo et schéma du montage constitué d'un carrousel à 12 entrées et d'un système de vide/azote/butadiène

Les solides : l'isosorbide (3,64g ; 25mmol), le pré-catalyseur Pd(OAc)₂ (11,2mg ; 0,05mmol), la soude (20mg ; 0,5mmol) et le ligand (114mg ; 0,2mmol) sont introduits dans les réacteurs tubulaires. Ces derniers sont ensuite purgés par trois cycles vide/azote. Le DMSO (4mL) est introduit à la seringue sous flux d'azote. Enfin, l'agitation est mise à 600tr/min et le chauffage sur 80°C.

Dès le début du chauffage, le butadiène gazeux est introduit dans le carrousel et des purges (vide/butadiène) sont effectuées pour éliminer l'azote. Pendant une période de 10min aucun excès de pression du butadiène n'est observé, correspondant à la solubilisation du gaz dans le solvant des différents réacteurs. Une fois la pression stabilisée, on laisse une légère surpression s'échapper via la soupape et l'arrivée de gaz dans chaque tube est vérifiée périodiquement.

En fin de manipulation (4h), les tubes sont comparés visuellement, puis dilués par ajout de 5 à 10mL de méthanol pour être injectés en GC.

Quantification GC

Les analyses sont effectuées sur un appareil GC ChromPack 9200 équipé d'une colonne CP-Sil 5 CB de 25m (100% diméthylpolysiloxane, 0,32mm i.d.) avec une pression en tête de colonne de 0,5 bars d'azote utilisé comme gaz vecteur. La détection est effectuée par un détecteur à ionisation de flamme.

On utilise le programme suivant 100°C-250°C avec une rampe de 10°C/min (injecteur et détecteur à 250°C)

Le temps de rétention et les valeurs d'ECN sont donnés dans le Tableau 3–16.

Composé linéaire	Temps de rétention (min)		ECN
	Branché : Linéaire		
Isosorbide	5,50		2,5
C _{8,2} Iso2	11,1-11,2 : 12,7		10,05
C _{8,2} Iso5	11,8-12,1 : 13,4		10,05
Di-C _{8,2} Iso	18,8-19,4-21,7 : 21,9		17,6
Isomannide	5,00		2,5
C _{8,2} Isomannide	10,9-11,2 : 12,8		10,05
Di-C _{8,2} Isomannide	20,1 : 20,5		17,6
Isoidide	6,8		2,5
C _{8,2} Isoidide	11,4 : 13,0		10,05
Di-C _{8,2} Isoidide	19,0 : 19,3		17,6

Tableau 3–16. Temps de rétention des télomères d'isosorbide et valeur ECN.

IV.2. Purification

Distillation et colonne de silice des dérivés de l'isosorbide

Une partie des manipulations de télomérisation de l'isosorbide (environ 20mL de mélange) servant à l'optimisation de la réaction est rassemblée puis filtrée sur célite pour éliminer les résidus solides de catalyseur. Le filtrat est ensuite extrait par 3 x 20mL d'acétate d'éthyle après ajout de 20mL d'eau. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na₂SO₄ puis distillées sous pression réduite. Les températures et les compositions des fractions obtenues sont détaillées dans le Tableau 3–17.

Température d'ébullition	Composition de la fraction (GC)
108-116°C	72% C _{8,2} Iso2 / 13% C _{8,2} Iso5
132-145°C	17% C _{8,2} Iso2 / 65% C _{8,2} Iso5
161-170°C	73% Di (C _{8,2})Isosorbide

Tableau 3–17. Température de distillation et composition des fractions de distillation

D'autres manipulations sont rassemblées puis distillées en suivant ce même protocole. Une fraction de 50g enrichie en C_{8,2}Iso2 et C_{8,2}Iso5 est ensuite séparée sur colonne chromatographique (SDS Silice 60M 0,004-0,063 mm). Un gradient de 50/50 éther de pétrole (EP)/éther diéthylique (EE) est utilisé pour éluer les ditélomères puis le gradient est augmenté à 40/60 pour les monotélomères. L'ordre d'élution suit la polarité des composés : Ditélomères, Mono 2 ramifiés puis linéaire, Mono 5 ramifié puis linéaire.

L'élution des produits est suivie par CCM (éluant 80/20 EP/EE) (0,20 mm ALUGRAM Sil G/UV 254) et les composés, non visibles en UV, sont révélés par carbonisation en vaporisation d'une solution d'acide sulfurique (15 %m dans éthanol) suivie d'un chauffage à 250 °C.

En fin de colonne environ 10g de mono 2 et de mono 5 sont obtenus avec une pureté de 97% en linéaires (pureté GC et RMN¹H).

Séparation des télomères d'isomannide et d'isoidide

Les expériences en milieux aqueux riches en monotélomères d'isoidide et d'isomannide sont filtrées sur célite pour éliminer les traces de palladium précipité. Le filtrat est ensuite extrait par 3 x 40mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO₄. Après filtration, la solution est évaporée et le résidu (environ 4g de chaque substrat) est séparé par chromatographie flash sur l'appareil "REVELERIS Flash Chromatography System" (Figure 3–22).

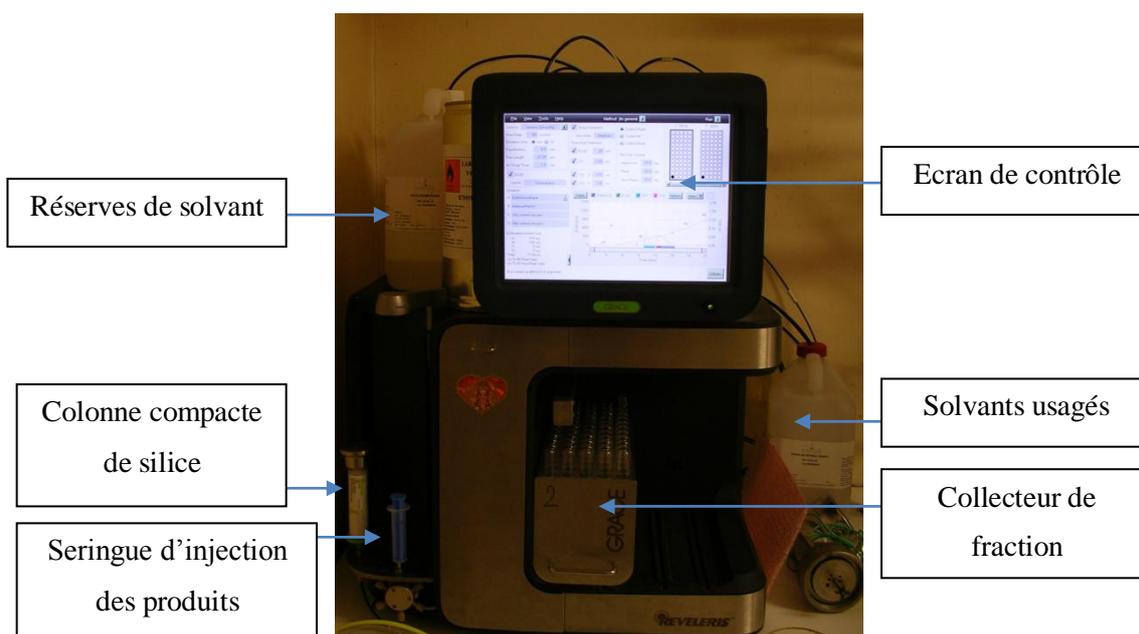


Figure 3–22. Photo de l'appareil de chromatographie flash « Reveleris »

Les paramètres de l'appareil sont présentés dans la Figure 3–23.

Paramètres standards pour toutes les séparations

Method Name: jlti	Per-Vial Volume: 20 mL	} Variable en fonction des produits
Column: Generic Silica 40g	Non-Peaks: 25 mL	
Flow Rate: 40 mL/min	UV1 Wavelength: 210 nm	
Equilibration: 6.0 min	UV2 Wavelength: 225 nm	
Run Length: 35.0 min	ELSD Carrier: Iso-propanol	
Air Purge Time: 1 min	Solvent A: Petroleum Ether	
Slope Detection: Low	Solvent B: Ethyl acetate	
ELSD Threshold: 20 mV	Solvent C: <No solvent chosen>	
UV Threshold: 2 AU	Solvent D: <No solvent chosen>	
Collection Mode: Collect Peaks	Injection Type: Manual	

Figure 3–23. Paramètres utilisés dans les séparations par colonne chromatographique flash

Les produits, peu sensibles en UV, sont détectés par diffusion de la lumière (ELSD) au cours de l'élution permettant d'avoir accès au profil de la concentration des produits au cours du temps. Un éluant composé d'éther de pétrole/acétate d'éthyle est utilisé pour les isomères de l'isosorbide. Un gradient de polarité a été optimisé pour effectuer la séparation de 4g de produit en 35min avec une colonne de 40g de silice compactée (taille de grain : 40 μ m). Les monotélomères d'isomannide et d'isoidide ayant des propriétés physicochimiques différentes, ont pu être récupérés en une seule séparation à partir de la manipulation dans l'eau entrée 50, Tableau 3–15 (Figure 3–24).

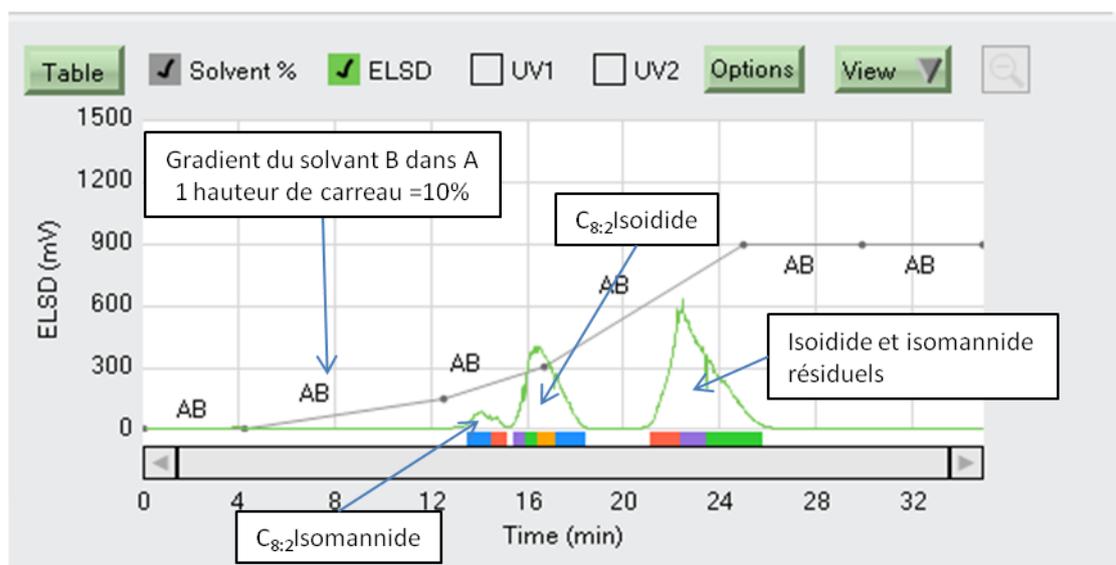


Figure 3–24. Profil de détection ELSD (en vert) des télomères de l'isoidide et de l'isomannide avec comme éluant l'éther de pétrole (A) et l'acétate d'éthyle (B).

De 300mg à 1g de monotélomères d'isomannide et d'isoidide purs sont récupérés puis analysés par RMN. La très faible quantité de ditélomères n'a pas pu être récupérée via cette séparation.

L'expérience riche en ditélomères d'isoidide et d'isomannide (manipulation dans le DMSO entrée 49 Tableau 3–15) a été extraite par 20mL de DMSO et 20mL de cyclohexane. Les produits mono-alkylés sont peu solubles dans le cyclohexane contrairement aux disubstitués, qui après évaporation du solvant sont récupérés avec une pureté proche de 95%. Ces derniers sont ensuite séparés sur colonne chromatographique flash en utilisant le même programme que précédemment.

IV.3. Analyses RMN et HRMS

C_{8:2}Iso2

HRMS m=z calculée pour C₁₄H₂₂O₄H (m/z+H): 255,1591; Mesurée : 255,1588

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,72 (ddt, 1 H, ³J_{H-H} = 17,2 Hz, ³J_{H-H} = 10,6 Hz, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,64 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,5 Hz, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O); 5,46 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,5 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH=CH-CH₂O); 4,93 (d, 1H, ³J_{H-H} = 17,2 Hz, CH=CH₂); 4,88 (d, 1H, ³J_{H-H} = 10,6 Hz, CH=CH₂); 4,53 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 4,6 Hz, ³J_{H-H} = 4,9, H₄ isosorbide); 4,39 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4,6 Hz, H₃ isosorbide); 4,19 (dddd, 1H, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, ³J_{H-H} = 5,9 Hz, ³J_{H-H} = 5,1 Hz, ³J_{H-H} = 4,9 Hz, H₅ isosorbide); 3,98 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4,2 Hz, H₂ isosorbide); 3,95 (d, 1H, ²J_{H-H} = 10,3 Hz, ³J_{H-H} = 4,2, H₁ isosorbide); 3,92 (d, 2H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH=CH-CH₂O); 3,81 (dd, 1H, ²J_{H-H} = 10,3 Hz, ³J_{H-H} = 3,9 Hz, H₁ isosorbide); 3,77 (dd, 1H, ²J_{H-H} = 9,2 Hz, ³J_{H-H} = 5,1 Hz, H₆ isosorbide); 3,47 (dd, 1H, ²J_{H-H} = 9,2 Hz, ³J_{H-H} = 5,9 Hz, H₆ isosorbide); 2,84 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, OH); 1,99 (m, 4H, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,41 (tt, 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz and ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ = 138,5 (1C, CH=CH₂); 135,1 (1C, CH=CH-CH₂O); 125,9 (1C, CH=CH-CH₂O); 114,7 (1C, CH=CH₂); 86,0 (1C, C₃ isosorbide); 83,1 (1C, C₂ isosorbide); 81,8 (1C, C₄ isosorbide); 73,5 (1C, C₁ isosorbide); 73,3 (1C, C₆ isosorbide); 72,3 (1C, C₅ isosorbide); 70,4 (1C, CH=CH-CH₂O); 33,2 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O); 31,7 (1 C, CH₂-CH=CH₂); 28,2 (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

C_{8:2}Iso5

HRMS m=z calculée pour C₁₄H₂₂O₄H (m/z+H): 255,1591; Mesurée : 255,1588

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,71 (ddt, 1 H, ³J_{H-H} = 17,3 Hz, ³J_{H-H} = 10,2 Hz, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,64 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O); 5,49 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, CH=CH-CH₂O); 4,92 (d, 1H, ³J_{H-H} = 17,3 Hz, CH=CH₂); 4,87 (d, 1H, ³J_{H-H} = 10,2 Hz, CH=CH₂); 4,57 (t, 1H, ³J_{H-H} = 4,2 Hz, H₄ isosorbide); 4,33 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4,2 Hz, H₃ isosorbide); 4,19 (m, 1H, H₂ isosorbide); 3,78 - 4,12 (m, 5H, H₅ isosorbide, H₆ isosorbide, H₁ isosorbide, CH-CH₂O); 3,96 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 11,6 Hz, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH-CH₂O); 3,45 (t, 1H, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, H₆ isosorbide); 3,38 (m, 1H, OH); 1,93 (m, 4H, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,35 (m, 2H, ³J_{H-H} = 7,4 and ³J_{H-H} = 7,4 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ = 138,3 (1C, CH₂-CH=CH₂); 135,1 (1C, CH₂-CH=CH₂O); 126,0 (1C, CH=CH-CH₂O); 114,6 (1C, CH=CH₂); 88,1 (1C, C₃ isosorbide); 79,9 (1C, C₄ isosorbide); 78,9 (1C, C₅ isosorbide); 76,2 (1C, C₂ isosorbide); 75,1 (1C, C₁ isosorbide); 71,2 (1C, CH-CH₂O); 69,7 (1C, C₆ isosorbide); 33,1 (1C, CH₂-CH₂-CH=CH₂O); 31,5 (1C, CH₂-CH₂-CH=CH₂); 28,0 (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

Ditélomère d'isosorbide

HRMS m=z calculée pour C₂₂H₃₄O₄H (m/z+H): 363,2530; Mesurée : 363,2525

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,79 (ddt, 2H, ³J_{H-H} = 17,6 Hz, ³J_{H-H} = 10,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,70 (dt, 2H, ³J_{H-H} = 15,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O-C₂ isosorbide); 5,58 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O-C₅ isosorbide); 5,52 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,2 Hz.); 4,99 (d, 2H, ³J_{H-H} = 17,6 Hz, CH=CH₂); 4,95 (d, 2H, ³J_{H-H} = 10,3 Hz, CH=CH₂); 4,60 (t, 1H, ³J_{H-H} = 4,4 Hz, H₄ isosorbide); 4,50 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4,4 Hz, H₃ isosorbide); 4,14 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 11,7 Hz, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, CH-CH₂O-C₂ isosorbide); 4,07 – 3,84 (m, 8H, H₂ isosorbide, H₁ isosorbide, H₅ isosorbide, 1 H₆ isosorbide, 1H CH-CH₂O-C₂ isosorbide, CH-CH₂O-C₅ isosorbide); 3,57 (t, 1H, ³J_{H-H} = 8,2 Hz, H₆ isosorbide); 2,05 (m, 8H, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,48 (tt, 4H, ³J_{H-H} = 7,4 Hz and ³J_{H-H} = 7,4 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ = 138,5 (2C, CH₂-CH=CH₂); 135,1 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O-C₅ isosorbide); 134,9 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O-C₂ isosorbide); 126,3 (1C, C8 CH=CH-CH₂O-C₂ isosorbide); 126,0 (1C, C16 CH=CH-CH₂O-C₅ isosorbide); 114,7 (2C, CH=CH₂); 86,4 (1C, C₃ isosorbide); 83,5 (1C, C₂ isosorbide); 80,1 (1C, C₄ isosorbide); 79,1 (1C, C₅ isosorbide); 73,4 (1C, C₁ isosorbide); 71,3 (1C, CH-CH₂O-C₅ isosorbide); 70,3 (1C, CH-CH₂O-C₂ isosorbide); 69,7 (1C, C₆ isosorbide); 33,2 (2C, CH₂-CH₂-CH=CH-CH₂O); 31,7 (2C, CH₂-CH₂-CH=CH₂); 28,2 (2C, CH₂-CH₂-CH₂).

C_{8,2}Isomannide (alkylation arbitraire en C₂)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,80 (ddt, 1H, ³J_{H-H} = 17,8 Hz, ³J_{H-H} = 10,7 Hz, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,74 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,2 Hz, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O); 5,59 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,2 Hz, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH=CH-CH₂O); 5,01 (d, 1H, ³J_{H-H} = 17,8 Hz, CH=CH₂); 4,96 (d, 1H, ³J_{H-H} = 10,7 Hz, CH=CH₂); 4,52 (m, 2H, H₄, H₃ isomannide); 4,28 (q, 1H, ³J_{H-H} = 5,8 Hz, H₅ isomannide); 4,16 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 5,8 Hz, CH-CH₂O); 4,12 - 3,95 (m, 4H, H₂, H₆, H₁ isomannide and CH-CH₂O); 3,71 (m, 2H, H₁, H₆ isomannide); 2,81 (s, 1H, OH); 2,07 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 6,5 Hz and ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,49 (tt, 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz and ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ = 138,7 (1C, CH=CH₂); 135,5 (1C, CH=CH-CH₂O); 126,3 (1C, CH=CH-CH₂O); 114,8 (1C, CH=CH₂); 82,0 (1C, C₄ isomannide); 80,8 (1C, C₃ isomannide); 79,1 (1C, C₂ isomannide); 75,1 (1C, C₆ isomannide); 72,5 (1C, C₅ isomannide); 71,7 (1C, CH=CH-CH₂O); 71,4 (1C, C₁ isomannide); 33,4 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O); 31,8 (1C, CH₂-CH=CH₂); 28,3 (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

Ditélomère d'isomannide

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,79 (ddt, 2 H, ³J_{H-H} = 17,5 Hz, ³J_{H-H} = 10,4 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,72 (dt, 2H, ³J_{H-H} = 15,8 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O); 5,58 (dt, 2H, ³J_{H-H} = 15,8 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH=CH-CH₂O); 5,00 (d, 2H, ³J_{H-H} = 17,5 Hz, CH=CH₂); 4,95 (d, 2H, ³J_{H-H} = 10,4 Hz, CH=CH₂); 4,52 (m, 2H, H₃ isomannide); 4,16 - 3,94 (m, 8H, CH-CH₂O, H₂ isomannide, H₁ isomannide); 3,61 (t, 2H, ³J_{H-H} = 11,3 Hz, H₁ isomannide), 2,05 (dd, 8H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz and ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,47 (tt, 4H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz and ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ = 138,6 (2C, CH=CH₂); 135,1 (2C, CH=CH-CH₂O); 126,3 (2C, CH=CH-CH₂O); 114,7 (2C, CH=CH₂); 80,3 (2C, C₃ isomannide); 79,4 (2C, C₂ isomannide); 71,5 (2C, CH=CH-CH₂O); 71,0 (2C, C₁ isomannide); 33,2 (2C, CH₂-CH=CH-CH₂O); 31,6 (2C, CH₂-CH=CH₂); 28,1 (2C, CH₂-CH₂-CH₂).

C_{8,2}Isoidide (alkylation arbitraire en C₂)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,81 (ddt, 1 H, ³J_{H-H} = 17,1 Hz, ³J_{H-H} = 10,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,72 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O); 5,54 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 15,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH=CH-CH₂O); 5,01 (d, 1H, ³J_{H-H} = 17,1 Hz, CH=CH₂); 4,96 (d, 1H, ³J_{H-H} = 10,3 Hz, CH=CH₂); 4,68 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4,0 Hz, H₃ isoidide); 4,53 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4,0 Hz, H₄ isoidide); 4,32 (m, 1H, H₅ isoidide); 4,00 (m, 3H, H₂ isoidide and CH-CH₂O); 3,84 (m, 4H, H₁, H₆ isoidide); 2,34 (s, 1H, OH); 2,07 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz and ³J_{H-H} = 6,5 Hz, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,49 (tt, 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz and ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : δ = 138,7 (1C, CH=CH₂); 135,3 (1C, CH=CH-CH₂O); 126,0 (1C, CH=CH-CH₂O); 114,8 (1C, CH=CH₂); 87,3 (1C, C₄ isoidide); 85,4 (1C, C₃ isoidide); 82,7 (1C, C₂ isoidide); 76,2 (1C, C₅ isoidide); 74,5 (1C, C₆ isoidide); 72,6 (1C, C₁ isoidide); 70,6 (1C, CH=CH-CH₂O); 33,4 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O); 31,8 (1C, CH₂-CH=CH₂); 28,3 (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

Ditélomère d'isoidide

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 5,80 (ddt, 2 H, ³J_{H-H} = 17,4 Hz, ³J_{H-H} = 10,6 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH₂-CH=CH₂); 5,71 (dt, 2H, ³J_{H-H} = 15,4 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O); 5,54 (dt, 2H, ³J_{H-H} = 15,4 Hz, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH=CH-CH₂O); 5,01 (d, 2H, ³J_{H-H} = 17,4 Hz, CH=CH₂); 4,96 (d, 2H, ³J_{H-H} = 10,6 Hz, CH=CH₂); 4,62 (s, 2H, H₃ isoidide); 4,00 (m, 4H, H₂ isoidide and CH-CH₂O); 3,84 (m, 4H, H₁ isoidide); 2,06 (dd, 8H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz and ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1,49 (tt, 4H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz and ³J_{H-H} = 7,5 Hz, CH₂-CH₂-CH₂).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) : $\delta = 138,6$ (2C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$); 135,0 (2C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$); 125,9 (2C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{O}$); 114,7 (2C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 85,4 (2C, C_3 isoidide); 82,5 (2C, C_2 isoidide); 72,3 (2C, C_1 isoidide); 70,4 (2C, $\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$); 33,2 (2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$); 31,7 (2C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 28,1 (2C, $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$).

IV.4. Mesure de la variation de la PIT par ajout d'alcool

Produits utilisés

$\text{C}_{8,2}\text{OH}$ est purifié par simple distillation après séchage sur MgSO_4 . Le C_{10}E_4 pur a déjà été précédemment synthétisé au laboratoire selon la littérature [100, 144]. Le C_8OH (98%) acheté chez Acros est utilisé sans purification supplémentaire.

Protocole de mesure

La température d'inversion de phase peut être mesurée par conductimétrie en ajoutant un électrolyte (NaCl) dans l'eau. Si la phase continue est aqueuse, une conductivité est mesurée ce qui n'est plus le cas dans une émulsion du type Eau/Huile (Figure 3–25).

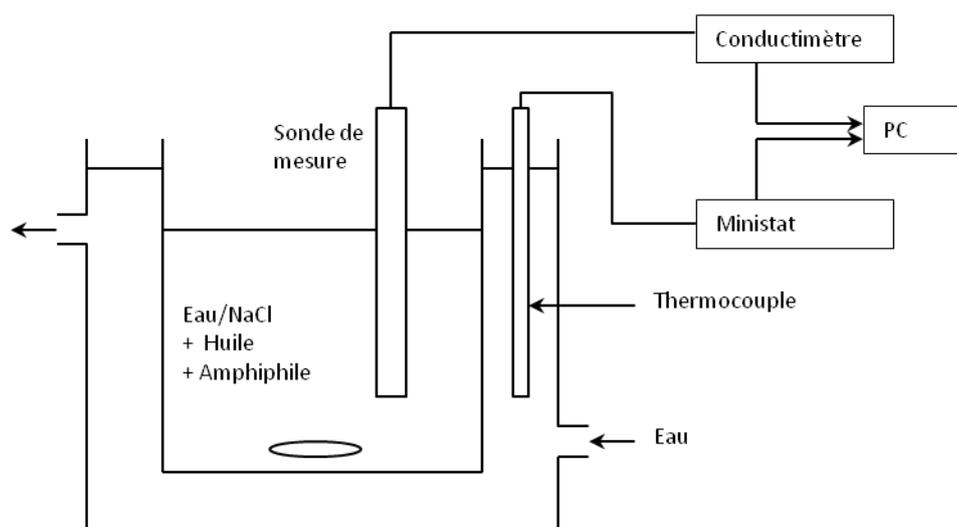


Figure 3–25. Schéma du montage de mesure de la température d'inversion de phase

Dans un pilulier de 20mL, un mélange (Eau+NaCl)/*n*-octane/ C_{10}E_4 (5mL $\text{NaCl } 10^{-2}\text{M}$ / 5mL / 300mg C_{10}E_4) est préparé. Le récipient est placé dans un cristallisateur dans lequel circule de l'eau thermostatée par un ministat ($\pm 0,1^\circ\text{C}$), programmé par ordinateur. Un conductimètre est placé dans la solution permettant de mesurer la conductivité en fonction du programme de température : $5^\circ\text{C} \rightarrow 40^\circ\text{C} \rightarrow 5^\circ\text{C}$ $1^\circ\text{C}/\text{min}$. On obtient le profil de conductivité en fonction de la température représenté dans la Figure 3–26.

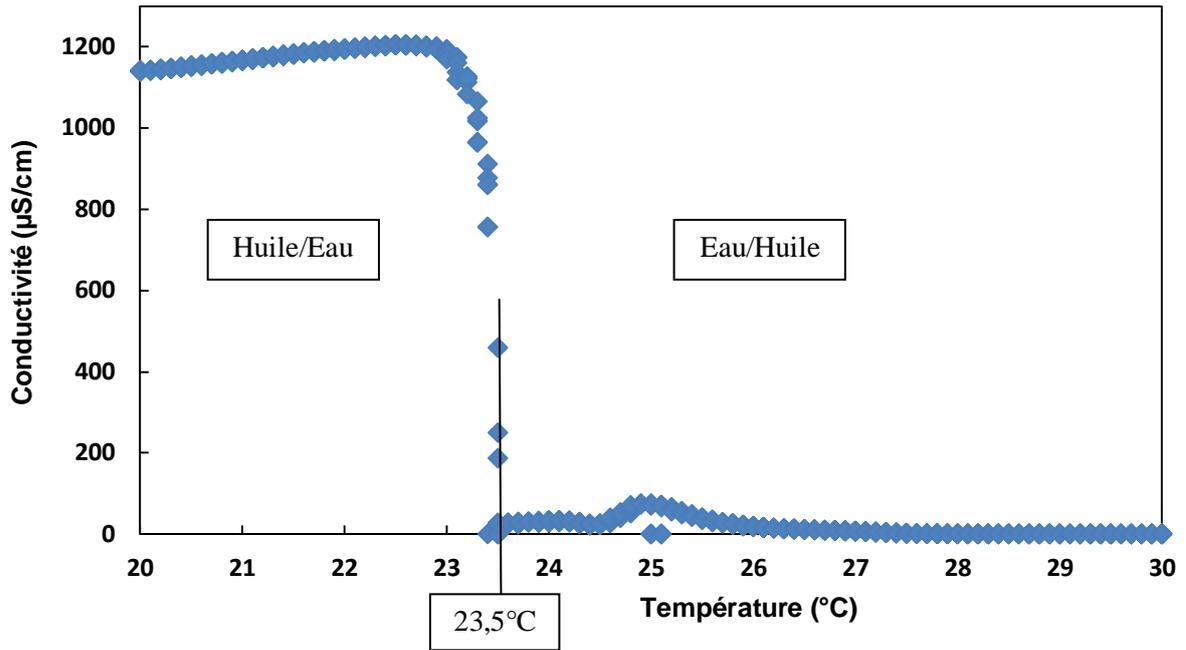


Figure 3–26. Exemple de mesure de conductivité en fonction de la température pour le système (Eau+NaCl)/*n*-Octane/ $C_{10}E_4$ sans ajout d'alcool.

La température d'inversion de phase est donc clairement déterminée par la chute de la conductivité. Deux mesures (au chauffage et au refroidissement) sont effectuées et moyennées.

Ce chapitre présentera les méthodes d'analyses mises en œuvre pour l'identification des télomères du sorbitol et les résultats obtenus en milieu aqueux. Une méthode de purification et d'hydrogénation a été mise au point pour obtenir une fraction de mono-éther en C₈ du Sorbitol (C₈Sorbitol). Les propriétés physicochimiques de ces composés ont, dans un deuxième temps, été étudiées et comparées à celles des APGs comme l'octyl glucoside (C₈G₁) afin de positionner ces nouveaux produits par rapport à des applications potentielles en tant qu'agent moussant.

I. Synthèse et purification du mono-octyl sorbitol

I.1. Acétylation des télomères pour analyses GC

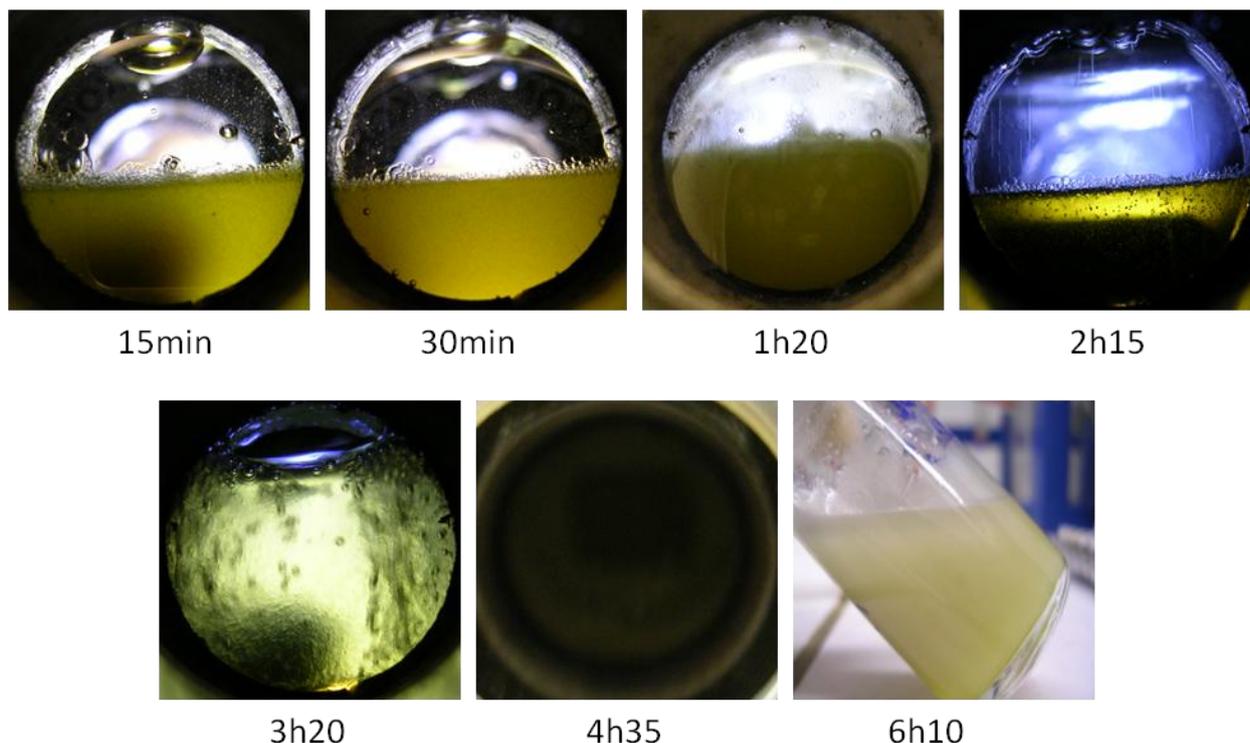
Afin de quantifier les télomères de sorbitol, la technique d'acétylation pyridinée des télomères pour l'analyse GC à haute température a été étudiée. Cette méthode, déjà utilisée au laboratoire pour les télomères issus du saccharose [63], a permis d'analyser et de quantifier des groupes de produits possédant un nombre de substitution spécifique. La conversion est calculée à partir de l'étalonnage du sorbitol acétylé. Cependant, l'analyse par GC est limitée par la masse des produits acétylés et leur faible volatilité, empêchant la détection de télomères de masses supérieures à celles des trioctadiényléthers de sorbitol.

I.2. Télomérisation préliminaire du sorbitol et observation du milieu

Les premiers essais de télomérisation du sorbitol sont réalisés avec le même matériel (autoclave de 100mL) et dans les mêmes conditions que pour l'étude de télomérisation du butadiène avec l'isosorbide. La réaction a notamment été effectuée dans un milieu riche en sorbitol (4,5g de polyols pour 0,5mL d'eau).

Dans ces conditions, un degré de substitution proche de 3 est généralement obtenu en fin de manipulation avec un taux de conversion quantitatif en sorbitol. Le sorbitol est un composé plus hydrophile que l'isosorbide conduisant à la formation de mono-éthers beaucoup plus solubles dans l'eau. De ce fait, le mono-éther de sorbitol n'est pas extrait de la phase catalytique comme dans le cas de l'isosorbide. De plus, la formation d'une émulsion au cours du temps favorise le transfert de matière entre le butadiène et la phase sorbitol conduisant à une forte réactivité (transferts de matière favorisés) et une diminution de la sélectivité en monotélomères.

Afin d'étudier et d'observer le comportement de la réaction, l'autoclave à fenêtre en quartz a été utilisé (Figure 4-2). Dans ce cas, la réaction est conduite dans un milieu plus dilué (4mL d'eau) avec un excès de butadiène (7,5eq/sorbitol).



Conditions : Sorbitol = 25mmol (4,55g) ; $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Sorbitol}} = 7$; $\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 0,05\% \text{mol}$;
 $\frac{\text{TPPTS}}{\text{Pd}} = 4$; 0,5%mol NaOH ; $V_{\text{eau}} = 4\text{mL}$; $T = 50^\circ\text{C}$

Figure 4–2. Etude de la télomérisation du sorbitol avec un autoclave à fenêtres au cours du temps. Photos prises après arrêt de l'agitation et démixtion des phases (<10min).

Durant les 30 premières minutes, le milieu est biphasique avec une phase aqueuse jaune contenant le sorbitol et le catalyseur et une phase limpide de butadiène au dessus.

Au bout de 3h, le système, bien que toujours biphasique, se présente sous forme de gouttelettes d'eau en suspension dans une phase organique principalement de butadiène jusqu'à la formation d'une émulsion persistante qui ne laisse plus passer la lumière (cf. photo à 4h35). La réaction forme donc des télomères aux propriétés tensioactives qui facilitent le mélange des deux phases. Cette mise en émulsion permet d'avoir des conversions élevées du sorbitol ainsi qu'un degré de substitution important de 2,1. A la sortie de l'autoclave, le brut de réaction est une émulsion légèrement jaune caractéristique de tous les tests effectués avec le sorbitol. Elle finit par se séparer en deux phases au bout d'une journée au repos. Après analyses par acétylation/GC des phases, les monotélomères se partagent entre les 2 phases tandis que les ditélomères (et alkylation supérieure) sont principalement dans la phase organique.

Dans le but de synthétiser une quantité suffisante de monotélomères pour pouvoir effectuer des études physicochimiques, des réactions ont été conduites avec des quantités de 18g de sorbitol. En se basant sur les résultats obtenus en télomérisation de l'isosorbide ainsi que l'expérience du laboratoire dans le

domaine, les conditions réactionnelles ont été modifiées. Le milieu biphasique a été renforcé par l'utilisation d'eau en proportions plus importantes (15 à 30mL d'eau) afin de favoriser les extractions dans une vraie phase butadiène liquide. Un volume de butadiène plus important (de 15 à 30mL, 2,2 à 4,4 éq.) a été utilisé pour optimiser la réactivité en gardant une bonne sélectivité vers les composés amphiphiles. La quantité de TPPTS a été augmentée afin d'améliorer la stabilisation du catalyseur dans une phase aqueuse de volume plus important. Les réactions ont été conduites dans un réacteur de 200mL muni d'une agitation mécanique pour un mélange efficace des phases. Plusieurs essais avec des temps de réactions différents ont été effectués puis analysés via la méthode d'acétylation en GC. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-1.

Entrée	Eau (mL)	Butadiène / Sorbitol	Température / Temps	Sélectivité (%)			Conv. Sorbitol (%)	TON
				Mono C _{8:2}	Di C _{8:2}	Tri C _{8:2}		
1*	30	2,2	24h 50°C	89,3	10,7	0,0	33,3	730
2**	15	4,4	18h 50°C	84,5	15,5	0,0	32,2	740
3**	15	4,4	16h 65°C	80,0	18,9	1,2	49,1	1190

Conditions : Sorbitol = 0,1mol (18g) ; Pd(OAc)₂ = 0,05% (vs sorbitol) ; NaOH = 2,5mmol ;

$$* \frac{TPPTS}{Pd} = 16 ; ** \frac{TPPTS}{Pd} = 8.$$

Tableau 4-1. Télomérisation du sorbitol en milieu biphasique aqueux

En utilisant un volume d'eau de 30mL, une conversion de 33% du sorbitol est obtenue avec une bonne sélectivité en mono de 89% (entrée 1).

L'utilisation d'un rapport TPPTS/Pd de 8, en doublant la quantité de butadiène et en diminuant la proportion en eau (entrée 2) conduisent à la même conversion que l'entrée 1 pour un temps de réaction de 6 h. Fort logiquement, l'augmentation de la température à 65°C entraîne une amélioration de la réactivité (TON = 1190), la conversion du sorbitol est plus importante tout en conservant une proportion de monotélomères supérieure à 80%. Comme dans le cas de la télomérisation des PEG et de l'isosorbide en milieu aqueux, des octadiénols (< 10%) sont formés en fonction de la quantité d'eau utilisée.

En fin de manipulation, le dégazage du butadiène entraîne la formation d'une mousse abondante, non présente lors des premiers essais avec une quantité d'eau faible (0,5mL). Cette observation indique des propriétés moussantes intéressantes du brut de réaction.

Purification des télomères

Pour l'étude des propriétés physicochimiques, une purification est nécessaire pour obtenir un mélange de monotélomères non séparables exempt de tout autre sous-produit de réaction. La première étape consiste à éliminer les résidus de sorbitol par précipitation de ce dernier dans le dichlorométhane, puis de séparer les produits sur colonne flash chromatographique. Un éluant polaire composé de méthanol, de

dichlorométhane et d'acétone a permis d'obtenir 12g de fraction de monotélomères ($C_{8:2}$ Sorbitol, DS=1), environ 6g de ditélomères ($Di(C_{8:2})$ Sorbitol, DS= 2) et un résidu correspondant aux télomères polysubstitués (≥ 3) et d'octadiénols à partir d'environ 20 g de brut.

Les composés saturés sont obtenus par hydrogénation, catalysée par du palladium sur charbon.

I.3. Analyse des fractions de télomères de sorbitol

L'analyse RMN 1H et ^{13}C du mélange de mono-éthers de $C_{8:2}$ Sorbitol met en évidence la présence de nombreux isomères. La multitude de produits peut s'expliquer par le fait que la chaîne $C_{8:2}$ peut être ramifiée ou linéaire d'une part et qu'il existe six positions différentes de substitution sur le sorbitol d'autre part. La présence de chaînes ramifiées étant en général faible ($< 5\%$), nous avons orienté notre étude sur la position d'alkylation du sorbitol. Dans la suite de ce manuscrit, les télomères de « sorbitol secondaires » correspondront aux télomères alkylés sur un OH secondaire. Tandis que les télomères de « sorbitol primaires » seront assimilés aux éthers sur un alcool primaire.

Pour affiner la définition du mélange, une étude HPLC des composés insaturés a été effectuée sur une colonne greffée C_{18} avec un éluant à base d'acétonitrile/eau (80/20) sur les fractions pures et sur le brut de télomérisation (Figure 4–3).

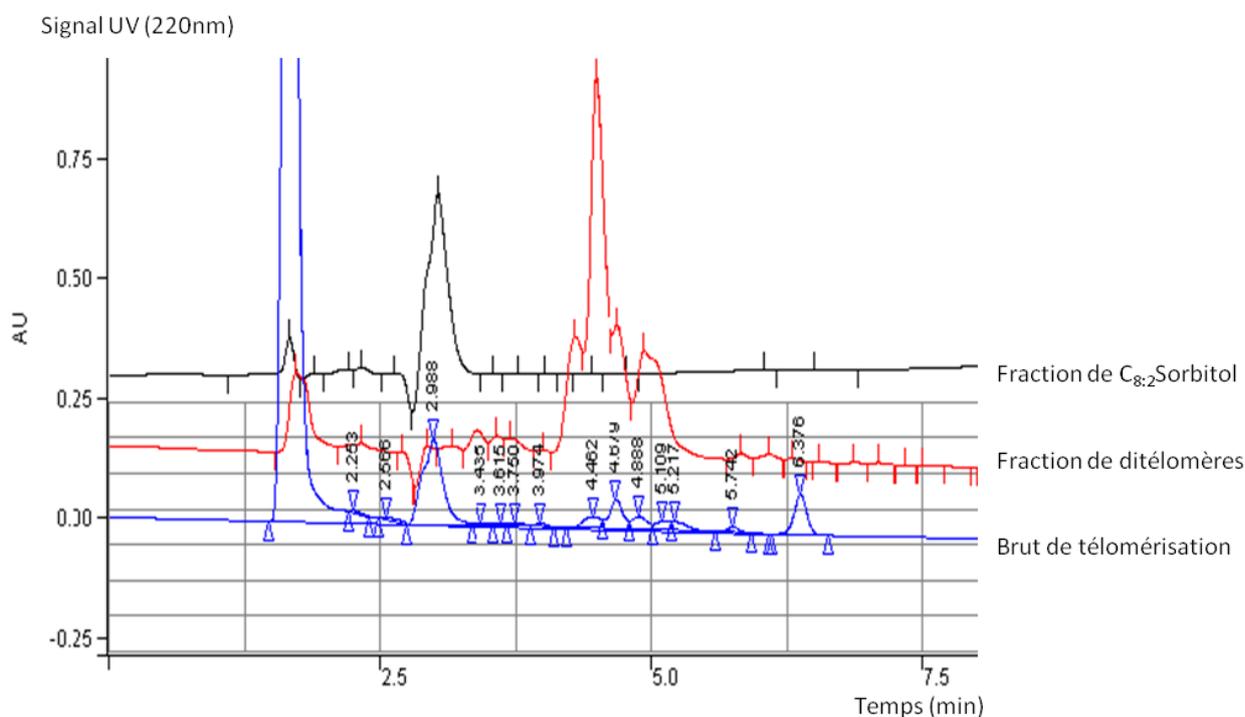


Figure 4–3. Etude HPLC du brut de télomérisation du sorbitol et de ses fractions purifiées

Dans ces conditions, les fractions sont parfaitement séparées entre les monotélomères (temps de rétention (Tr) = 3 min) et les ditélomères (Tr = 4,4 à 5,2 min).

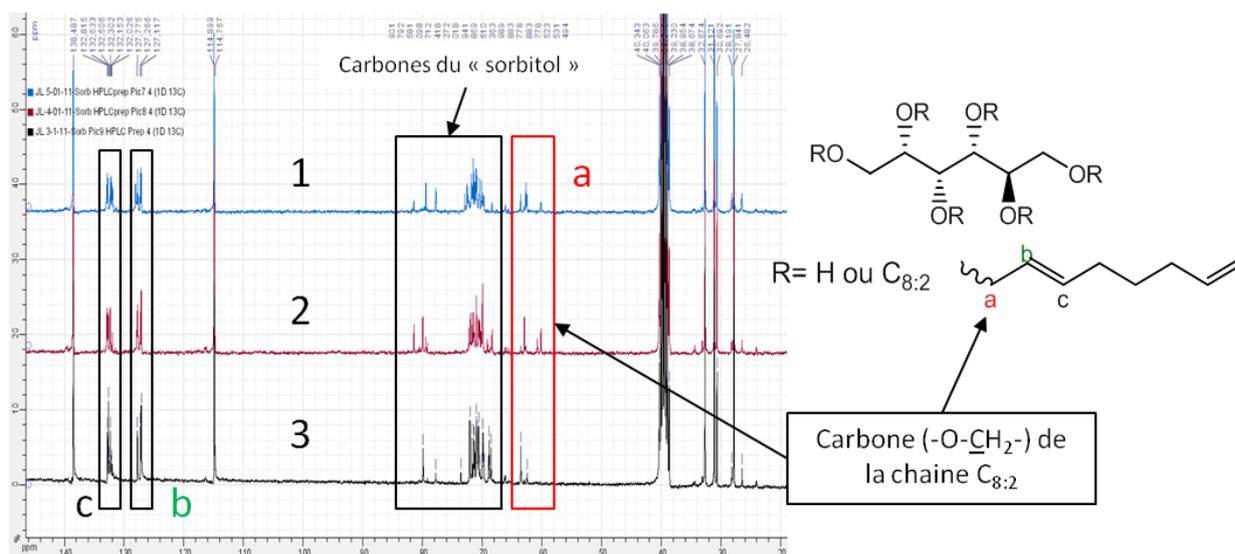


Figure 4-5. Etude RMN ^{13}C des fractions 1, 2 et 3 séparées par HPLC préparative

Le carbone allylique « a » de la chaîne alkyle, ainsi que les protons qu'il porte, présentent des déplacements chimiques en RMN ^{13}C et ^1H qui varient sensiblement en fonction de la position d'alkylation sur le sorbitol. Ce sont donc ces signaux qui ont été plus particulièrement étudiés pour mieux décrire les monotélomères. Pour diminuer la complexité des spectres en RMN ^1H , la fraction C_8 sorbitol a été lyophilisée dans D_2O pour éliminer les signaux des OH du sorbitol.

Un spectre proton dans CDCl_3 , à 300MHz, ne permet pas de différencier les protons du sorbitol de ceux de la chaîne octyle ($\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$ -) (4,2 - 3,2ppm = 10H). Une analyse à plus haut champ (700MHz) permet d'obtenir une séparation notable des pics de cette zone. Une corrélation proton-proton (COSY) permet d'observer deux signaux distincts de ($\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$ -) de la chaîne C_8 caractérisant les types d'alcools alkylés (Figure 4-6). Une corrélation proton-carbone (HSQC) et une analyse carbone (DEPT) permet de différencier les alcools primaires ou secondaires alkylés. Ainsi, l'intégration de la zone 3,43 et 3,51 ppm conduit à la quantification des isomères.

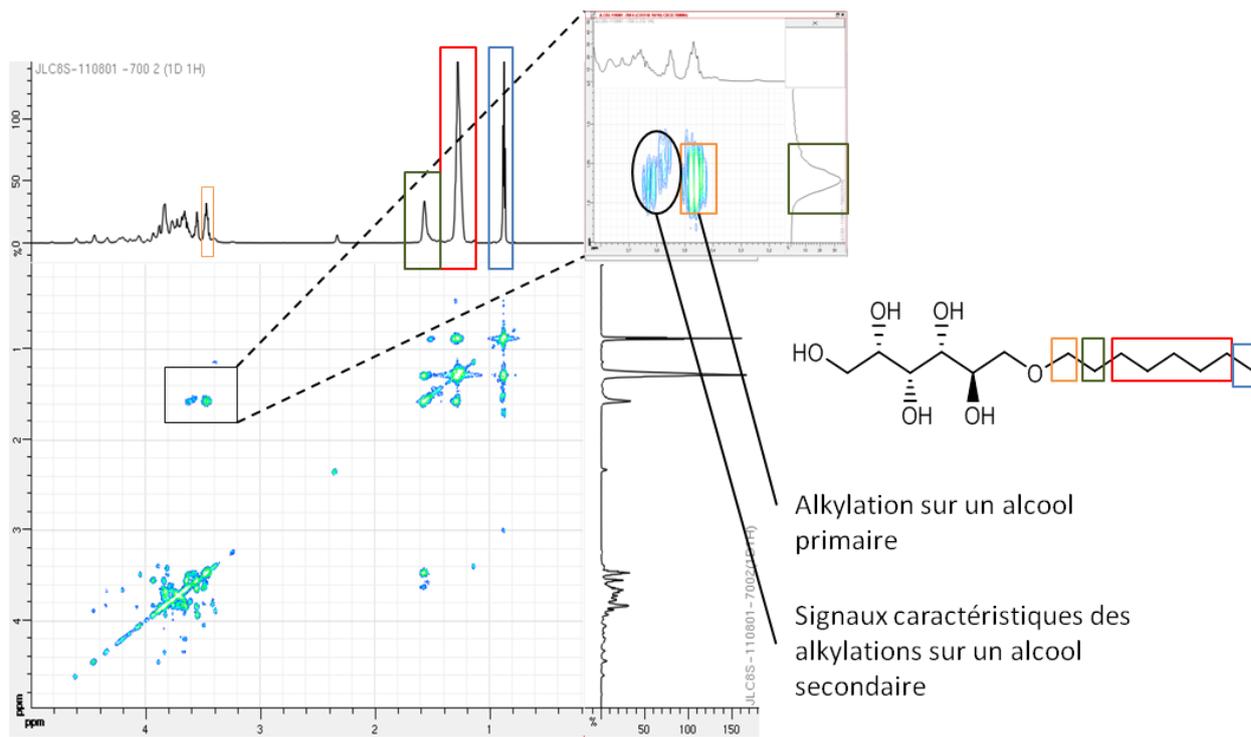


Figure 4–6. Détermination des proportions de sorbitol alkylé sur un alcool primaire ou secondaire par RMN COSY.

La proportion de C₈Sorbitol sur les alcools primaires est comprise entre 65-70% avec 30-35% d'autres isomères sur les alcools secondaires.

Une autre méthode d'analyse consiste à dériver la fraction C₈Sorbitol sous sa forme benzylée. Un spectre RMN de corrélation ¹H-¹³C (HSQC) permet de différencier les différentes catégories de proton (Figure 4–7). Ainsi, le spectre RMN ¹H, même à 300MHz, présente deux signaux clairement intégrables à 3,4 et 3,5ppm, attribués aux télomères de sorbitol primaires.

Spectre HSQC (Corrélation ^1H - ^{13}C)

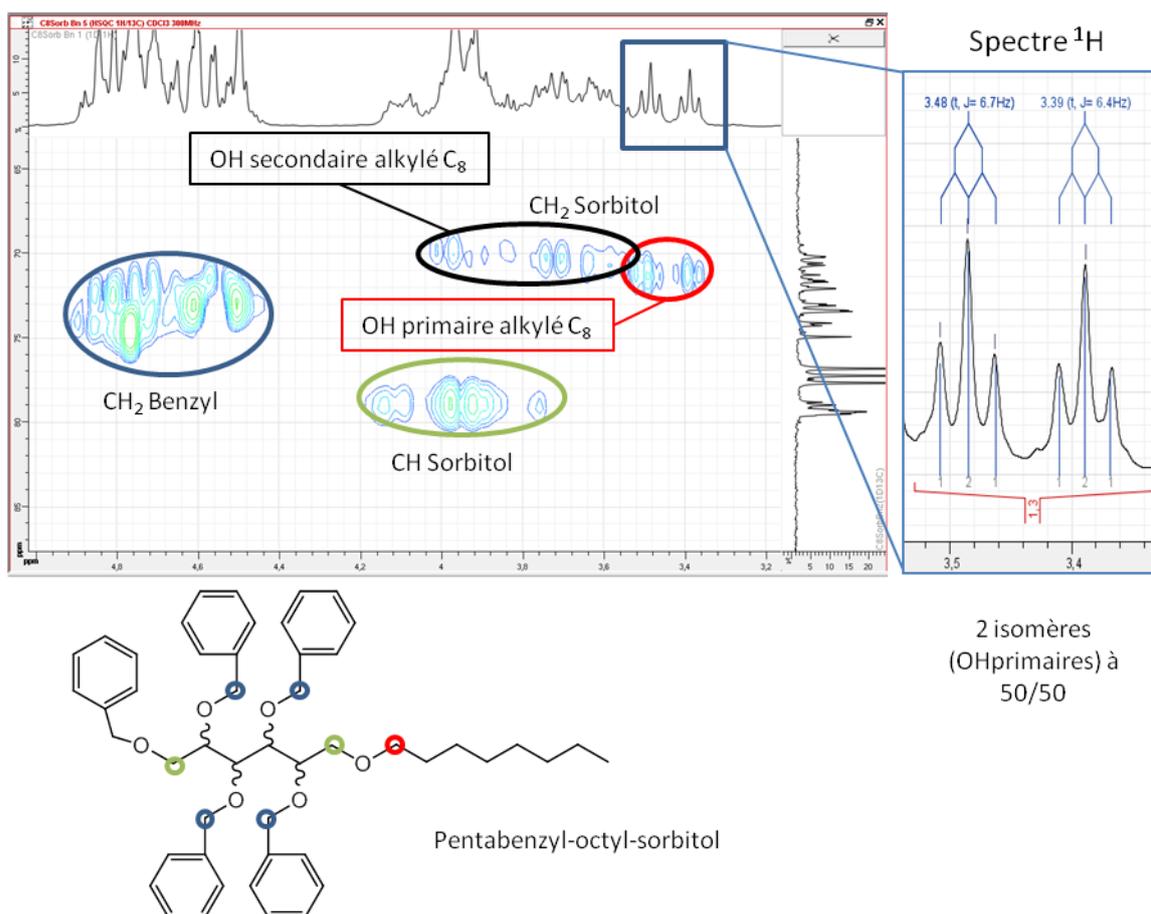


Figure 4–7. Analyse de la fraction C_8 Sorbitol benzylée par RMN 2D ^1H - ^{13}C (HSCQ) et 1D ^1H .

Les deux triplets en RMN ^1H correspondent donc aux deux isomères de sorbitol primaires présents en proportions égales. Un rapport de 65% de télomères de sorbitol primaires est obtenu, ce qui confirme la mesure effectuée directement à partir du spectre de RMN ^1H du produit non benzylé.

Il est intéressant de noter que cette dérivation permettrait d'améliorer la séparation par HPLC des isomères de sorbitol benzylés qui sont, par ailleurs, bien plus efficaces en absorption UV que les dérivés octadiényles simples.

I.4. Synthèse d'un C_8 Sorbitol parfaitement défini par chimie organique classique

La télomérisation d'un sorbitol partiellement protégé permettrait d'obtenir des monotélomères (ou des ditélomères) bien définis facilitant l'attribution RMN et la détermination des propriétés physicochimiques. Ainsi, la protection sélective du sorbitol à partir du chlorure de triphénylméthane (chlorure de trityle) est décrite dans la littérature [145]. Ce composé fortement encombré ne réagit qu'avec les alcools primaires permettant ensuite la benzylation des alcools secondaires. Après déprotection sélective de ces groupements trityls, le 2,3,4,5-tétrabenzyl sorbitol est obtenu (Figure 4–8).

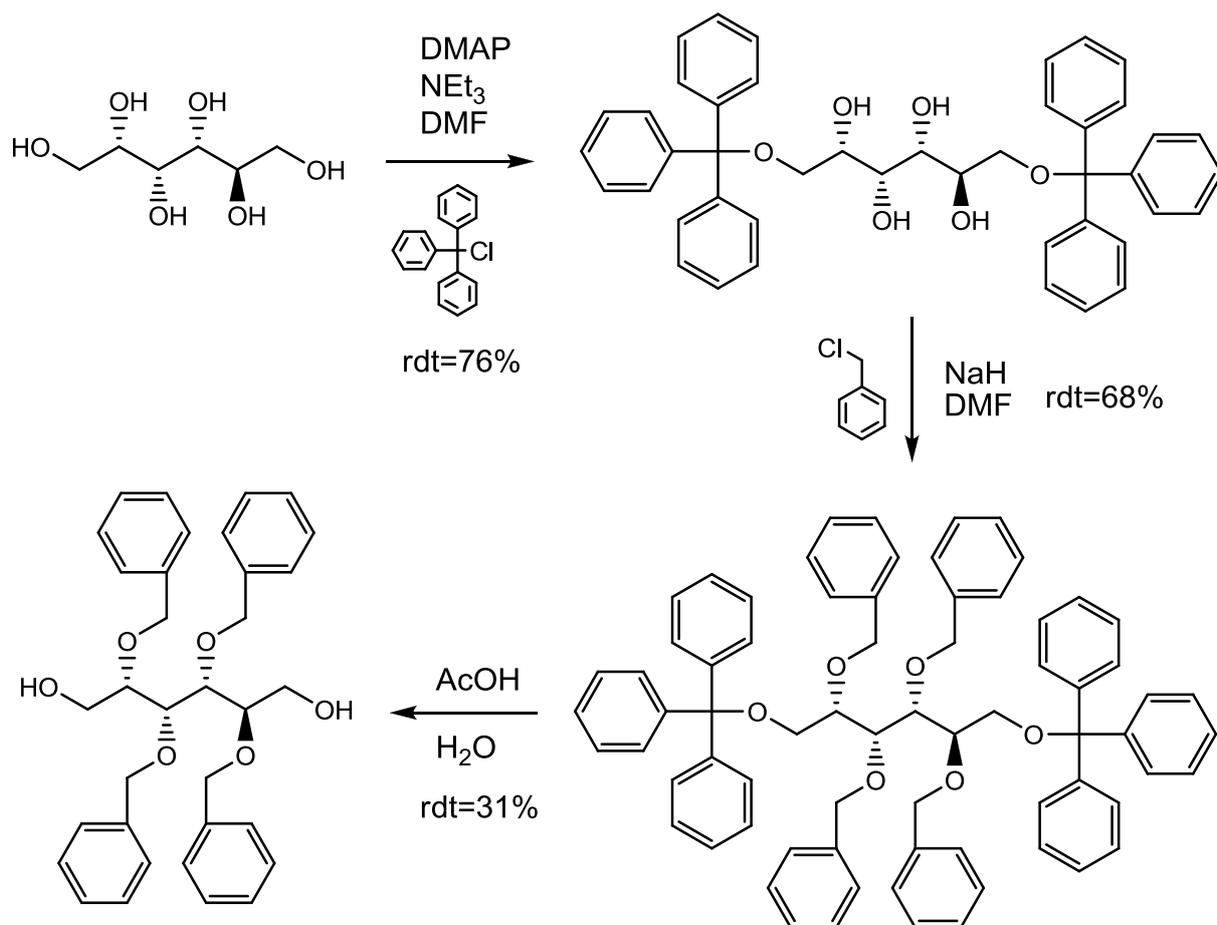


Figure 4–8. Synthèse du 2,3,4,5-tétrabenzyl sorbitol précurseur de télomères du sorbitol mieux définis

Un rendement global de 16% est obtenu pour le tétrabenzyl sorbitol.

La télomérisation a été effectuée sur ce composé dans le toluène avec une charge catalytique de 1,5% par rapport au substrat. Cependant, une conversion très faible (< 10%) est observée. Les télomères benzylés sont en effet plus encombrés et peuvent interagir comme ligand sur le métal bloquant ainsi la réactivité. Muzart et al. [56] ont mis en évidence cette baisse de réactivité sur les dérivés benzylés de l'arabinose. Des quantités catalytiques de 5% par rapport au substrat dans un solvant polaire comme l'acétonitrile ont été nécessaires pour obtenir une conversion quantitative en 24h.

L'étude est toujours en cours au laboratoire pour optimiser la synthèse du sorbitol benzylé. L'obtention d'un composé C_8 Sorbitol pur, soit par télomérisation ou soit par la réaction Williamson avec le bromure d'octyle est envisagée.

1.5. Conclusion sur la télomérisation du sorbitol

La télomérisation du sorbitol conduit à la formation de nombreux isomères liés à la complexité du substrat. L'utilisation de la catalyse en milieu biphasique à tout de même permis d'obtenir des bruts de

télomérisation riches en monotélomères (80%) avec un rendement modeste (50%). Une fraction de monotélomère a été purifiée par une colonne chromatographique. Elle est composée de 65% de monotélomère de sorbitol alkylé sur les OH primaires (50/50), le reste étant des alkylations sur une fonction OH secondaire. La présence de télomère ramifié reste faible (<5%). La fraction C_{8,2}Sorb utilisée pour obtenir les C₈Sorb saturés possède donc, *a priori*, la même composition en isomères.

Afin d'obtenir des télomères purs, la protection sélective du sorbitol a été effectuée avec succès. Cependant, l'étape de télomérisation sur ce substrat tétabenzylé demande encore à être optimisée.

II. Propriétés physicochimiques des mono-octyl éthers de sorbitol en comparaison de l'octyl-β-D-glucoside

Pour positionner les mono-octyl éthers de sorbitol obtenus (C₈Sorb) par rapport à un alkyl polyglucoside correspondant, les tensions de surface, la formation de cristaux liquides lyotropes et le comportement en système pseudo-ternaire (eau/huile/tensioactif+alcool) ont été étudiées en comparaison de l'octyl-β-D-glucoside (C₈G₁).

II.1. Système binaire Amphiphile/Eau

II.1.1. Concentration minimale d'agrégation

L'évolution de la tension de surface de solutions aqueuses en fonction de la concentration en mono-octyl éthers et mono-octadiényl éthers de sorbitol a été étudiée dans les mêmes conditions que pour les C₈E_j. Les courbes sont présentées dans la Figure 4-9 avec les valeurs caractéristiques dans le Tableau 4-2.

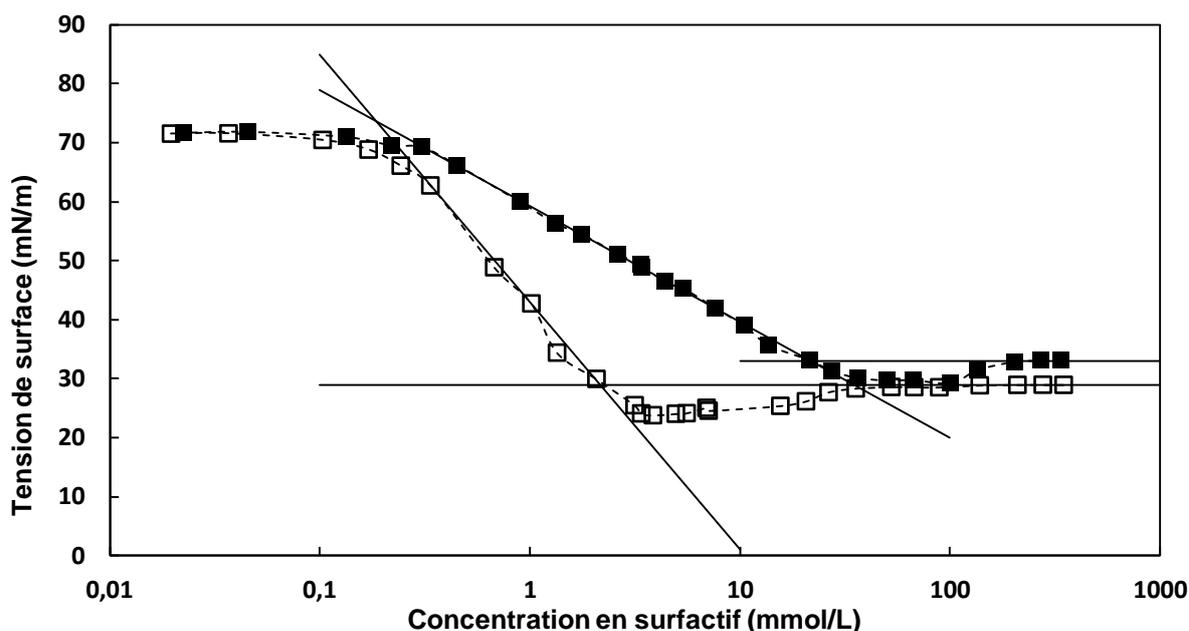


Figure 4-9. Courbe de tension de surface du C₈Sorbitol(□) et du C_{8,2}Sorbitol(■)

Comme précédemment, on observe que la concentration d'agrégation, que nous continuerons à appeler MAC pour ces composés, est supérieure pour le dérivé insaturé (C_{8,2}Sorbitol), traduisant une plus faible hydrophobie de la chaîne octadiényle. Ce dernier possède une MAC de 35mmol/L largement supérieure à celle des dérivés insaturés obtenus par télomérisation du xylose C_{8,2}Xylose (1,9mmol/L [89]), indiquant une plus forte hydrophilie de la tête polaire sorbitol.

Composé	MAC (mmol/L)	Tension de surface à l'équilibre (mN/m)	a ₀ (Å ² /molécules)
C ₈ Sorb (a)	2,2	28,9	(22)*
C _{8,2} Sorb (a)	35	33,0	48
C ₈ G ₁ (b)	25	30,2	42
C ₁₀ G ₁ (b)	2,2	27,7	47

Tableau 4-2. Comparaison des valeurs de MAC des dérivés de sorbitol synthétisés (a) et des C₈G₁ et C₁₀G₁ (b) [146] *La valeur ne correspond pas au C₈Sorb pur

Le composé saturé possède une MAC de 2,2mmol/L avec une tension superficielle basse (28,9mN/m), indiquant une bonne activité de surface et potentiellement un bon pouvoir mouillant des solutions aqueuses obtenues. La présence d'un creux sur une large gamme de concentrations confirme la présence d'un mélange d'espèces possédant des propriétés amphiphiles.

Comparativement, l'octyl glucoside possède une MAC 10 fois supérieure (25mmol/L) à la fraction d'octyl sorbitol. Le C₁₀G₁ pur quant à lui possède une CMC et tension de surface à l'équilibre très proche de notre fraction de C₈Sorb.

Le calcul de l'excès de surface par la relation de Gibbs ne peut pas être effectué dans le cas des mélanges. En effet, la relation conduit à une valeur faible de 22Å²/molécule dans le cas des C₈Sorb alors que la tête polaire sorbitol devrait avoir une valeur proche, voire supérieure, à celle des PEG (50Å²/molécule) et du glucose (42-47Å²). On peut cependant noter que la grande différence de pente entre les dérivés insaturés et saturés du sorbitol indique que pour ces derniers, le tapissage de l'interface par les molécules amphiphiles est meilleur (abaissement plus rapide de la tension de surface à concentration égale d'amphiphile).

II.1.2. Diagramme binaire surfactif/eau

Le C₈Sorbitol et le C₈Glucoside sont des composés totalement solubles dans l'eau en toute proportion entre 0 et 100°C. Cependant à forte concentration, des phases de cristaux liquides se forment traduisant une association des composés observables sous microscope en lumière polarisée.

Afin d'observer la succession de phases cristallines liquides formées par les composés en fonction de la température, une expérience de contact a été réalisée : un morceau solide de C_8 Glucoside ou de C_8 Sorbitol est déposé sur une lame de microscope, puis pressé entre lame et lamelle. Une goutte d'eau est déposée sur le bord opposé et migre par capillarité vers le produit. Au contact de celui-ci, un gradient de concentration se crée et les phases cristallines liquides sont observables sous lumière polarisée par des textures caractéristiques. Cette méthode permet de mettre en évidence leur présence, mais ne donne pas d'indication sur le gradient de concentration.

Les cristaux liquides formés par le *n*-octyl- β -D-glucoside ont été identifiés et correspondent aux données de la littérature [147] (Figure 4–10).

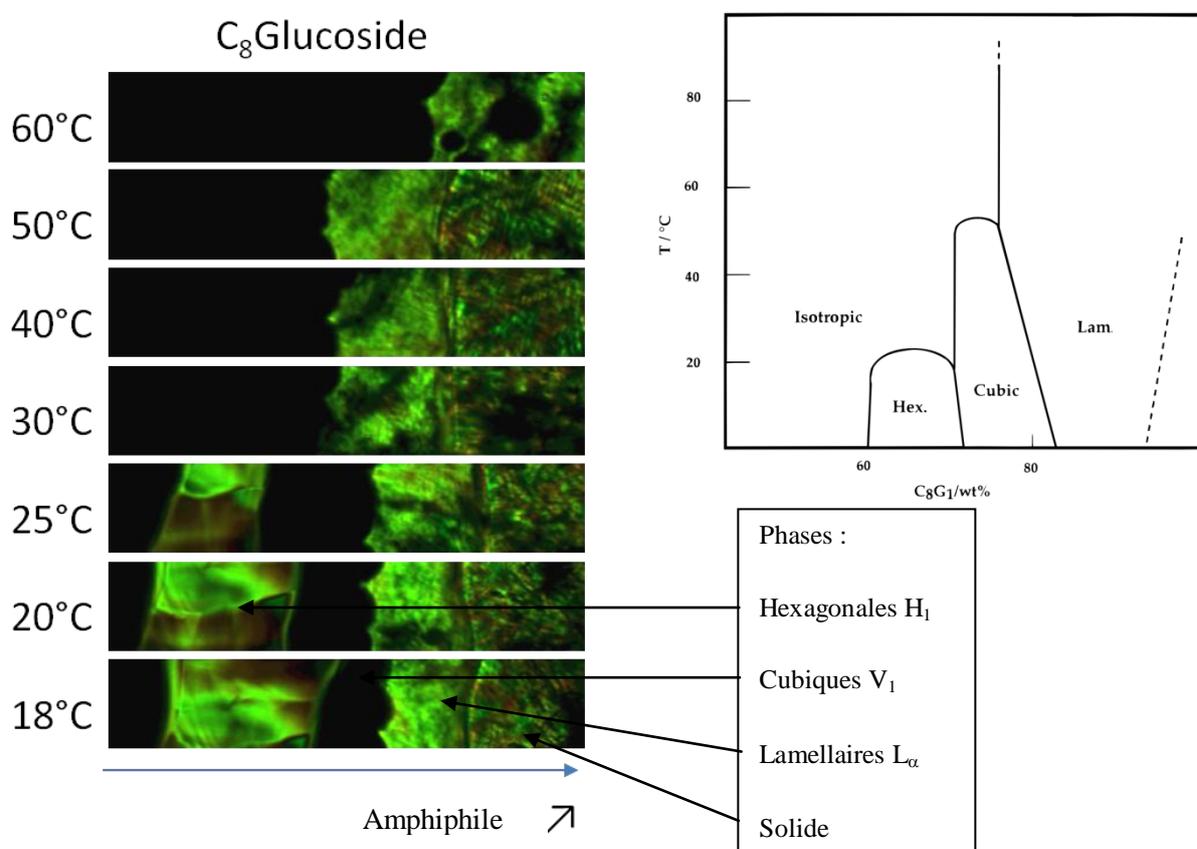


Figure 4–10. Observation des cristaux liquides sous microscope en lumière polarisée en fonction de la température pour le *n*-octyl- β -D-glucoside

Une phase hexagonale est observée à basse température et disparaît au delà de 25°C. La phase cubique n'est pas visible sous lumière polarisée car elle est isotrope mais elle peut être détectée par la forme des bulles d'air piégées dans cette phase (Figure 4–11).

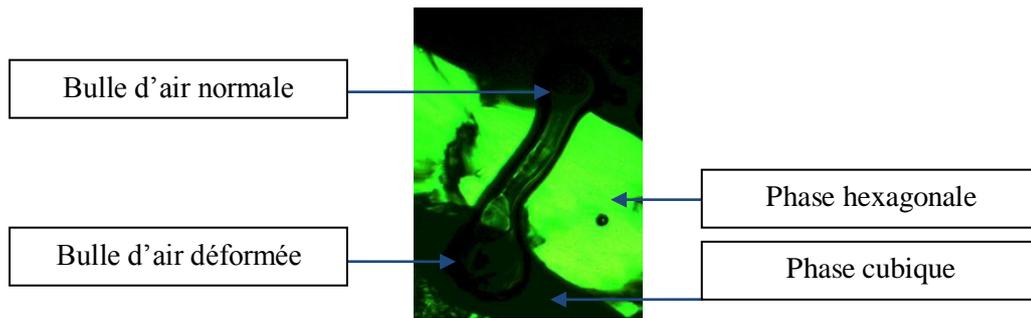


Figure 4–11. Migration d'une bulle d'air depuis une phase cristal liquide cubique

La même expérience a été réalisée sur le C_8 Sorbitol pour comparaison. Au cours de la montée en température, la viscosité des phases de cristaux liquides diminue, c'est pourquoi on observe un déplacement vers l'extérieur de la plaque expliquant l'élargissement des zones de cristaux liquides (Figure 4–12.).

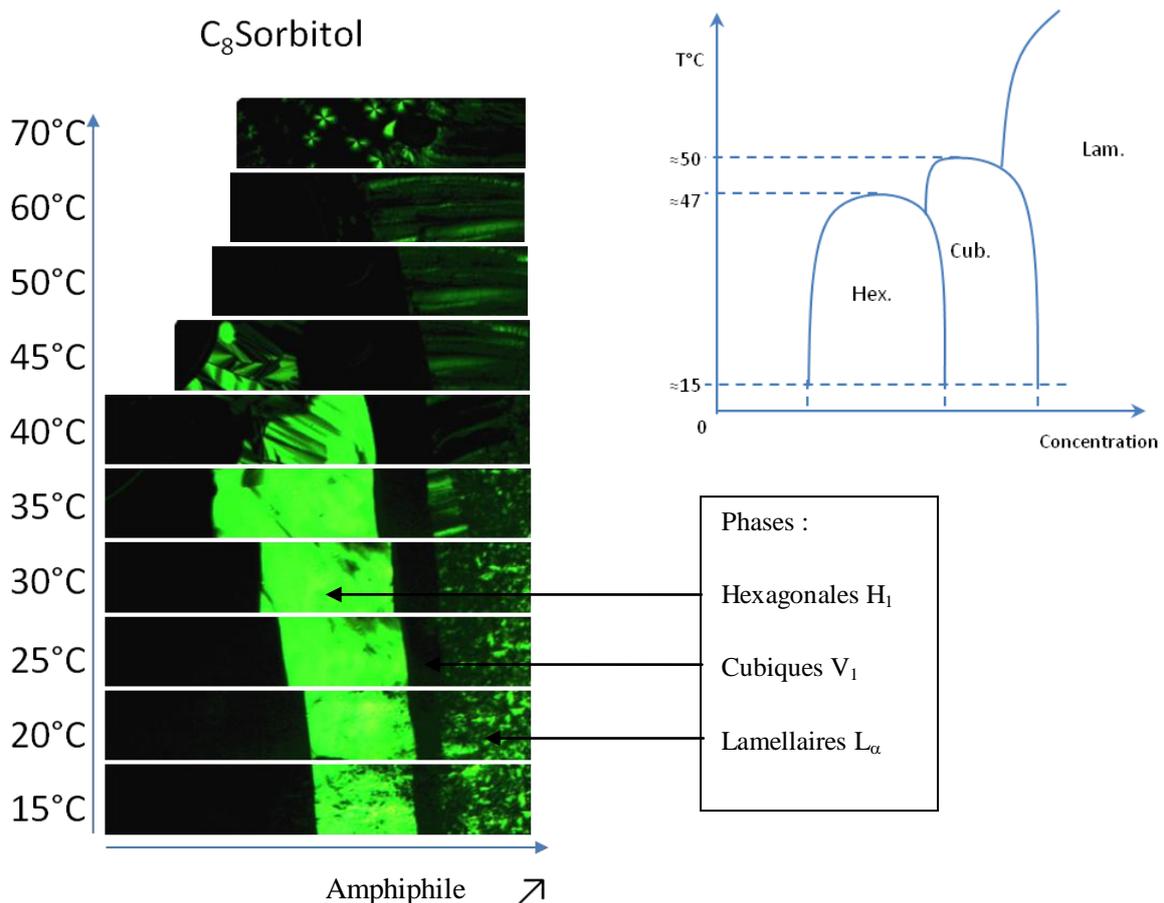


Figure 4–12. Observation des cristaux liquides sous microscope polarisé en fonction de la température pour le mono-octyl-sorbitol

Dans le cas du C_8 Sorbitol, on observe la même succession de phases de cristaux liquides. La température de disparition de la phase hexagonale est plus élevée que dans le cas du glucoside avec une valeur autour de 45-50°C et la phase cubique semble disparaître peu après celle-ci. Il est intéressant de noter que le

passage de C_8G_1 à C_9G_1 (Figure 4–13), entraîne une diminution de l’extension de la phase hexagonale et que seule une phase lamellaire est observée à 70% m/m pour le $C_{10}G_1$ [148].

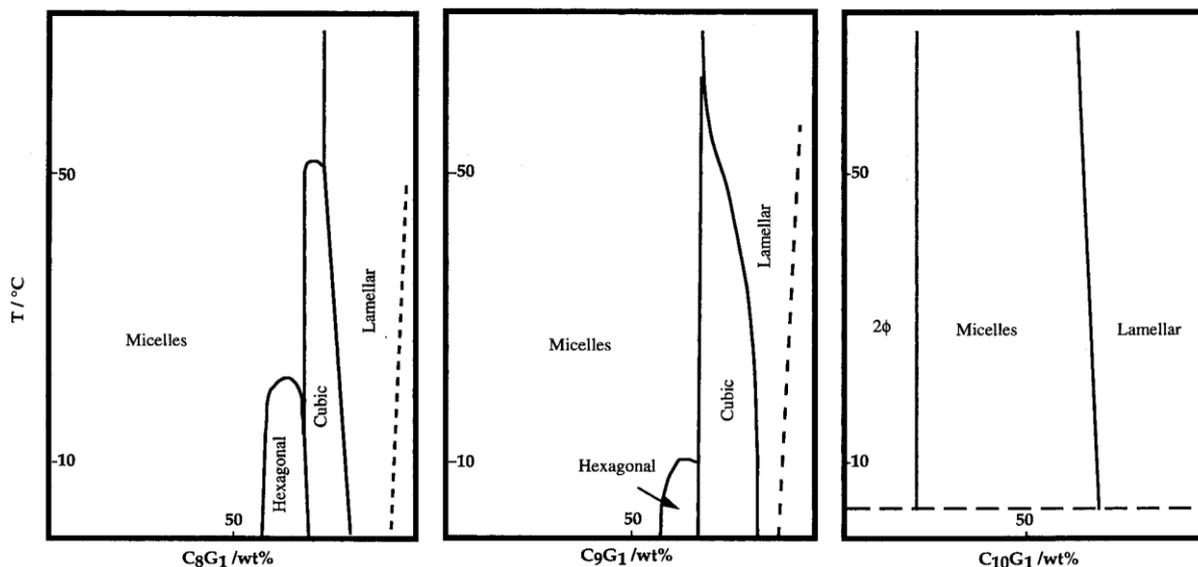


Figure 4–13. Evolution des phases de cristaux liquides en augmentant la taille de la chaîne du C_8G_1 au $C_{10}G_1$ [148]

Une étude supplémentaire est nécessaire afin de déterminer précisément les concentrations des zones de cristaux liquides mais le fait que la même succession de phases soit observée indique que le paramètre d’empilement moyen des mono-octyl éthers de sorbitol est proche de celui du *n*-octyl- β -D-glucoside. Comme la première phase cristalline rencontrée est une phase hexagonale, cela signifie que les micelles formées à plus basse concentration sont cylindriques, indiquant un paramètre d’empilement proche de $\frac{1}{2}$ et une tête polaire de taille moyenne [149].

II.2. Comportement en système pseudo-ternaire

L’étude du comportement en système ternaire (eau/huile/amphiphile) dans le cas des C_iE_j était effectuée efficacement en variant la température grâce aux propriétés de désolvation des fonctions éthers. Dans le cas des dérivés du glucose et du sorbitol, la solubilité est peu influencée par la température car l’hydrophilie des têtes polaires est intrinsèque aux fonctions OH et n’est plus liée à des effets de solvation. La température ne peut donc plus être utilisée comme variable de formulation, et dans ce cas, le HLD va être modifié en jouant sur le pourcentage d’alcool ajouté au milieu (comme dans le cas des mesures de PIT effectuées précédemment avec le $C_{10}E_4$ et l’ajout d’octanol).

Le *n*-butanol a été choisi comme additif et ce système peut être représenté sous la forme d’un diagramme pseudo-ternaire eau/*n*-octane/(amphiphile + *n*-butanol) en posant comme changement de variable :

γ = la proportion d’amphiphiles (alcool+amphiphile) par rapport à tous les composés

δ = la proportion de *n*-butanol par rapport au composé tensioactif

En utilisant ce changement de variable, le C₈Sorbitol a été comparé au C₈Gluc_{1,46} de la littérature étudié dans les mêmes conditions. Des fish déformés, non symétriques sont représentés dans la Figure 4–14. Dans le cas du C₈Sorb, une étude plus fine des transitions de Winsor est nécessaire pour obtenir un diagramme de « fish » mieux défini.

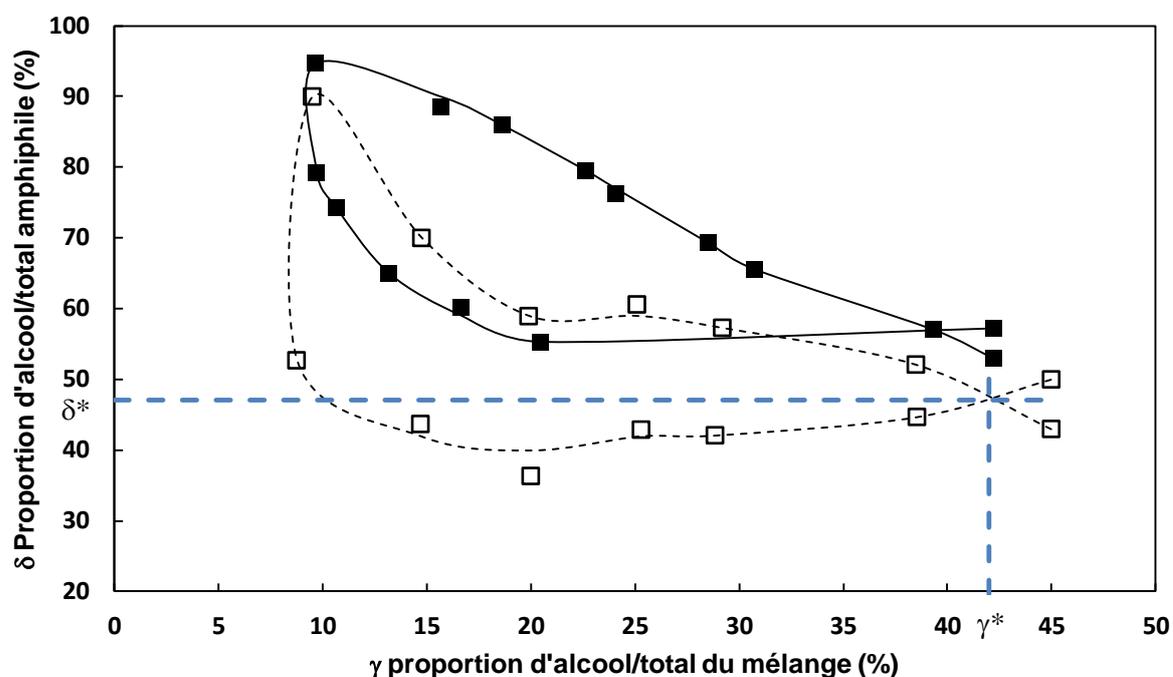


Figure 4–14. Diagramme de fish d'un système pseudo-ternaire Eau/*n*-octane/(Amphiphile + *n*-butanol) avec le C₈Sorb(□) et le C₈G_{1,46}(■) [150] à 40°C.

L'alcool s'adsorbe à l'interface eau/huile en complément de l'amphiphile. Comme le OH du butanol est négligeable comparée aux têtes polaires glucose et sorbitol, le nombre de chaîne alkyle augmente à l'interface avec la quantité de butanol rendant l'interface plus hydrophobe et des transitions WI-WIII-WII sont observées. Tout comme dans le cas de la température, la proportion de *n*-butanol (δ^*) à la formulation optimale est une indication sur l'hydrophilie de la molécule. Les valeurs des croix de fish sont résumées dans le Tableau 4–3.

Composé	γ^* (%)	δ^* (%)
C ₈ Sorb (a)	≈ 42	≈ 47
C ₈ G _{1,46} (b)	39,1	56,8
C ₁₀ G ₁ (c)	23,2	28,8

Tableau 4–3. Caractéristique de la croix de fish du système Eau/*n*-octane/(Amphiphile+*n*-Butanol) à 40°C. (a) synthétisé par télomérisation/hydrogénation, (b) [150], (c) à 25°C [151]

La formation d'un Winsor III pour le C₈Sorb nécessite moins de butanol (10 à 15% de δ en moins par rapport au C₈G_{1,46}). Les 5 hydroxyles libres de la fraction de C₈Sorbitol apportent donc une hydrophilie plus faible qu'un motif moyen de 1,46 glucoside. La concentration en amphiphile (γ) caractérise la capacité de co-solubilisation de l'eau et de l'huile : plus la concentration en alcool est faible plus le composé est efficace. Le C₈Sorb possède une concentration γ^* de 42% légèrement supérieur au C₈G_{1,46}, ces deux mélanges ont donc des propriétés de solubilisation proches. Comme l'influence de la température est mineure sur ces composés, une comparaison avec le C₁₀G₁ à 25°C peut être envisagée et permet de mettre en évidence une efficacité accrue de ce dernier en terme de solubilisation ($\gamma^* = 23,2\%$) comparé aux C₈Sorb ou au C₈G_{1,46} ($\approx 40\%$) grâce à une chaîne alkyle plus longue. L'hydrophilie du C₁₀G₁ est aussi plus faible que les dérivés du sorbitol ($\gamma^* = 28,8\%$ contre 47% respectivement).

Bien que la fraction de C₈Sorb possède une MAC proche du C₁₀G₁, ses propriétés en systèmes ternaires se rapprochent plus du C₈G_{1,46}. Des essais de solubilisation de molécule organique comme effectué précédemment avec le colorant DR13 permettraient de quantifier et d'évaluer cette propriété pour ces composés.

III. Evaluation du pouvoir moussant des mono-octyl éthers de sorbitol en comparaison de l'octyl- β -D-glucoside

La génération de la mousse est intimement liée à la formation de bulles d'air dans l'eau et leur stabilisation par un composé amphiphile. Deux éléments importants caractérisent une mousse : la moussabilité et la stabilité.

III.1. Génération de la mousse, moussabilité

La moussabilité correspond à la capacité à former une mousse durant les premiers instants du mélange eau/air. La diffusion des molécules amphiphiles à l'interface est donc primordiale tout comme la concentration en tensioactif. Plus la concentration est élevée, plus la stabilisation est aisée jusqu'à atteindre la valeur de la CMC. La formation de micelles peut agir comme réservoirs de tensioactifs qui seront utilisés pour combler les nouvelles interfaces eau/air. Ainsi, une concentration 5 et 10 fois la CMC assure généralement une bonne moussabilité [152].

III.2. Notions de stabilité de la mousse

Le vieillissement d'une mousse peut être caractérisé par 3 phénomènes [152] :

- i) Le drainage du liquide par gravité asséchant la mousse dans la zone supérieure. Une ségrégation des bulles a lieu : les plus grosses remontent tandis que les plus petites descendent. Une succion

capillaire à lieu diminuant la largeur des parois des bulles par migration du liquide vers les bords de Plateau facilitant par la suite le drainage du liquide (Figure 4–15).

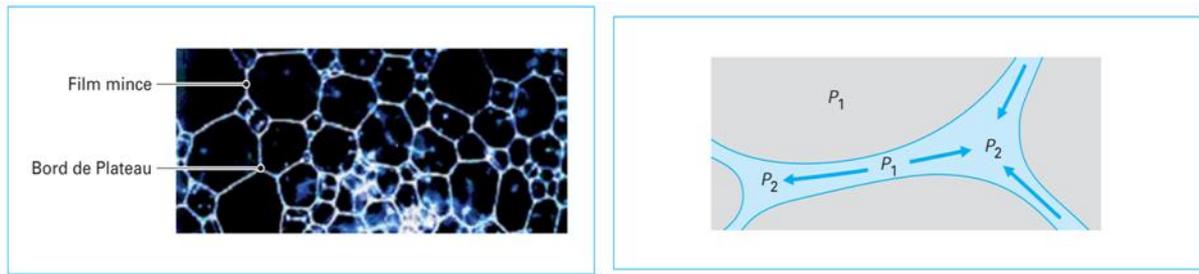


Figure 4–15. Drainage du liquide dans une mousse par suction capillaire dans les bords de Plateau [152]

- ii) La diffusion du gaz d'une bulle vers une autre, similaire au mûrissement d'Ostwald pour les émulsions, conduisant à la disparition des petites bulles en faveur des plus grosses. Ce phénomène est favorisé par une paroi de tensioactif perméable au gaz et par la solubilité du gaz dans le liquide.
- iii) L'amincissement des parois au delà d'une valeur critique conduisant à la rupture du film et à la coalescence immédiate des bulles. L'éclatement provoque une onde de choc capable de se propager dans toute la mousse entraînant une rupture des autres films indépendamment de leur épaisseur. Ce phénomène est aussi appelé « avalanche » et quand il se produit, il réduit quasi instantanément toute la mousse présente.

De manière générale, il est dit qu'une mousse est stable lorsque celle-ci ne se rompt pas mais mûrit lentement par diffusion du gaz.

III.3. Comparaison du pouvoir moussant

Le pouvoir moussant et la stabilité de la mousse ont été comparés pour les composés C_8 Sorb, $C_{8,2}$ Sorb, C_8G_1 , C_8E_4 , C_8E_5 et du SDS (commercial).

Les tests qualitatifs à l'aide de seringues permettent de comparer le pouvoir moussant des différents produits. Une solution aqueuse de surfactif est agitée dans un système de deux seringues reliées par un embout en plastique. La mousse est formée manuellement par un nombre précis « d'aller-retour » des pistons. Le niveau de la mousse est comparé visuellement à différents instants permettant de comparer la décroissance de la mousse par rupture ou par mûrissement.

III.3.1. Seringues en polypropylène

Les premiers tests ont été effectués à l'aide de seringues en polypropylène munies d'un piston constitué du même polymère et d'un embout noir en polyisoprène dans lesquelles 0,5mL de solution d'amphiphile

est agitée. La concentration de départ est fixée à 10 fois la MAC pour chaque composé. Les résultats sont résumés dans la Figure 4–16. Dans ces conditions et tous les autres tests, le C₈:₂sorbitol, le C₈E₄ ou le C₈E₅ ne forment pas de mousse stable au delà d’une vingtaine de secondes.

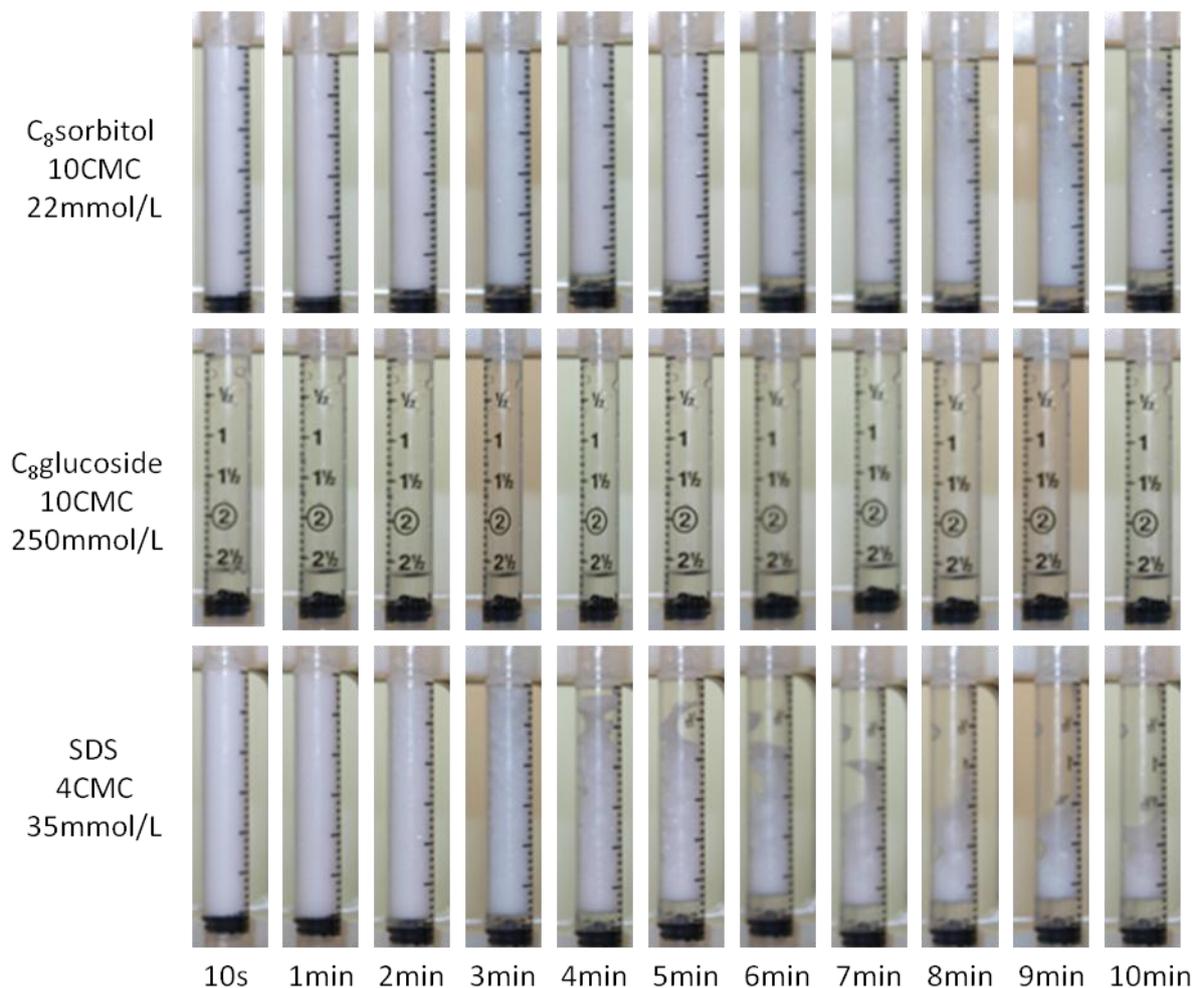


Figure 4–16. Comparaison de la moussabilité et de la stabilité de la mousse en utilisant des seringues en polypropylène (0,5mL de solution).

A forte concentration (250mmol, 73g/L, 10CMC) le C₈glucoside présente une moussabilité très faible. Au bout de 3 min des phénomènes de rupture des bulles sur les parois de la seringue sont visibles pour le SDS accompagné d’un drainage important de la solution. Le C₈Sorbitol est plus performant avec un début de rupture autour de 8 min et un drainage plus lent. A 1CMC, la moussabilité du C₈Glucoside est maximale contrairement au C₈Sorbitol qui est bien moins efficace en dessous de 10 fois sa CMC.

Au-delà de la paroi hydrophobe de la seringue, il est intéressant de noter que le piston est généralement lubrifié par un film de silicone qui peut agir comme un puissant anti-mousse [153]. Ainsi des tests effectués dans des seringues en verre possédant des parois hydrophiles sans silicone permettent de diminuer le vieillissement prématuré par rupture de la mousse.

III.3.2. Seringues en verre

Le C₈Sorbitol et le C₈Glucoside ont été étudiés à 3 fois leur CMC (Figure 4–17). A cette concentration, la génération de la mousse est faible pour le mono-octyl sorbitol contrairement à l'octyl glucoside.

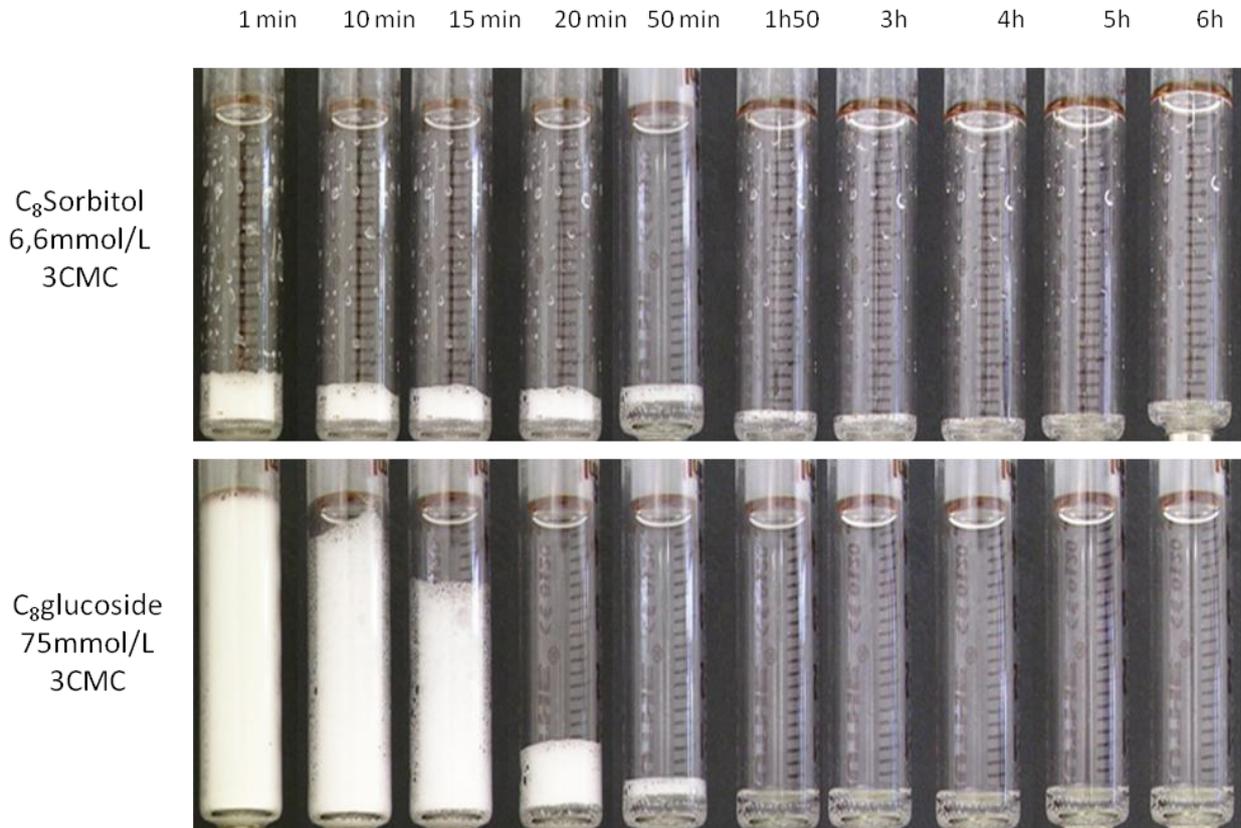


Figure 4–17. Test de moussabilité du C₈Sorbitol et du C₈Glucoside dans des seringues en verre plus hydrophile que le plastique et sans silicone.

La mousse du C₈G₁ décroît relativement rapidement avec un temps de demi-vie autour de 17min.

Afin de comparer l'efficacité de ces composés avec le SDS, des solutions correspondant à 20-25 mmol/L de composé ont été réalisées (Figure 4–18). A cette concentration, le C₈Sorbitol (10xCMC) atteint son maximum de moussabilité tout comme le C₈Glucoside (1xCMC).

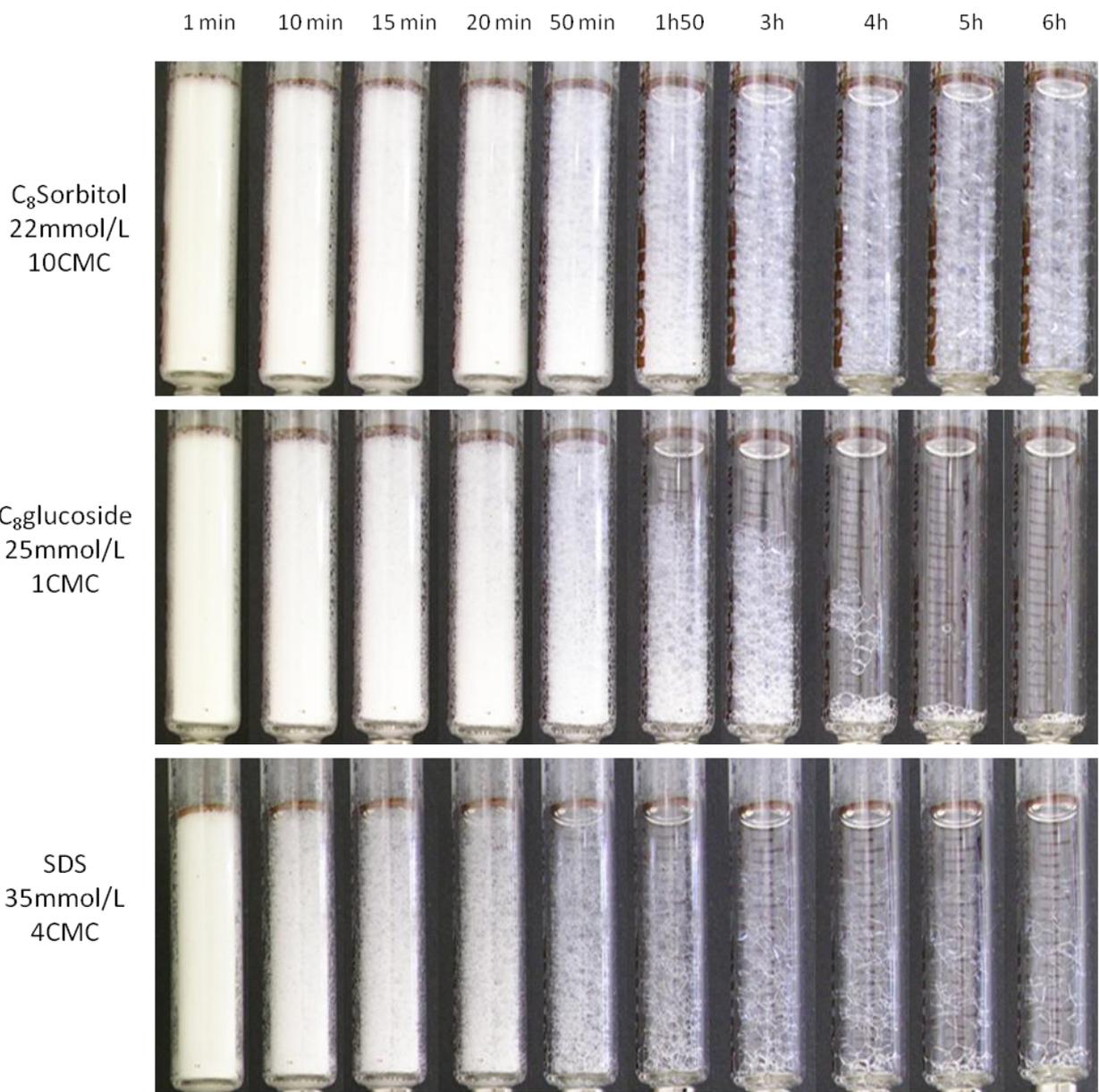


Figure 4–18. Comparaison du pouvoir moussant à concentration quasi-identique du C₈Sorbitol et du C₈Glucoside correspondant à leur maximum de moussabilité et de stabilité.

Le foisonnement des trois composés est très bon avec une génération de mousse et une stabilité importante ($T_{1/2}$ résumés dans le Tableau 4–4). Un effet de mûrissement est observé dans tous les cas et devient particulièrement visible pour le SDS au bout de 20min. Le C₈Glucoside, quant à lui, subit des phénomènes de coalescence au bout d’une heure entrainant la chute de la mousse ($T_{1/2}= 3h$) tandis que le C₈Sorbitol mûrit lentement en gardant une hauteur de mousse maximale même après 6h de repos. Les interactions entre les différents composés isomères de la fraction C₈Sorbitol pourraient être à l’origine de la stabilisation et du mûrissement de la mousse avec un film interfacial flexible permettant l’échange de gaz entre les bulles [152].

Le tableau suivant résume les observations précédentes qui nous enseignent que la moussabilité et la stabilité de la mousse dépendent de la concentration du surfactif et de sa pureté.

Composé	Concentration		$T_{1/2}$ de la décroissance de la mousse	
	(mmol/L)	(g/L)		
Fraction d'isomères de C_8Sorb	1CMC	2,2	0,7	Mousse très faible
	3CMC	6,6	1,9	Mousse très faible
	10CMC	22	6,5	>6h
C_8G_1 Pur	1CMC	25	7,3	3h
	3CMC	75	21,9	17min
	10CMC	250	73,0	Mousse très faible
SDS Commercial	4CMC	34	10,0	3h

Tableau 4–4. Résumé des temps de demi-vie de stabilité des mousses en fonction de la concentration.

III.3.3. Diffusion des molécules à l'interface

L'un des paramètres important de la formation d'une mousse stable est la diffusion des molécules à l'interface. Lors des premiers instants de vie de la mousse de nouvelles interfaces eau/air sont créées et demandent à être stabilisées pour que la mousse soit stable. Les mesures dynamiques de tension superficielle ont été effectuées pour estimer la diffusion des molécules. Des premiers essais ont été effectués avec le C_8E_4 à différentes concentrations (Figure 4–19).

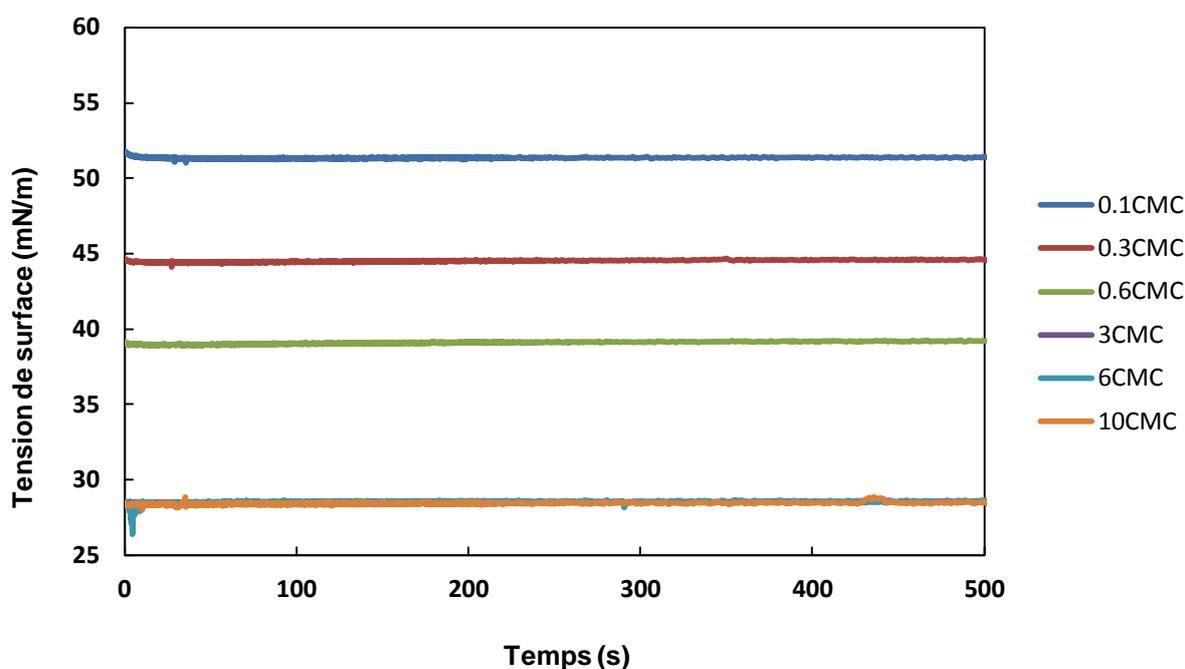


Figure 4–19. Tension dynamique du C_8E_4 . La stabilisation est très rapide.

Quelle que soit la concentration de la solution, l'équilibre est atteint très rapidement ($< 10s$) traduisant une migration rapide à l'interface des molécules. Malgré cette bonne diffusion des molécules, la mousse de C_8E_4 est peu stable subissant des effets de rupture. Les mesures de tension dynamiques ont été effectuées sur le C_8 Sorbitol (Figure 4–20).

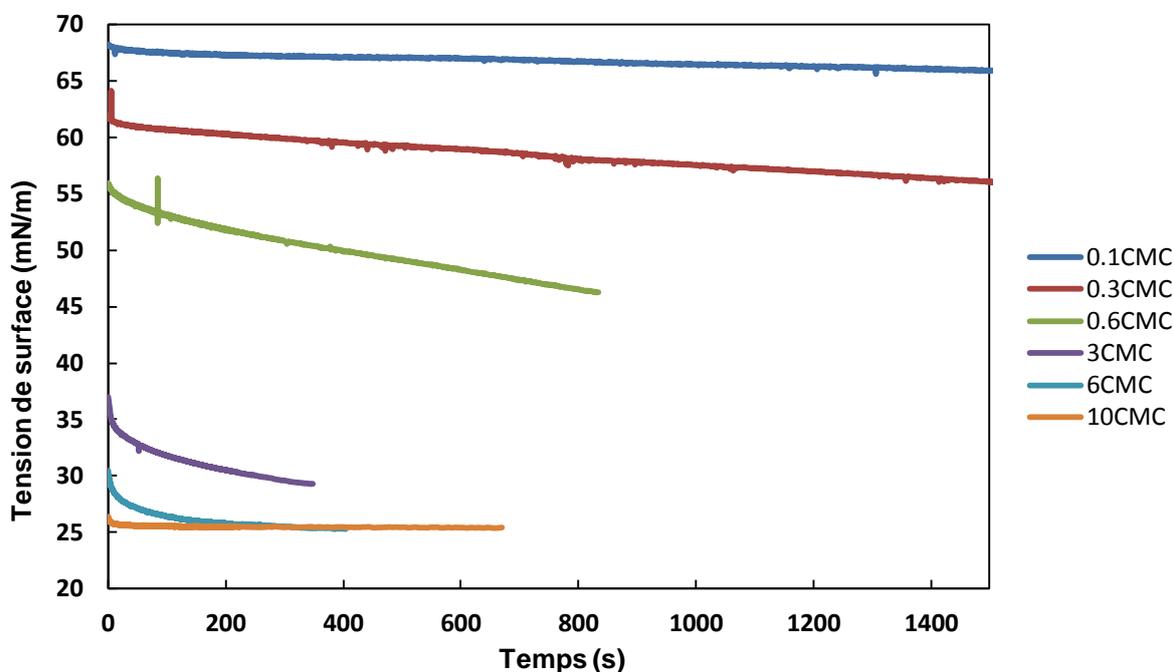


Figure 4–20. Tension dynamique de la fraction C_8 Sorbitol. La stabilisation n'est pas immédiate caractérisant la présence de plusieurs espèces amphiphiles.

Contrairement aux C_iE_j , la fraction de sorbitol contient un mélange d'isomères entraînant une diffusion rapide ($< 10sec$) des espèces les plus hydrophobes à l'interface assurant une bonne moussabilité dans les premiers instants du mélange eau/air. Ensuite au cours du temps ($> 10sec$), un échange à l'interface a lieu avec les espèces plus hydrophiles, ce qui explique la diminution lente de la tension. Une stabilité du film de mousse serait amenée par les composés plus hydrophiles s'intercalant au niveau de l'interface et formant un film plus structuré que le C_8E_4 . Selon cette hypothèse, les propriétés moussantes du C_8 Sorbitol seraient ainsi en partie dues au mélange d'isomères.

IV. Conclusion

La télomérisation du sorbitol conduit à la formation d'octadiényléthers avec un degré de substitution qui va jusqu'à trois. L'utilisation d'un milieu aqueux dilué a permis d'obtenir une conversion de 50% en substrat avec une sélectivité de 80% vers les monotélomères. Une méthode de séparation a été mise au point pour obtenir un mélange d'isomères monosubstitués C_{8,2}Sorbitol exempt de dérivés polysubstitués. Une simple hydrogénation de ce mélange conduit à une fraction de C₈Sorbitol qui, d'après une étude HPLC et RMN, contient 65% des deux isomères alkylés sur les alcools primaires (réactivité 1/1) et 35% de produits alkylés sur les alcools secondaires. Les dérivés insaturés possèdent, *a priori*, la même proportion d'isomères.

Les propriétés physicochimiques de ces nouveaux composés amphiphiles ont été comparées aux *n*-alkyl- β -D-glucosides C₈G₁ et C₁₀G₁. Dans un système binaire amphiphile/eau, la fraction de C₈Sorb possède une concentration minimale d'agrégation (MAC) voisine de 2,2mmol/L, proche de celle du C₁₀G₁ et 10 fois plus faible que celle de l'octylglucoside C₈G₁. De ce fait, le motif sorbitol « apparaît » moins hydrophile que le glucose. La formation de cristaux liquides à forte concentration met en évidence une succession identique de phases cristallines pour le C₈Sorb et le C₈G₁ qui, par conséquent, possèdent tous les deux des paramètres d'empilement similaires.

L'étude en système pseudo-ternaire eau/huile/(amphiphile + alcool) a permis d'évaluer une efficacité de solubilisation similaire entre les dérivés saturés du sorbitol et le C₈G_{1,46}. Ainsi, la fraction de C₈Sorb se rapproche du C₈G₁ permettant d'envisager des applications analogues à celles des APGs.

Les propriétés moussantes ont été évaluées qualitativement à différentes concentrations. A 6-7g/L, le temps de demi-vie de la mousse du C₈Sorb est supérieur à 6h, alors que celui du C₈G₁ n'est que de 3h, comparable à celui du dodécylsulfate de sodium (SDS) commercial (10g/L) qui est un très bon agent moussant de référence. Cette remarquable stabilité pourrait être liée à la présence de plusieurs isomères plus ou moins tensioactifs dans le mélange, qui a été confirmée par des mesures de tension superficielle dynamique. Ainsi, durant les premiers instants du mélange eau/air, les espèces les plus hydrophobes s'adsorbent rapidement à l'interface stabilisant les bulles puis un échange a lieu avec les télomères les plus hydrophiles. La comparaison du pouvoir moussant est en cours au laboratoire avec des APGs commerciaux qui sont également constitués de mélanges d'espèces d'amphiphilites variées.

La synthèse d'un télomère de sorbitol pur alkylé sur un alcool primaire permettrait de vérifier les synergies de la fraction C₈Sorb sur le pouvoir moussant tout en affinant l'étude physicochimique de ces amphiphiles. Pour cela, une voie de synthèse a été mise au point pour obtenir le 2,3,4,5-tétrabenzyl sorbitol qui, après optimisation de la télomérisation et de l'hydrogénation, conduirait à la formation de deux éthers en C₈ monosubstitués de sorbitol (en position 1 ou en 6) définis.

V. Partie expérimentale de l'étude des dérivés du sorbitol

V.1. Télomérisation du sorbitol

Réactifs

Le sorbitol a été offert par la société Roquette Frères.

Pour l'acétylation, l'anhydride acétique 99% a été acheté chez ACROS Organique. La pyridine a été distillée à 115 °C sur hydroxyde de potassium sous une atmosphère d'azote et conservée dans un tube de Schlenk sur tamis moléculaire de 3Å.

Protocole de télomérisation

L'utilisation d'un volume important d'eau et de butadiène dans les synthèses du sorbitol nécessite l'utilisation d'un autoclave à agitation mécanique pour ne pas être trop limité par le transfert de matière. Un autoclave de 150mL analogue à celui de 400mL a donc été utilisé.

L'entrée 3 Tableau 4-1 suit le même procédé que la synthèse du C_{8:2}E₄.

Dans la cuve sont introduits : le sorbitol (100mmol ; 18g), le Pd(OAc)₂ (11,2mg ; 0,05mmol), la TPPTS (220mg ; 0,4mmol) et la soude (100mg ; 2,5mmol). Le réacteur est fermé puis purgé par trois fois vide/azote et l'eau (15mL), préalablement dégazée, est introduite par la vanne liquide sous flux d'azote. L'autoclave est ensuite refroidi dans un mélange acétone/azote liquide et le butadiène liquide (40ml ; 440mmol) est transféré.

L'autoclave est chauffé par une enveloppe électrique et une forte inertie est observée. 30 à 45 min sont nécessaires pour atteindre la température de 65°C dans l'autoclave en chauffant le manteau à 75°C. L'agitation est maintenue autour de 1500tr/min. En fin de réaction (16h), le réacteur est refroidi dans un bain d'eau puis dégazé lentement à l'aide d'une canule et d'un erlen d'un litre pour récupérer l'ensemble dont la mousse.

Après décantation, le brut réactionnel est biphasique et est homogénéisé dans un volume total de 10 mL d'un mélange MeOH/Eau (80/20). Ensuite, 10mL de cette solution sont prélevés et séchés sur rampe pour être acétylés et analysés en GC.

Trois manipulations de 18g de sorbitol sont effectuées dans ces conditions et ont permis d'obtenir environ 50 g de télomères à purifier par colonne de silice chromatographique.

Acétylation et Quantification GC

L'acétylation pyridinée a été choisie comme technique de dérivation permettant d'analyser les télomères sur sorbitol jusqu'aux tritélomères.

Le brut de télomérisation est dilué dans un total de 100mL (80/20 MeOH/eau). 10mL de cette solution sont introduits dans un ballon de 50mL et évaporés à l'évaporateur rotatif puis sous vide de pompe à palettes (1mbar) pendant une nuit. La quantité de pyridine et d'anhydride acétique est calculée sur la masse de produit sec en l'assimilant à une masse identique de sorbitol. Typiquement un rapport pyridine/Ac₂O 1/1 (v/v) est utilisé avec un excès de 2éq. d'anhydride acétique par fonction OH du sorbitol.

La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit, homogénéisée dans le dioxane puis injectée en GC Varian 430 selon le programme séquentiel suivant : 200°C (3min), 320°C (10°C/min) puis 320°C (10min) avec l'injecteur et le détecteur à 280°C.

Un exemple de chromatogramme correspondant à l'entrée 3 Tableau 4-1 est présenté dans la Figure 4-21.

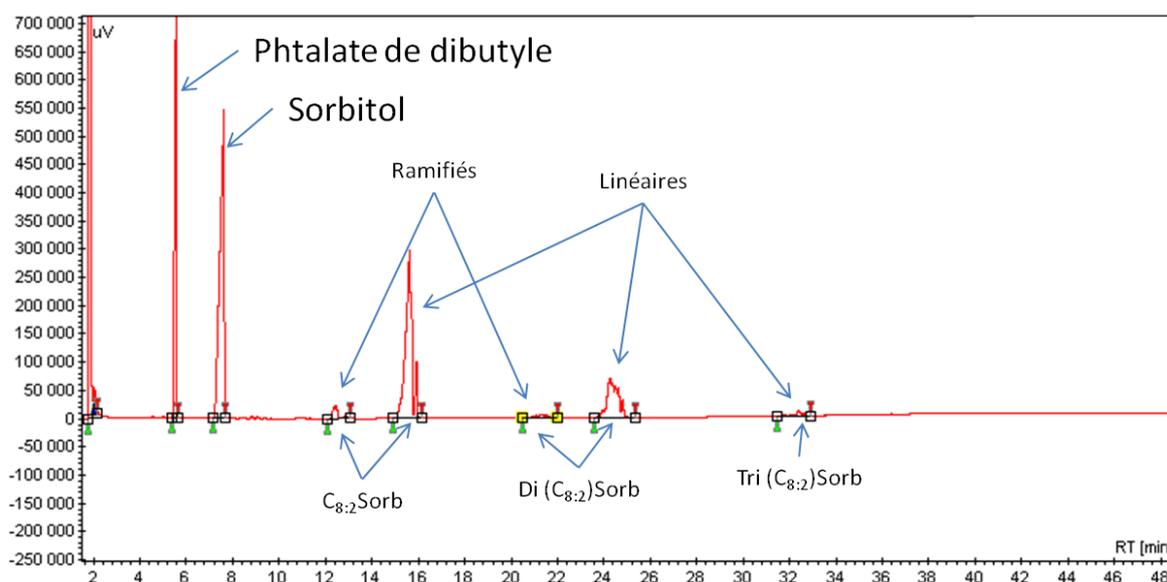


Figure 4-21. Exemple de chromatogramme obtenu pour un brut de télomérisation du sorbitol acétylé

La conversion du sorbitol est déterminée par étalonnage interne avec le phtalate de dibutyle et les sélectivités sont calculées via les coefficients de réponse théorique en faisant l'approximation d'une formation de tétratélomères de sorbitol négligeable à faible conversion (Tableau 4-5).

Composé	Temps de rétention (min)	ECN
	Branché : linéaire	
Phtalate de dibutyl	5,5	
Sorbitol acétylé	7,6	Quantifié par étalonnage interne
C _{8:2} Sorbitol	12,5 : 15,6	9,2
Di (C _{8:2})Sorbitol	21,3 : 24,3	16,6
Tri (C _{8:2})Sorbitol	32,4	24,1

Tableau 4–5. Temps de rétention et coefficient de réponse des télomères du sorbitol analysés par GC

Observation du milieu au cours de la télomérisation

La télomérisation du sorbitol dans l'autoclave équipé de fenêtre en quartz suit le même protocole et les mêmes quantités de réactifs que celles utilisées pour la télomérisation de l'isosorbide (cf. Chapitre 2, V.1 Autoclave à fenêtres).

V.2. Hydrogénation

Dans un ballon de 100mL munis d'un septum, 20mL d'éthanol, 5g de fraction C_{8:2}Sorbitol et 40mg de Pd/C 5% activé sont mélangés. L'hydrogène est amené par un ballon à pression atmosphérique à l'aide d'une seringue plongeant dans la solution. La réaction est laissée à température ambiante et le ballon est regonflé en hydrogène en fonction de la consommation en gaz. Au bout de 24h, la réaction est totale, confirmée par RMN ¹H sans dégradation du substrat de départ.

Le catalyseur est filtré sur célite tandis que la solution est évaporée puis lyophilisée dans un minimum d'eau. Un solide blanc hygroscopique est obtenu et est conservé à froid.

V.3. Purification, HPLC et étude RMN

Précipitation du sorbitol

Le sorbitol n'est pas soluble dans le dichlorométhane contrairement aux télomères. Les bruts de télomérisation sont filtrés sur célite de manière à éliminer les résidus solides de catalyseur. Le filtrat est ensuite évaporé à sec. Le résidu est repris dans 40mL de méthanol puis ajouté goutte à goutte dans un ballon d'un litre contenant 500mL de dichlorométhane à reflux. Le sorbitol précipite directement au contact du dichlorométhane et peut former des agrégats nécessitant un concassage pour les plus gros morceaux. Après une nuit à reflux, le sorbitol est filtré et la solution évaporée. Une huile jaune est obtenue ne contenant quasiment que des télomères.

Séparation par colonne chromatographique flash sur silice

L'appareil REVELERIS Flash Chromatography System a été utilisé pour la séparation des télomères après précipitation du sorbitol. Les paramètres de base de l'appareil et une colonne de 40g de silice compactée (40 μ m taille de grain) sont utilisés avec un éluant polaire composé de dichlorométhane (solvant A) et de méthanol/acétone (1/1 v/v) (solvant B). Le gradient de polarité a été optimisé pour effectuer la séparation de 4g de produit en 20min. Les composés sont dilués dans 10mL de CH₂Cl₂ et directement injectés sur la colonne.

Le profil de séparation obtenu est présenté dans la Figure 4–22.

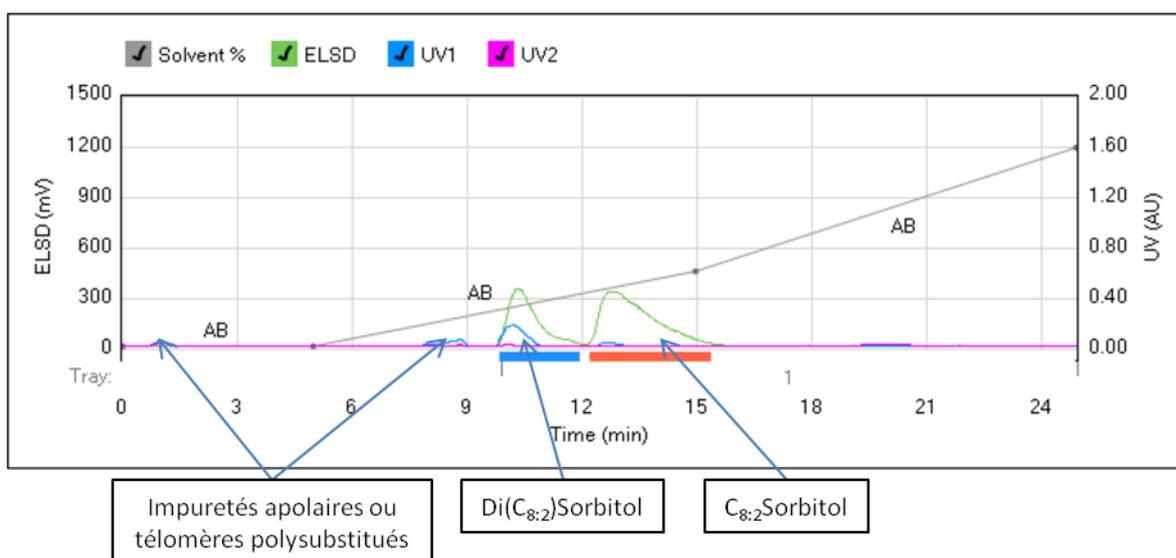


Figure 4–22. Profil de séparation des télomères du sorbitol avec B = Méthanol/Acétone (1/1 v/v)

La colonne de silice a été recyclée 5 fois sans perte d'efficacité, permettant la séparation de 20g de télomères bruts diminuant le coût des consommables. Au final, environ 12g de monotélomères, 6g de ditélomères et des résidus de télomères de sorbitol polysubstitués et les octadiénols sont obtenus.

Les monotélomères de sorbitol sont séchés puis lyophilisés dans un minimum d'eau. Un solide gélatineux légèrement jaune est obtenu.

HPLC

Le système Varian Prostar analytique/semi-préparatif équipé d'un détecteur UV ($\lambda = 220$ nm) a été utilisé pour l'analyse et la séparation des composés via les colonnes suivantes :

- Colonne HPLC analytique : Microsorb 60-8 C18 Chromsep HPLC, 4.6 \times 250 mm.
- Colonne HPLC semi-préparative : Microsorb 60-8 C18 Dynamax HPLC, 21.4 \times 250 mm.

Pour la version analytique de la séparation, un éluant 80/20 (Acétonitrile/Eau v/v) permet la meilleure séparation des produits en un temps correct (10min). La séparation des ditélomères de sorbitol a été effectuée avec un éluant 60/40 (Acétonitrile/Eau v/v).

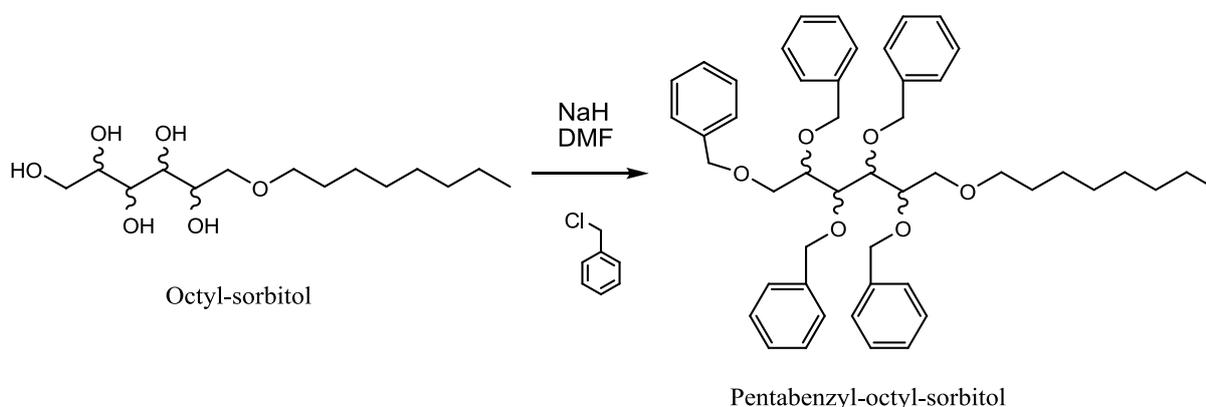
Etude RMN

Les spectres RMN ^1H de la fraction de C_8 Sorbitol à 300MHz dans CDCl_3 permettent de calculer aisément un degré de substitution moyen en faisant le rapport des signaux des protons du sorbitol (4,2-3,2ppm 8H sorbitol + 2H (-O- CH_2 -) de la chaîne C_8) avec ceux de la chaîne C_8 (par exemple CH_3 à 1,4ppm). Cependant, l'analyse de ces spectres ne permet pas d'étudier la position des sites d'éthérisation.

L'utilisation d'un spectromètre à plus haut champ (Bruker Avance II opérant à 700,13 MHz en proton et à 176,06 MHz en carbone), a permis de séparer un signal caractéristique des (-O- CH_2 -) de la chaîne C_8 permettant la quantification des substitutions sur un alcool primaire ou secondaire.

L'étude de la fraction C_8 Sorbitol benzylé par dans le CDCl_3 à 300MHz a permis de confirmer le rapport alcool primaire/secondaire éthérifié par la quantification d'un multiplet attribué à (-O- CH_2 -) de la chaîne C_8 sur un alcool primaire.

Dérivation du C_8 Sorbitol par benzylation :



Dans un ballon de 100mL, 153mg (0,52mmol) de sorbitol sont solubilisés dans 30mL de DMF. 270mg (6,75mmol) de NaH sont introduits par petites portions dans le ballon. Ensuite, 0,8mL (5,7mmol) de chlorure de benzyle sont ajoutés goutte à goutte dans le mélange. Cette solution est laissée à température ambiante pendant une nuit. Le milieu est neutralisé par ajout de 30mL d'eau et la solution est extraite par 3 x 40mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 et évaporées. Le résidu est séparé par chromatographie flash avec un éluant toluène/acétone (gradient de 0% d'acétone pendant 5min puis on augmente à 10% d'acétone en 10min). 179,8mg (0,26mmol) de pentabenzyl-octyl-sorbitol sont obtenus soit un rendement de 50%.

V.4. Protection du sorbitol

Protocole de synthèse

Protection des OH primaires (Figure 4–23)

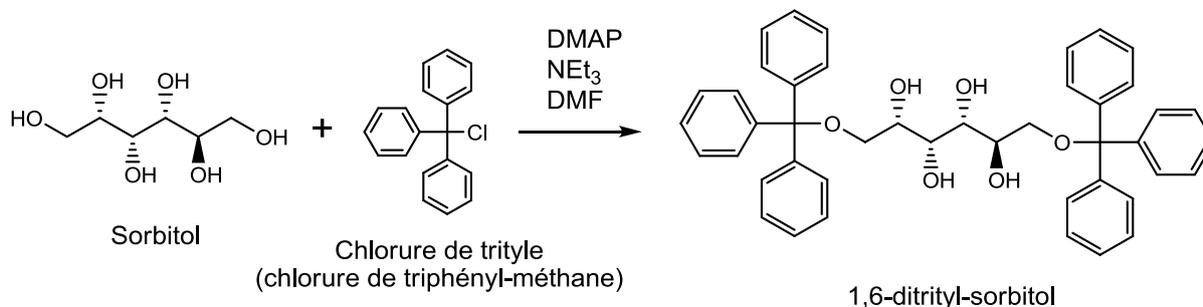


Figure 4–23. Protection des alcools primaires par des groupements trityles

Dans un ballon de 100mL, 1,2g (6,6mmol) de sorbitol, 5,7g (20mmol) de chlorure de trityle, 133mg (1,1mmol) de diméthylamino-pyridine DMAP, 1mL de NEt₃ et 28mL de DMF sont mélangés à température ambiante pendant une nuit.

40mL d'eau froide sont ajoutés au mélange qui est ensuite extrait par 3 fois 40mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont récupérées et séchées sur MgSO₄. La solution est évaporée à l'évaporateur rotatif et on obtient une huile jaune contenant encore du DMF. Les produits sont séparés par chromatographie flash automatique avec un éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle (gradient de 10 à 30% d'acétate d'éthyle en 20min). Deux fractions sont récupérées, la première contenant du triphénylméthanol et la seconde 3,18 g (5mmol) de ditrityle de sorbitol (rendement=76%).

Protection des alcools secondaires (Figure 4–24).

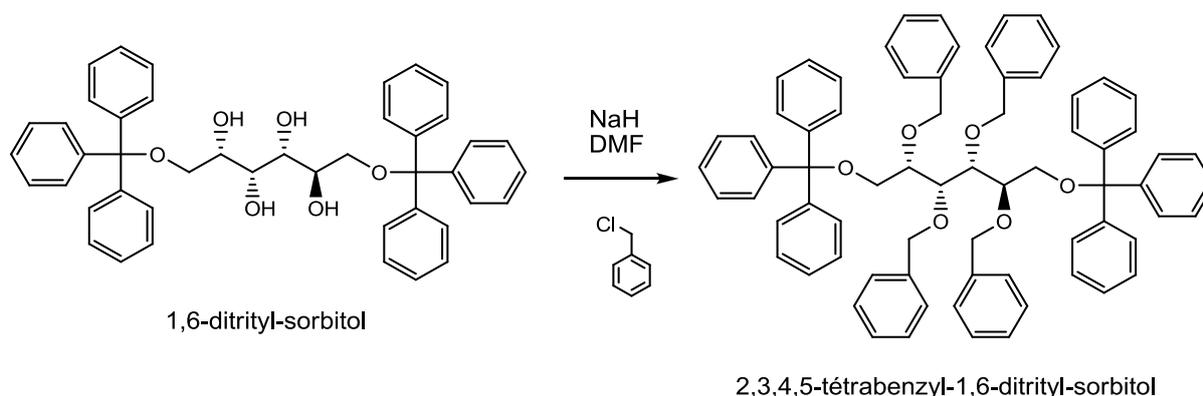


Figure 4–24. Protection des alcools secondaires par benzylation

Dans un ballon de 100mL, 3,18g de ditrityle de sorbitol (5mmol) sont solubilisés dans 40mL de DMF. Sous agitation, 2,1g (52mmol) de NaH sont ajoutés par portions. Le ballon est placé dans un bain d'eau

glacée puis on ajoute le chlorure de benzyle (6mL ; 45mmol) goutte à goutte. La solution est laissée ensuite sous agitation à température ambiante pendant une nuit.

L'hydrure de sodium est neutralisé par ajout d'eau (40mL) goutte à goutte puis la solution est extraite par 3x50 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ puis évaporées. Le résidu est séparé sur colonne chromatographique flash avec comme éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle (gradient de 0 à 10% en acétate d'éthyle sur 20min). 3,33g (3,2mmol) de produit 2,3,4,5-tétrabenzyl-1,6-ditrityl-sorbitol sont récupérés (rendement = 68%).

Déprotection des alcools primaires (Figure 4-25).

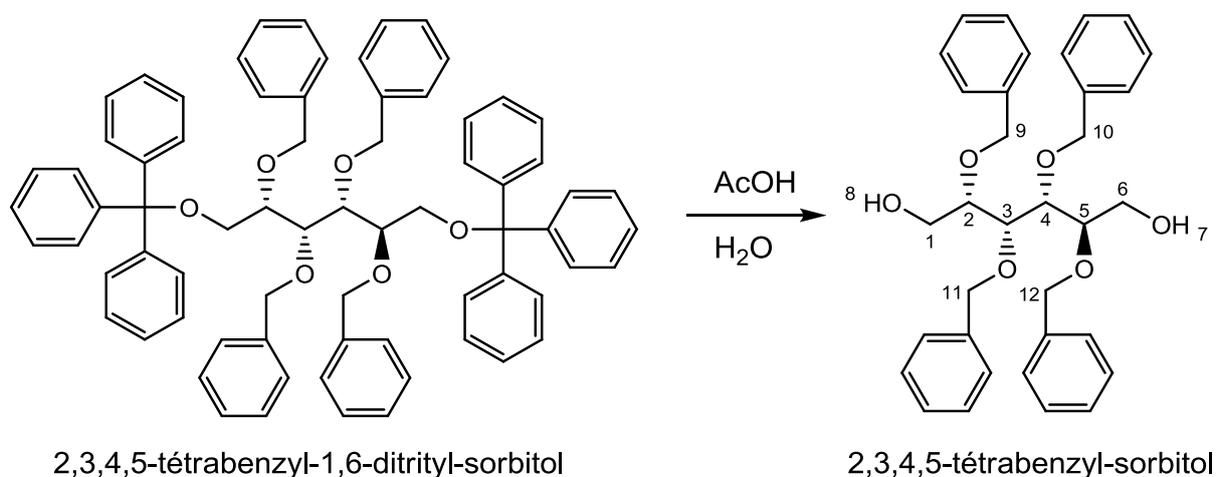


Figure 4-25. Déprotection des alcools primaires

Dans un ballon de 100mL, les 3,33g de tétrabenzyl-ditrityl-sorbitol sont solubilisés dans un mélange de 50mL eau/acide acétique (1/1 v/v) et l'ensemble est porté à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, la solution est évaporée puis séparée sur colonne flash chromatographique en utilisant un éluant acétone/toluène (gradient de 0% d'acétone pendant 5min puis on augmente à 20% d'acétone en 10min). 0,57g (1,16mmol) de 2,3,4,5-tétrabenzyl-sorbitol sont récupérés, soit un rendement de 31%.

RMN du 2,3,4,5-tétrabenzyl-sorbitol

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 7,38-7,23 (m, 20 H, H_{Aromatique}); 4,65 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5,4 Hz, H₉ & H₁₂); 4,59 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5,4 Hz, H'₉ & H'₁₂); 4,57 (d, 1H, ³J_{H-H} = 11,7 Hz, H₁₁); 4,52 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 11,7 Hz, ³J_{H-H} = 3,7 Hz, H₁); 4,48 (d, 2H, ³J_{H-H} = 11,7 Hz, H₁₀ & H'₁₁); 4,29 (d, 1H, ³J_{H-H} = 11,7 Hz, H'₁₀); 4,20 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 11,7 Hz, ³J_{H-H} = 4,6 Hz, H₆); 4,13 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 11,7 Hz, ³J_{H-H} = 6,3 Hz, H'₁); 4,09 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 11,7 Hz, ³J_{H-H} = 6,3 Hz, H'₆); 3,86 (t, 1H, ³J_{H-H} = 5,4 Hz, H₂); 3,79 (t, 1H, ³J_{H-H} = 5,4 Hz, H₃); 3,74 (t, 1H, ³J_{H-H} = 5,4 Hz, H₄); 3,67 (t, 1H, ³J_{H-H} = 5,4 Hz, H₅); 2,8 (s, 2H, OH₈ & OH₇).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) : $\delta = 128,7\text{-}127,7$ (2C, $\text{C}_{\text{Aromatique}}$) 78,5 (2C, C_3 & C_4); 77,4 (1C, C_2); 77,3 (1C, C_5); 74,9 (1C, C_{12} or C_9); 74,4 (1C, C_{12} or C_9); 73,2 (1C, C_{11}); 72,1 (1C, C_{10}); 64,2 (1C, C_6); 63,5 (1C, C_1).

V.5. Etude physicochimique en système binaire et ternaire

Mesure de la MAC et diagramme de Fish

La MAC est mesurée par tensiométrie comme décrit dans la partie PEG (Chapitre 2, III.5. Mesure de tension de surface).

Les données permettant de décrire le diagramme de fish du $\text{C}_8\text{Sorbitol}$ sont mesurées dans des tubes en verre de 5mm de diamètre et 10cm de long munis de bouchons à vis hermétiques. Différents mélanges eau/n-octane/ $\text{C}_8\text{sorbitol}$ sont analysés en gardant le rapport massique eau/huile égale à 1. Le butanol est ajouté avec un volume d'eau et d'huile nécessaire pour garder le terme gamma constant tout en variant le rapport delta (Équation 4–1). Les tubes sont maintenus à une température de 40°C dans un bain thermostaté.

$$\delta = \frac{\text{Butanol}}{\text{Butanol} + \text{C}_8\text{Sorbitol}} \quad \gamma = \frac{\text{Butanol} + \text{C}_8\text{Sorbitol}}{\text{Eau} + \text{Huile} + \text{butanol} + \text{C}_8\text{Sorbitol}}$$

Équation 4–1. Formule des changements de variable du système pseudo-ternaire eau/n-octane/ $\text{C}_8\text{Sorbitol}$

Cristaux liquides

Les expériences de POM (Polarized Optical Microscopy) sont réalisées à l'aide d'un microscope à lumière polarisée équipé d'un objectif Olympus BX60 (x100) et d'un support de lamelle réglable en température par effet Peltier (LTS120 Analyza Peltier).

Des morceaux de substrats sont posés sur la lame avec quelques morceaux de lamelles brisées servant à ralentir la diffusion de l'eau. Le tout est recouvert d'une lamelle neuve et une goutte d'eau ultra pure est déposée sur le bord de celle-ci. Par capillarité, l'eau entre en contact avec le solide et un gradient de concentration est formé permettant l'observation des cristaux liquides. La température est augmentée progressivement par palier de 5°C ou 10°C pour observer la disparition des phases.

Dans le cas du $\text{C}_8\text{Sorbitol}$ une migration de la solution est observée expliquant l'élargissement des phases cristaux liquides.

V.6. Pouvoir moussant

Pour évaluer le pouvoir moussant, un système de mélange de double seringue de type « lock » relié par un connecteur en plastique a été mis en place. Un mélange via les allers et retours de la solution entre les

deux seringues permet de faire mousser la solution. Ensuite, les seringues sont placées à la verticale et la décroissance de la mousse est observée au cours du temps. Les tests ont été effectués avec le C₈Sorbitol, le C_{8:2}Sorbitol, le C₈glucoside, le C₈E₄, le C₈E₅ et le SDS commercial.

Test de mousse dans un système de seringue plastique (travail réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, Université Paris-Sud)

Afin que le mélange de la solution soit identique pour tous les échantillons, un système de rack, spécialement conçu, a été utilisé permettant de comparer cinq solutions en même temps (Figure 4–26). Une solution à 10 fois la valeur de la MAC/CMC est préparée pour chaque composé qui est ensuite prélevé (0,5mL) à l'aide de la seringue que l'on place dans le montage. Une deuxième seringue est ensuite connectée à la première.

Le système est mélangé, seringues à l'horizontale, une trentaine de fois. Un effet de rupture de la mousse prématuré est observé à partir des parois en plastique (référence : Becton-Dickinson 3MI Syringe Only With Luer Lok Tip – Modèle : 309585)

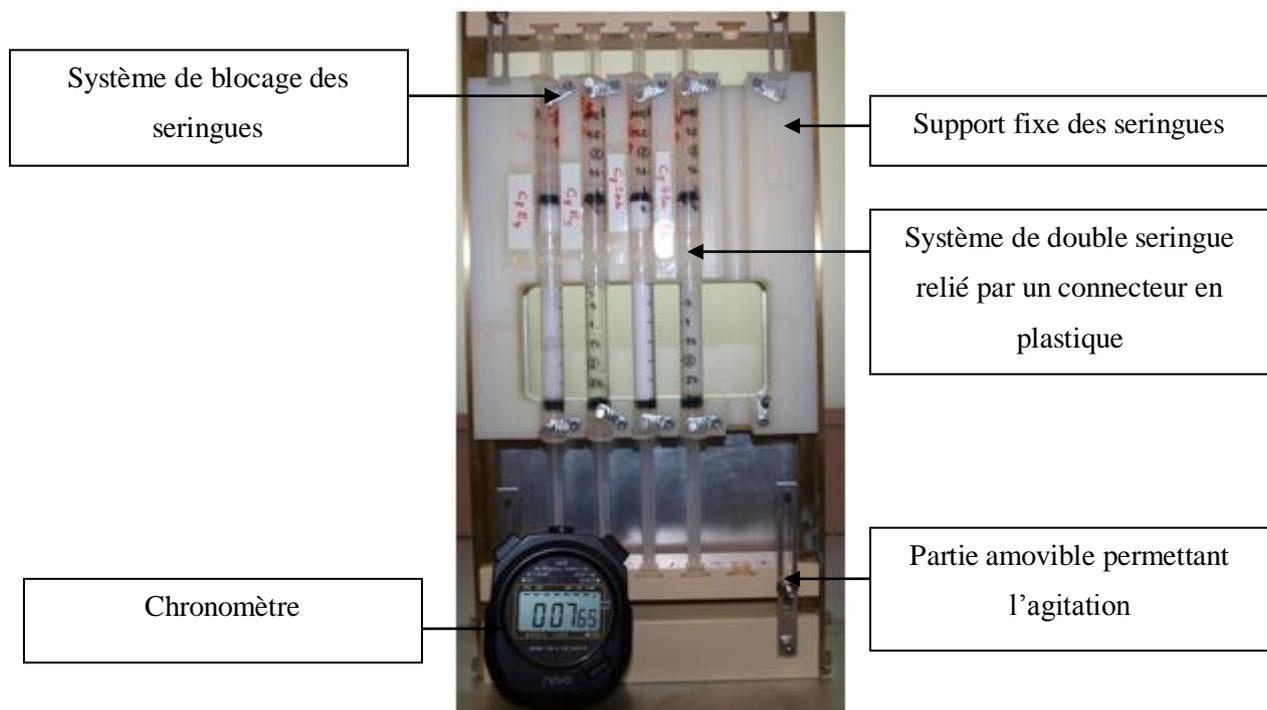


Figure 4–26. Photo du rack utilisé pour l'agitation simultanée de 5 doubles seringues

Seringue en verre

Afin de réduire l'effet hydrophobe des parois en plastique, une étude dans des seringues en verre a été effectuée sur un montage où les doubles seringues sont maintenues par un support élévateur (Figure 4–27).

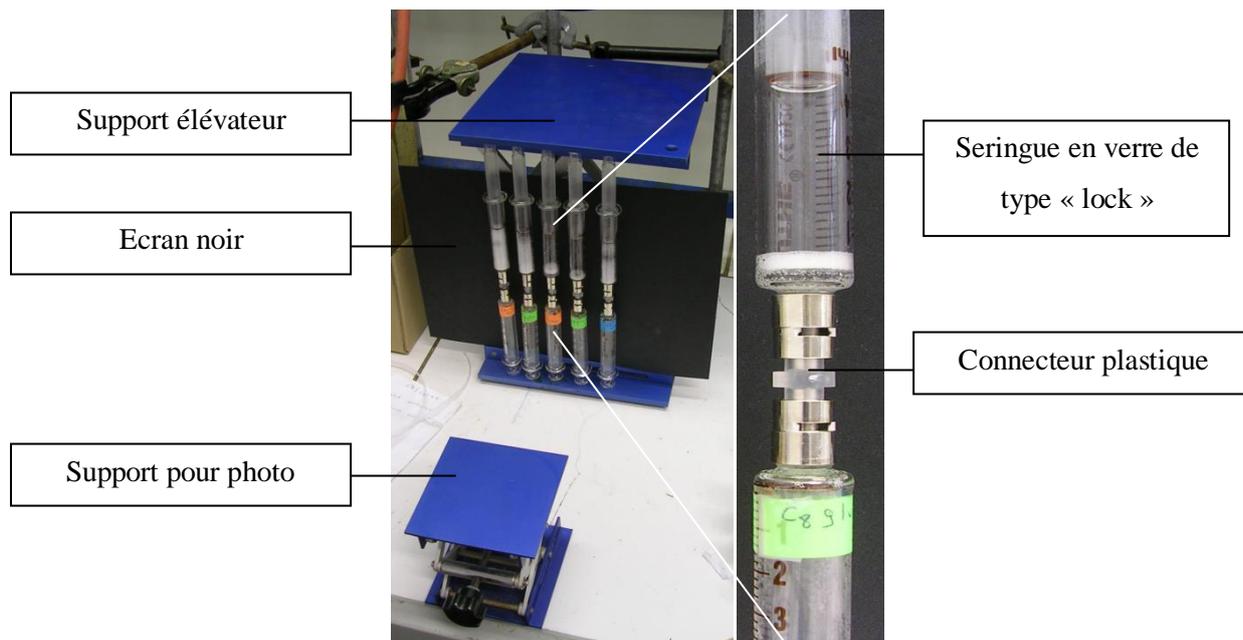


Figure 4–27. Evaluation du pouvoir moussant en utilisant des seringues en verre

Les solutions sont préparées comme précédemment et le mélange dans les seringues est effectué manuellement (30 allers-retours) en commençant par les amphiphiles les plus moussants.

Mesures de tensions dynamiques

La diffusion à l'interface des molécules peut être observée par tensiométrie à goutte montante (Figure 4–28) via un tracker automatisé TECLIS et le logiciel « I.T Concept ». Une seringue (500 μ L munie d'une canule en « J », jauge n°18, 0,84mm id) remplie d'air permet de former une bulle de 7 à 14 μ L dans une solution d'amphiphile. Une caméra permet d'observer la forme de la goutte et d'acquérir la valeur de la tension de surface sur des temps très rapides (1 mesure toutes les 10ms). Un système de compensation automatique maintient le volume de la bulle constant tout au long de la manipulation. Les mesures sont effectuées à 25°C avec différentes concentrations pour C₈E₄ et C₈Sorbitol.

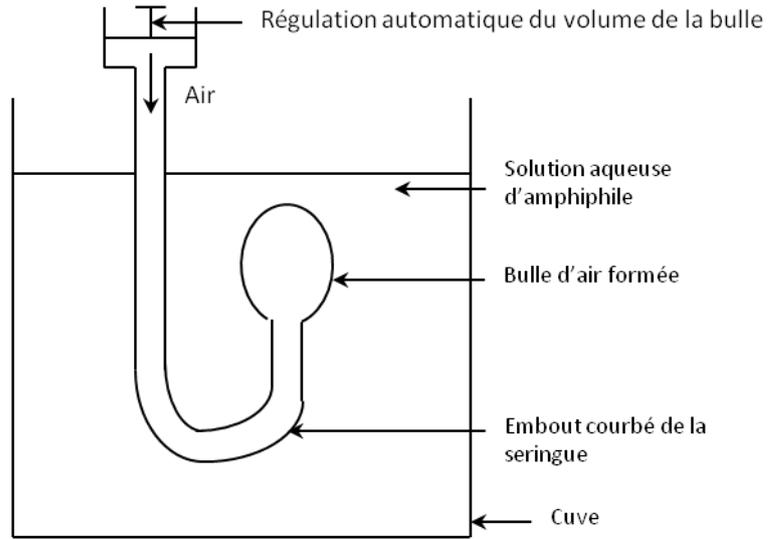
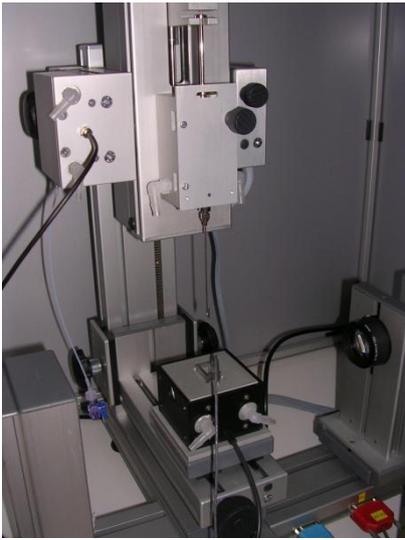


Figure 4–28. Tensiomètre à goutte montante et schéma de formation de la bulle d’air dont le profil permet de remonter à la valeur de tension de surface.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse s'articule autour de la synthèse de nouveaux éthers insaturés par télomérisation du butadiène et l'étude de leurs propriétés physicochimiques. Divers substrats - éthylènes glycols, isosorbide, isomannide, isodide et sorbitol - ont été télomérisés dans le but de valoriser cette voie de synthèse alternative aux réactions de Williamson et de glycosylation de Fischer. Les propriétés physicochimiques ont été étudiées *via* le concept de HLD (Hydrophilic Lipophilic Difference) permettant de caractériser un amphiphile dans son environnement global. Les propriétés en système binaire (CMC, cristaux liquides, solubilité dans l'eau ou dans l'huile) et en système ternaire (microémulsion, solubilisation de colorant) ont été effectuées afin de classer ces nouveaux amphiphiles par rapport aux composés existants.

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la présence de doubles liaisons sur le comportement amphiphile des produits issus de la catalyse, peu étudié dans la littérature. La télomérisation des tri- et tétra-éthylène glycols a été effectuée efficacement jusqu'à l'échelle des 100g, dans le cas du $C_{8,2}E_4$, avec un rendement en mono-éther proche de 90% et une conversion totale en substrat. L'hydrogénation subséquente par ajout de charbon sans adjonction de catalyseur supplémentaire a permis d'obtenir quantitativement les produits saturés valorisant d'autant plus cette voie de synthèse pour obtenir des C_8E_j . Une diminution de l'hydrophobie de la chaîne $C_{8,2}$ comparée à une chaîne C_8 a été démontrée rendant les composés insaturés plus solubles dans l'eau, mais en contrepartie, moins efficaces en termes de solubilisation. Cet effet a été montré nettement dans un système ternaire Eau/n-Octane/Amphiphile, fortement modifié par la plus faible solubilité des chaînes insaturées dans une huile du type *n*-alcane. Il pourrait être judicieux d'effectuer une étude de solubilisation d'une huile polaire ou insaturée avec les dérivés $C_{8,2}E_j$, en comparaison des C_8E_j , en vue d'applications dans la solubilisation d'huiles polaires ou de parfums.

Dans un contexte de chimie verte, la télomérisation de l'isosorbide, diol asymétrique obtenu par double déshydratation du sorbitol, a été effectuée, avec pour défi, la mise au point d'une réaction sélective vers les produits mono-alkylés et si possible vers un isomère particulier. L'étude des paramètres importants de la catalyse a été effectuée. L'utilisation d'un milieu biphasique aqueux avec un catalyseur hydrosoluble ($Pd(OAc)_2/TPPTS$) a permis l'extraction au cours du temps des produits monotélomères avec une sélectivité préférentielle vers le composé alkylé en position 2. Un milieu homogène DMSO/TPPTS/LiOH permet de diminuer le pKa du OH-5 par conservation d'une liaison hydrogène intramoléculaire. Ainsi une augmentation de la proportion de monotélomère en position 5 est observée dans ces conditions sans que, pour autant, une sélectivité marquée vers ce composé soit obtenue.

L'utilisation des dérivés de l'isosorbide reste limitée par leur faible solubilité et ils n'agissent pas comme co-surfactif dans un système modèle Eau/Huile/Tensioactif, comparé à l'octanol et à l'octadiénol. Néanmoins, les $C_{8,2}$ Isosorbide pourraient être valorisés en tant que « lipophilic linker » augmentant les capacités de solubilisation d'un vrai tensioactif.

La télomérisation du sorbitol, plus polaire, permet d'obtenir des éthers difficilement accessibles *via* l'alkylation classique réalisée au niveau industriel à cause de la déshydratation du sorbitol par chauffage. La télomérisation du butadiène avec ce substrat est donc une voie alternative, économe en atome et en énergie, qui permet d'accéder à des éthers en C₈ insaturés fonctionnalisables. Après hydrogénation et purification, une fraction d'isomères de C₈Sorbitol comportant 65% d'isomères alkylés sur un alcool primaire et 35% sur les alcools secondaires, exempte de tout autre composé polysubstitué, a été obtenue. Cette fraction présente une MAC 10 fois plus faible que le C₈G₁ mettant ainsi en évidence une polarité plus faible du sorbitol par rapport au glucose. Pour autant, le C₈Sorbitol forme des cristaux liquides à forte concentration dans l'eau avec un enchainement identique de phases cristallines comparés aux C₈G₁, indiquant un paramètre d'empilement moyen similaire, proche de 1/2. L'étude en système pseudo-ternaire (eau/octane/(amphiphile + 1-butanol)) confirme une hydrophilie plus faible que le C₈G_{1,46} avec une efficacité de solubilisation comparable. Des applications similaires aux APGs en C₈ ou C₁₀ peuvent donc être envisagées.

Des comparaisons qualitatives de pouvoir moussant ont été effectuées entre le C₈G₁ et notre fraction de C₈Sorbitol. Elles ont mis en évidence des performances exceptionnelles de pouvoir moussant de la fraction de C₈Sorbitol ($t_{1/2} > 6h$) comparé aux C₈G₁ ($t_{1/2} = 3h$), probablement liées aux synergies du mélange d'isomères constituant cette fraction. La synthèse d'un télomère mieux défini par protection/déprotection du sorbitol a été envisagée et est toujours en cours d'étude au laboratoire de manière à affiner la définition des propriétés physicochimiques de ces produits. Des comparaisons avec un C₈G₁ commercial permettraient de comparer l'influence de la composition d'isomères sur les propriétés physicochimiques et applicatives, notamment sur le pouvoir moussant.

La télomérisation du butadiène est donc une réaction, économe en atome et en énergie, permettant d'obtenir des composés amphiphiles à partir de polyols naturels avec de bonnes sélectivités. La possibilité de conduire la réaction en milieu aqueux et d'utiliser un butadiène agro-sourcé fait de cette catalyse un outil synthétique s'inscrivant parfaitement dans un contexte de développement durable et de chimie verte, applicable à de nombreux substrats hydrosolubles bio-sourcés et à fort potentiels.

Références Bibliographiques

- [1] M. Rocher, Segmentation des utilisations des agro-tensioactifs et de leurs marchés potentiels, ADEME, **2002**.
- [2] Y. Zhu, M. Durand, V. Molinier, J. M. Aubry, Isosorbide as a novel polar head derived from renewable resources. Application to the design of short-chain amphiphiles with hydrotropic properties, *Green Chem.*, **2008**, 10, 532-540.
- [3] D. Rust, S. Wildes, Surfactants a market opportunity study update, United Soybean Board, **2008**.
- [4] Règlement Détergent N° 648/2004/CE, Journal officiel de l'Union européenne.
- [5] H. Bewa, Marché actuel des bioproduits industriels et des biocarburants et évolutions prévisibles à échéance 2015/2030, Alcimed, **2007**.
- [6] J. Vandeputte, Fiche PRIV n°3 Agro-tensioactifs, **2009**.
- [7] N. Noiret, D. Plusquellec, Tensioactifs à base de substances renouvelables, in *Actualité Chimique*, **2002**, pp. 70-75.
- [8] W. V. Rybinski, K. Hill, Alkyl polyglycosides- Properties and applications of a new class of surfactants, in *Angewandte Chemie Int. ed.*, Vol. 37, **1998**, pp. 1328-1345.
- [9] F. J. Plou, M. A. Cruces, M. Bernabe, M. Martin-Lomas, J. L. Parra, A. Ballesteros, Enzymatic Synthesis of Partially Acylated Sucroses, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1995**, 750, 332-337.
- [10] T. Zhang, R. E. Marchant, Novel Polysaccharide Surfactants: The Effect of Hydrophobic and Hydrophilic Chain Length on Surface Active Properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1996**, 177, 419-426.
- [11] H. Wittcoff, J. R. Roach, S. E. Miller, Polyglycerols. I. The identification of polyglycerol mixtures by the procedures of alkylation and acetonation; isolation of pure diglycerol., in *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 69, **1947**, pp. 2655-2657.
- [12] H. Wittcoff, J. R. Roach, S. E. Miller, Polyglycerols. II. Synthesis of diglycerol., in *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 71, **1949**, pp. 2666-2668.
- [13] J. R. Roach, H. Wittcoff, Polyglycerols. III. Synthesis of triglycerol., in *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 71, **1949**, pp. 3944-3946.

- [14] S. Cassel, C. Debaig, T. Benvegna, P. Chaimbault, M. Lafosse, D. Plusquellec, P. Rollin, Original synthesis of linear, branched and cyclic oligoglycerol standars, in *European Journal of Organic Chemistry*, Vol. 5, **2001**, pp. 875-896.
- [15] C. Marquez-Alvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources, in *Topics in Catalysis*, Vol. 27, **2004**, pp. 105-117.
- [16] H. Chinn, U. Löchner, J. Liu, M. Horoaki, CEH marketing research report glycol ethers, SRI Consulting, **2007**.
- [17] The toxicology of glycol ethers and its relevance to man, ECETOC, Brussels, **2005**.
- [18] Y. Rivaux, Thèse de doctorat, synthèse et caractérisation physico-chimiques de nouvelles molécules amphiphiles à base glycerol., Université de Rennes 1, Rennes, **1996**.
- [19] S. Queste, Thèse de doctorat, classement absolu des huiles et des amphiphiles par la méthode de la formulation optimale. Application à une nouvelle classe d'hydrotropes monoglycérilés, Université de Lille 1, Villeneuve d'Ascq, **2006**.
- [20] A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer, Telomerization: Advances and Applications of a Versatile Reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48, 3598-3614.
- [21] S. Bouquillon, J. Muzart, C. Pinel, F. Rataboul, Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with polyols: from mono to polysaccharides, *Top. Curr. Chem.*, **2010**, 295, 93-119.
- [22] R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, G. A. M. Raspolli, G. Sbrana, Selective synthesis of octadienyl and butenyl ethers via reaction of 1,3-butadiene with alcohols catalyzed by homogeneous palladium complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 129, 179-189.
- [23] P. Fuertes, Le Programme Biohub® : développement de nouveaux produits et procédés au sein d'une bioraffinerie, <http://www.valbiom.be/>, **2009**.
- [24] R. L. Hillard, I. D. Greene, 2,5-Dimethyl-1,4:3,6-dianhydrosorbitol, **1982**, 81-245556, 4322359, 19810319
- [25] H. Tamion, Thèse de doctorat, utilisation du diméthylisorbide pour la solubilisation de médicaments., U.L.P Strasbourg, Strasbourg, **1990**.
- [26] J. N. Greenshields, Process for the preparation of dianhydrosorbitol ethers, **1988**, US 4,770,871
- [27] Plaquette "Arlasolve™ DMI" **Uniquema**.

- [28] N. Geria, Antiperspirant stick containing dimethyl isosorbide with low staining potential, **1984**, 84-11194, 2139496, 19840502
- [29] R. I. De Villez, Stable therapeutic topical composition containing benzoyl peroxide and dimethylisosorbide as solvent for cutaneous therapy, **1990**, 86-862808, 4923900, 19860513, 19860513
- [30] M. J. Lynch, Dentrifrice formulation and method of treating teeth, mouth and throat therewith to reduce plaque accumulation and irritation, **1986**, 84-685167, 4585649, 19841221
- [31] M. Hodosh, Osmotic agents for improving delivery of active agents to targeted tissue sites, **2003**, 2000-633424, 6524623, 20000807
- [32] T. W. Dann, Hydroalcohol based self-tanning composition., **2005**, 2003-703241, 2005100516, 20031107
- [33] S. Chatti, M. Bortolussi, A. Loupy, J. C. Blais, D. Bogdal, M. Majdoub, Efficient synthesis of polyethers from isosorbide by microwave-assisted phase transfert catalysis., in *European Polymer Journal*, Vol. 38, **2002**, pp. 1851-1861.
- [34] S. Chatti, M. Bortolussi, D. Bogdal, J. C. Blais, A. Loupy, Synthesis and properties of new poly(ether-ester)s containing aliphatic diol based on isosorbide. Effects of the microwave-assisted polycondensation., in *European Polymer Journal*, Vol. 42, **2006**, pp. 410-424.
- [35] A. Caouthar, A. Loupy, M. Bortolussi, J. C. Blais, L. Dubreucq, A. Meddour, Synthesis and characterization of new polyamides based on diphenylisosorbide., in *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, **2005**, pp. 6480-6491.
- [36] M. Beldi, R. Medimagh, S. Chatti, S. Marque, D. Prim, A. Loupy, F. Delolme, Characterization of cyclic and non-cyclic poly(ether-urethane)s bio-based surgar diols by a combination of MALDI-TOF and NMR., in *European Polymer Journal*, Vol. 43, **2007**, pp. 3415-3433.
- [37] M. Okada, K. Aoi, Biodegradable polymers from 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol (isosorbide) and its related compounds., in *Current Trends in Polymer Science*, Vol. 7, **2002**, pp. 57-70.
- [38] R. M. Gohil, Properties and strain hardening character of polyethylene terephthalate containing Isosorbide, *Polymer Engineering & Science*, **2009**, 49, 544-553.
- [39] R. C. Bohley, G. B. Jacobsen, H. L. Pelt, B. J. Schaart, M. Schenk, D. A. G. P. V. Oeffelen, **1992**, WO 92/10450
- [40] E. J. Smutny, Oligomerization and dimerization of butadiene under homogeneous catalysis. Reaction with nucleophiles and the synthesis of 1,3,7-octatriene, *Journal of the American Chemical Society*, **1967**, 89, 6793-6794.

- [41] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 2451-2453.
- [42] K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik, The palladium complex-catalysed synthesis of octadienols from butadiene and water, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, **1971**, 330-330.
- [43] Y. Inoue, S. Sekiya, Y. Sasaki, H. Hashimoto, Dimerization of isoprene catalyzed by palladium complexes under the influence of carbon dioxide, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, **1978**, 36, 328-330.
- [44] Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, Incorporation of carbon dioxide in butadiene dimerization catalyzed by palladium complexes. Formation of 2-ethylidene-5-hepten-4-olide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, 2375-2378.
- [45] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, Dimerization of butadiene by palladium complex catalysts, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 2451-2453.
- [46] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, The dimerization of butadiene by palladium complex catalysts, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1968**, 41, 454-460.
- [47] A. Grotevendt, M. Bartolome, D. J. Nielsen, A. Spannenberg, R. Jackstell, K. J. Cavell, L. A. Oro, M. Beller, Efficient catalysts for telomerization of butadiene with amines, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 9203-9207.
- [48] P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspe, K. P. Schick, Intermediates in the palladium-catalyzed reactions of 1,3-dienes. III: The reaction of (η -1, η -3-octadienediyl)palladium complexes with acidic substrates, *Organometallics*, **1986**, 5, 473-481.
- [49] A. Behr, V. Ilsemann G, W. Keim, C. Krüger, Y. H. Tsay, Octadienyl-bridged bimetallic complexes of palladium as intermediates in telomerization reactions of butadiene, *Organometallics*, **1986**, 5, 514-518.
- [50] F. Benvenuti, C. Carlini, M. Lami, M. Marchionna, R. Patrini, G. A. M. Raspolli, G. Sbrana, Telomerization of 1,3-butadiene with alcohols catalyzed by homogeneous palladium(0) complexes in the presence of mono- and diphosphine ligands, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 144, 27-40.
- [51] A. Behr, M. Urschey, Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with ethylene glycol in liquid single phase and biphasic systems: control of selectivity and catalyst recycling, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*, **2003**, 197, 101-113.
- [52] R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Roettger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M. S. Viciu, S. P. Nolan, M. Beller, An industrially viable catalyst system for palladium-catalyzed telomerizations of 1,3-butadiene with alcohols, *Chem.--Eur. J.*, **2004**, 10, 3891-3900.

- [53] B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, Telomerization of butadiene with L-arabinose and D-xylose in DMF: Selective formation of their mono-octadienyl glycosides, *European Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 2914-2922.
- [54] F. Vollmüller, J. Krause, S. Klein, W. Mägerlein, M. Beller, Palladium-catalyzed reactions for the synthesis of fine chemicals, 14([?]) control of chemo- and regioselectivity in the palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol - Catalysis and mechanism, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, 1825-1832.
- [55] C. F. Huo, R. Jackstell, M. Beller, H. J. Jiao, Mechanistic study of palladium-catalyzed telomerization of 1,3-butadiene with methanol, *Journal of molecular modeling*, **2010**, 16, 431-436.
- [56] A. Bessmertnykh, F. Henin, A. Serra-Muns, J. Muzart, H. Baillia, Synthesis of C₈ alkyl glycosides via palladium-catalyzed telomerization of butadiene with O-benzylated aldoses, *Carbohydrate research*, **2006**, 341, 153-159.
- [57] R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Rottger, M. Malaun, B. Bildstein, Efficient telomerization of 1,3-butadiene with alcohols in the presence of in situ generated palladium(0)carbene complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 185, 105-112.
- [58] F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, R. Galletti A. M, G. Sbrana, 1,3-butadiene telomerization with methanol catalyzed by heterogenized palladium(II) complexes anchored to polymer-bound bis(diphenylphosphino)methane moieties, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*, **1999**, 139, 177-187.
- [59] F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, G. A. M. Raspolli, G. Sbrana, Homogeneous telomerization of 1,3-butadiene with alcohols in the presence of palladium catalysts modified by hybrid chelate ligands, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 140, 139-155.
- [60] B. Tao, D. W. Boykin, trans-Pd(OAc)₂(Cy₂NH)₂ catalyzed Suzuki coupling reactions and its temperature-dependent activities toward aryl bromides, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 7993-7996.
- [61] R. McCrindle, G. Ferguson, G. J. Arsenault, A. J. McAlees, Reaction of tertiary amines with bis(benzonitrile)dichloropalladium(II). Formation and crystal structure analysis of di-μ-chloro-dichlorobis[2-(N,N- di-isopropyliminio)ethyl-C]dipalladium(II), *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1983**, 571-572.
- [62] F. Vollmüller, W. Mägerlein, S. Klein, J. Krause, M. Beller, Palladium-Catalyzed Reactions for the Synthesis of Fine Chemicals, 16: Highly Efficient Palladium-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Methanol, *Advanced Synthesis and Catalysis*, **2001**, 343, 29-33.
- [63] I. Pennequin-Defontaine, Thèse de doctorat, surochimie et catalyse homogène: synthèse d'alkylsaccharides par réaction de télomérisation entre le butadiène et le saccharose, Université de Lille 1, Villeneuve d'Ascq, **1993**.

- [64] C. A. Tolman, Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chemical Reviews*, **1977**, 77, 313-348.
- [65] M. J.-L. Tschan, E. J. Garcia-Suarez, Z. Freixa, H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P. W. N. M. V. Leeuwen, Efficient Bulky Phosphines for the Selective Telomerization of 1,3-Butadiene with Methanol, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 6463-6473.
- [66] J. R. Briggs, H. Hagen, S. Julka, J. T. Patton, Palladium-catalyzed 1,3-butadiene telomerization with methanol. Improved catalyst performance using bis-o-methoxy substituted triarylphosphines, *Journal of organometallic chemistry*, **2011**, 696, 1677-1686.
- [67] P. J. C. Hausoul, A. N. Parvulescu, M. Lutz, A. L. Spek, P. C. A. Bruijninx, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, Mechanistic Study of the Pd/TOMPP-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene with Biomass-Based Alcohols: On the Reversibility of Phosphine Alkylation, *ChemCatChem*, **2011**, 3, 845-852.
- [68] P. J. C. Hausoul, P. C. A. Bruijninx, G. R. J. M. Klein, B. M. Weckhuysen, Base-free Pd/TOMPP-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene with Carbohydrates and Sugar Alcohols, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 855-858.
- [69] J. Fuji, M. Muranaka, K. Shimoyamada, S. Suzuki, K. Yada, Phosphonium salts and processes for production of and uses for the same, and phosphines deriving the same and processes for production of the phosphines, **2006**, US 7041619
- [70] A. Behr, J. Leschinski, C. Awungacha, S. Simic, T. Knoth, Telomerization of Butadiene with Glycerol : Reaction Control through Process Engineering, Solvents, and Additives, *ChemSusChem (Weinheim. Print)*, **2009**, 2, 71-76.
- [71] M. Moreno-Mañas, A. Roglans, R. Pleixats, J. Spengler, C. Chevrin, B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, A. Pla-Quintana, 15-Membered triolefinic macrocycles - Catalytic role of (E,E,E)-1,6,11-tris(arenesulfonyl)-1,6,11-triazacyclopentadeca-3,8,13-triene complexes of palladium(0) in the presence of phosphanes, *European Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 274-283.
- [72] B. Estrine, B. Blanco, S. Bouquillon, F. Hénin, M. Moreno-Mañas, J. Muzart, C. Pena, R. Pleixats, 15-Membered macrocyclic triolefin: Role in recovering active palladium catalyst for the telomerization of butadiene with methanol, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 7055-7057.
- [73] K. Kaneda, H. Kurosaki, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, Selective telomerization of butadiene with various nucleophiles catalyzed by polymer-bound palladium(0) complexes, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 2356-2362.
- [74] B. Estrine, R. Soler, C. Damez, S. Bouquillon, F. Henin, J. Muzart, Recycling in telomerization of butadiene with methanol and phenol: Pd-KF/Al₂O₃ as an active heterogeneous catalyst system, *Green chemistry (Print)*, **2003**, 5, 686-689.

- [75] M. Basato, L. Crociani, F. Benvenuti, M. Raspolli Galletti A, G. Sbrana, Telomerization of butadiene with methanol catalysed by cationic palladium complexes containing a bidentate phosphinoamino ligand, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*, **1999**, 145, 313-316.
- [76] F. Benvenuti, C. Carlini, R. Galletti A. M, G. Sbrana, M. Marchionna, R. Patrini, 1,3-butadiene telomerization with methanol catalyzed by heterogenized palladium complexes, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*, **1999**, 137, 49-63.
- [77] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, J.-M. Basset, The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol, *Organometallics*, **2003**, 22, 4418-4425.
- [78] R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller, Telomerization and dimerization of isoprene by in situ generated palladium-carbene catalysts, *Journal of organometallic chemistry*, **2007**, 692, 4737-4744.
- [79] J. Mesnager, E. Kuntz, C. Pinel, Isolated-palladium complexes for catalyzed telomerization of butadiene with methanol in the presence of water, *Journal of organometallic chemistry*, **2009**, 694, 2513-2518.
- [80] S. Bigot, J. Lai, I. Suisse, M. Sauthier, A. Mortreux, Y. Castanet, Telomerisation of 1,3-butadiene with glycerol under aqueous biphasic conditions: Influence of the reaction conditions on the products distribution, *Applied catalysis. A, General (Print)*, **2010**, 382, 181-189.
- [81] J. Mesnager, P. Lammel, E. Jeanneau, C. Pinel, Mixed N-heterocyclic carbene and phosphine palladium complexes for telomerization of butadiene with methanol, *Applied catalysis. A, General*, **2009**, 368, 22-28.
- [82] A. Grotevendt, R. Jackstell, D. Michalik, M. Gomez, M. Beller, Efficient and Selective Telomerization of 1,3-Butadiene with Diols Catalyzed by Palladium-Carbene Complexes, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 63-70.
- [83] C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, Rates and Mechanism of the Formation of Zerovalent Palladium Complexes from Mixtures of Pd(OAc)₂ and Tertiary Phosphines and Their Reactivity in Oxidative Additions, *Organometallics*, **1995**, 14, 1818-1826.
- [84] A. Behr, M. Urschey, Highly Selective Biphasic Telomerization of Butadiene with Glycols: Scope and Limitations, *Advanced Synthesis and Catalysis*, **2003**, 345, 1242-1246.
- [85] R. Palkovits, A. N. Parvulescu, P. J. C. Hausoul, C. A. Kruithof, G. R. J. M. Klein, B. M. Weckhuysen, Telomerization of 1,3-butadiene with various alcohols by Pd/TOMPP catalysts: new opportunities for catalytic biomass valorization, *Green Chem.*, **2009**, 11, 1155-1160.
- [86] R. Palkovits, N. Parvulescu Andrei, J. C. Hausoul Peter, A. Kruithof Cornelis, J. M. Klein Gebbink Robertus, M. Weckhuysen Bert, Telomerization of 1,3-butadiene with various alcohols

- by Pd/TOMPP catalysts: new opportunities for catalytic biomass valorization, *Green chemistry (Online)*, **2009**, 11, 1155-1160.
- [87] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Traité de Chimie Organique*, (Ed.: 2), **1995**.
- [88] F. Hénin, A. Bessmertnykh, A. Serra-Muns, J. Muzart, H. Baillia, Palladium-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Tri-O-acetylated Pentoses as a Convenient Route to 2,7-Octadienyl Glycosides, *European Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 511-520.
- [89] C. Hadad, C. Damez, S. Bouquillon, B. Estrine, F. Hénin, J. Muzart, I. Pezron, L. Komunjer, Neutral pentosides surfactants issued from the butadiene telomerization with pentoses : preparation and amphiphilic properties, *Carbohydrate research*, **2006**, 341, 1938-1944.
- [90] B. Estrine, S. Bouquillon, F. Henin, J. Muzart, Telomerization of butadiene with pentoses in water : selective etherifications, *Green chemistry (Print)*, **2005**, 7, 219-223.
- [91] I. Pennequin, J. Meyer, I. Suisse, A. Mortreux, A further application of TPPTS in catalysis : Efficient sucrose-butadiene telomerization using palladium catalysts in water, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*, **1997**, 120, 139-142.
- [92] A. Bessmertnykh, F. Henin, J. Muzart, Palladium-catalysed telomerization of butadiene with aldoses : A convenient route to non-ionic surfactants based on controlled reactions, *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*, **2005**, 238, 199-206.
- [93] A. Behr, M. Urschey, V. A. Brehme, Aqueous biphasic catalysis as a powerful tool for catalyst recycling in telomerization and hydrogenation chemistry, *Green Chem.*, **2003**, 5, 198-204.
- [94] L. I. Zakharkin, V. V. Guseva, D. D. Sulaimankulova, G. M. Korneva, Synthesis of 6-(Z-2,7-octadienyl)/alpha/-D-galactopyranose, *Journal Name: J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.); (United States); Journal Volume: 24:1; Other Information: Translated from Zh. Org. Khim.; 24: No. 1, 119-121 (Jan 1988)*, **1988**, Medium: X; Size: Pages: 104-105.
- [95] K. Hill, B. Gruber, K. J. Weese, Palladium catalyzed telomerization of butadiene with sucrose: A highly efficient approach to novel sucrose ethers, *Tetrahedron Letters*, **1994**, 35, 4541-4542.
- [96] E. Reinefeld, K. D. Heinecke, *Chem. Ber.*, **1971**, 265.
- [97] V. Desvergnès-Breuil, C. Pinel, P. Gallezot, Green approach to substituted carbohydrates: telomerisation of butadiene with sucrose, *GREEN CHEMISTRY*, **2001**, 3, 175-177.
- [98] V. Rataj, L. Hotangtai, Formulation des détergents, produits d'entretien des articles textiles., in *Techniques de l'ingénieur*, **2006**.
- [99] S. Bigot, H. Bricout, I. Suisse, A. Mortreux, Y. Castanet, Synthesis and surface properties of glycerol based C8 chain monoethers, in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**.

- [100] J. C. Lang, R. D. Morgan, Nonionic surfactant mixtures. I. Phase equilibria in 3,6,9,12-tetraoxadocosanol-water and closed-loop coexistence, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 73, 5849-5861.
- [101] J. S. Clunie, J. F. Goodman, P. C. Symons, Phase equilibria of dodecylhexaoxyethylene glycol monoether in water, *Transactions of the Faraday Society*, **1969**, 65, 287-296.
- [102] W. D. Bancroft, The theory of emulsification, in *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 17, **1913**, pp. 501-520.
- [103] W. C. Griffin, Classification of surface active agents by HLB, in *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, Vol. 1, **1949**, pp. 311-326.
- [104] J. T. Davies, A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent, Proc. Intern. Congr. Surface Activity, London, **1957**.
- [105] P. A. Winsor, Solvent properties of amphiphilic compounds, in *Butterworth Sci. Pubs.: London*, **1954**.
- [106] K. Shinoda, H. Saito, Stability of O/W [oil/water] type emulsion as function of temperature and the HLB [hydrophile-lipophile balance] of emulsifiers: the emulsification by PIT [phase inversion temperature]- method, in *Journal of Colloid and Interfacial Science*, Vol. 30, **1969**, pp. 258-263.
- [107] J. L. Salager, R. Anton, J. M. Aubry, Formulation des microémulsions par la methode du HLD, in *Technique de l'ingénieur, Genie des procédés*, **2001**.
- [108] D. O. Shah, Improved Oil Recovery by surfactant and Polymer Flooding, Academic: New York, **1977**.
- [109] L. Cash, J. L. Cayais, G. Fournier, D. MacAllister, T. Schares, R. S. Schechter, W. H. Wade, The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures, in *Journal of Colloids and Interface science*, Vol. 59, **1977**, pp. 39-44.
- [110] S. Queste, J. L. Salager, R. Strey, J. M. Aubry, The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams, in *Journal of Colloidal and Interfacial Science*, Vol. 312, **2007**, pp. 98-107.
- [111] F. Bouton, M. Durand, V. Nardello-Rataj, M. Serry, J.-M. Aubry, Classification of terpene oils using the fish diagrams and the Equivalent Alkane Carbon (EACN) scale, *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, **2009**, 338, 142-147.
- [112] U. M. Dzhemilev, R. V. Kunakova, N. Z. Baibulatova, G. A. Tolstikov, A. A. Panasenko, Telomerization of polyhydric alcohols with butadiene catalyzed by low-valence palladium complexes, *Zh. Org. Khim.*, **1980**, 16, 1157-1161.

- [113] K. Matsuzaki, R. Tsumura, T. Sakamoto, Octadienyl ether compound, **1974**, JP49031965B
- [114] M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse, Weakly to strongly structured mixtures, in *Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, Vol. 47, **1993**, pp. 4197-4209.
- [115] B. I. Lee, K. H. Lee, J. S. Lee, The effects of reaction variables on the palladium-catalyzed reactions of butadiene with water, in *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, pp. 233-242.
- [116] E. Kuntz, Telomerization process using sulfonated triarylphosphine and transition metal, **1979**, United States Patent 4142060
- [117] E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, Palladium catalyzed telomerization of butadiene with water in a two phase system: drastic effect of the amine structure on the rate and selectivity, in *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1995**, pp. 29-33.
- [118] O. Ibarguren, C. Zakri, E. Fouquet, F.-X. Felpin, Heterogeneous palladium multi-task catalyst for sequential Heck-reduction-cyclization (HRC) reactions: influence of the support, in *Tetrahedron Letters*, **2009**, pp. 5071-5074.
- [119] J. Laudien, E. Fouquet, C. Zakri, F.-X. Felpin, A multi-task palladium catalyst involved in Heck-reduction-cyclization sequences for the preparation of 4-Benzyl-1,2-dihydroisoquinolin-3-ones: an unusual homogeneous-heterogeneous sustainable approach, in *Synlett*, **2010**, pp. 1539-1543.
- [120] K. V. Schubert, R. Strey, M. Kahlweit, A new purification technique for alkyl polyglycol ethers and miscibility gaps for water-C₁₂E₆, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1991**, 141, 21-29.
- [121] L. Ambrosone, L. Costantino, G. D'Errico, V. Vitagliano T, Thermodynamic and dynamic properties of micellar aggregates of nonionic surfactants with short hydrophobic tails, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 190, 286-293.
- [122] M. A. Thompson, Seattle, WA.
- [123] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmer, Electronic structure calculations on workstation computers: the program system Turbomole, *Chemical physics letters*, **1989**, 162, 165-169.
- [124] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1993**, 799-805.
- [125] A. Ohta, T. Takiue, N. Ikeda, M. Aratono, Calorimetric study of micelle formation in polyethylene glycol mono-octyl ether solutions, in *Journal of solution chemistry*, Vol. 30, **2001**, pp. 335-350.

- [126] T. Sottmann, R. Strey, S. H. Chen, A small-angle neutron scattering study of nonionic surfactant molecules at the water-oil interface: Area per molecule, microemulsion domain size, and rigidity, *Journal of Chemical Physics*, **1997**, 106, 6483-6491.
- [127] T. Sottmann, R. Strey, Ultralow interfacial tensions in water-n-alkane-surfactant systems, *The Journal of chemical physics*, **1997**, 106, 8606-8615.
- [128] D. Koehler R, K. V. Schubert, R. Strey, W. Kaler E, The lifshitz line in binary systems : structures in water/C₄E₁ mixtures, *The Journal of chemical physics*, **1994**, 101, 10843-10849.
- [129] A. Pizzino, V. Molinier, M. Catte, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Bidimensional Analysis of the Phase Behavior of a Well-Defined Surfactant (C₁₀E₄)/Oil (n-Octane)/Water Temperature System, *The journal of physical chemistry. B*, **2009**, 113, 16142-16150.
- [130] J. F. Bodet, T. Davis H, E. Scriven L, G. Miller W, Molecular self-diffusion in n-alkane-brine mixtures with small ethoxylated alcohols, *Langmuir*, **1988**, 4, 455-458.
- [131] P. K. Kilpatrick, C. Gorman, A., H. T. Davis, L. E. Scriven, G. Miller W, Patterns of phase behavior in ternary ethoxylated alcohol-n-alkane-water mixtures, *Journal of physical chemistry (1952)*, **1986**, 90, 5292-5299.
- [132] S. Hida, J. Roman P, A. Bowden A, D. Atwood J, Synthesis of tri(m-sulfonatedphenyl)phosphine (tppts): the importance of ph in the work-up, *Journal of coordination chemistry*, **1998**, 43, 345-348.
- [133] J. T. Scanlon, D. E. Willis, Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept, *J. Chromatogr. Sci.*, **1985**, 23, 333-340.
- [134] A. Lavergne, Y. Zhu, A. Pizzino, V. Molinier, J.-M. Aubry, Synthesis and foaming properties of new anionic surfactants based on a renewable building block: Sodium dodecyl isosorbide sulfates, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 360, 645-653.
- [135] D. Abenhaim, A. Loupy, L. Munnier, R. Tamion, F. Marsais, G. Queguiner, Selective alkylations of 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol (isosorbide), *Carbohydrate research*, **1994**, 261, 255-266.
- [136] Y. Zhu, Hydrotopes et tensioactifs nonioniques à tête polaire dérivée de polyols : isosorbide, glycérol et éthylène glycol, Université de Lille 1 **2008**.
- [137] Y. Zhu, V. Molinier, M. Durand, A. Lavergne, J.-M. Aubry, Amphiphilic Properties of Hydrotropes Derived from Isosorbide: Endo/Exo Isomeric Effects and Temperature Dependence, *Langmuir*, **2009**, 25, 13419-13425.

- [138] S. Bigot, Thèse de doctorat : Télomérisation du butadiène par le glycérol en milieu aqueux et organique : synthèse d'éthers à chaînes octadiényle et butényle, Université Lille 1 - Sciences et technologies **2010**.
- [139] A. Pizzino, Inversion de phase des émulsions : relation avec le comportement à l'équilibre et détection par rétrodiffusion de lumière, Université de Lille 1 **2008**.
- [140] M. Minana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, J.-L. Salager, Solubilization of polar oils with extended surfactants, *Colloids Surf., A*, **1995**, 100, 217-224.
- [141] A. Graciaa, J. Lachaise, C. Cucuphat, M. Bourrel, J. L. Salager, Improving solubilization in microemulsions with additives. 2. Long chain alcohols as lipophilic linkers, *Langmuir*, **1993**, 9, 3371-3374.
- [142] A. Graciaa, J. Lachaise, C. Cucuphat, M. Bourrel, J. L. Salager, Improving solubilization in microemulsions with additives. 1. The lipophilic linker role, *Langmuir*, **1993**, 9, 669-672.
- [143] J.-L. Salager, A. Graciaa, J. Lachaise, Improving solubilization in microemulsions with additives. Part III: lipophilic linker optimization, *J. Surfactants Deterg.*, **1998**, 1, 403-406.
- [144] T. Gibson, Phase-transfer synthesis of monoalkyl ethers of oligoethylene glycols, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 1095-1098.
- [145] D. E. Ward, Y. Liu, C. K. Rhee, Asymmetric synthesis using reactions with modest group selectivity, *Canadian Journal of Chemistry*, **1994**, 72, 1429-1446.
- [146] K. Shinoda, T. Yamaguchi, R. Hori, The surface tension and the critical micelle concentration in aqueous solution of beta-d-alkyl glucosides and their mixtures, *BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN*, **1961**, 34, 237-241.
- [147] F. Nilsson, O. Soederman, I. Johansson, Physical-Chemical Properties of the n-Octyl β -D-Glucoside/Water System. A Phase Diagram, Self-Diffusion NMR and SAXS Study, *Langmuir*, **1996**, 12, 902-908.
- [148] F. Nilsson, O. SÖDerman, P. Hansson, I. Johansson, Physical-chemical properties of C9G1 and C10G1-alkylglucosides. Phase diagrams and aggregate size/structure, *Langmuir*, **1998**, 14, 4050-4058.
- [149] K. Holmberg, Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, *Vol. 1*, John Wiley & Sons, **2002**, p. 1110.
- [150] C. Jinling, L. I. Ganzuo, Z. Gaoyong, L. O. U. Anjing, Z. Jian, Z. Yue, Middle-phase microemulsions of green surfactant alkyl polyglucosides, *Science in China. Series B. Chemistry*, **2003**, 46, 25-34.

- [151] H. Kahl, K. Quitzsch, H. Stenby E, Phase equilibria of microemulsion forming system n-decyl- β -D-glucopyranoside/water/n-octane/1-butanol, *Fluid phase equilibria*, **1997**, 139, 295-309.
- [152] J.-L. Salager, L. Choplin, Mousses - Formation, formulation et propriétés, *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, **2008**.
- [153] V. Bergeron, Antimousses et agents démoissants et mécanismes d'action, *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, **2003**, 1-6.

Annexe 1 : Publications

Publication des résultats sur la télomérisation de l'isosorbide et de ses isomères parue dans « ChemSusChem ».

J. Lai, S. Bigot, M. Sauthier, V. Molinier, I. Suisse, Y. Castanet, J.-M. Aubry, A. Mortreux, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1104-1111.

Publication des propriétés physicochimiques des éthers saturés et insaturés du tri- et tétra-éthylène glycols parue dans « Langmuir ».

J. Lai, V. Molinier, M. Sauthier, L. Moity, Y. Castanet, A. Mortreux, J.-M. Aubry, *Langmuir*, **2011**, *accepté*.

Telomerisation of 1,3-Butadiene with 1,4:3,6-Dianhydrohexitols: An Atom-Economic and Selective Synthesis of Amphiphilic Monoethers from Agro-Based Diols

Jonathan Lai,^[a, b] Sandra Bigot,^[a] Mathieu Sauthier,^{*[a]} Valérie Molinier,^{*[b]} Isabelle Suisse,^[a] Yves Castanet,^[a] Jean-Marie Aubry,^[b] and André Mortreux^[a]

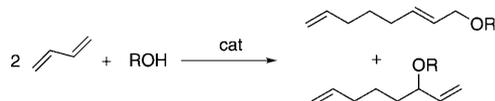
Dedicated to Christian Bruneau on the occasion of his 60th birthday.

The telomerisation of 1,3-butadiene with a Pd/TPPTS catalytic system in water or an organic solvent was used for the synthesis of C8 ethers from isosorbide, an agro-based diol. The use of water/oil biphasic reaction conditions allowed the selective synthesis of monoethers with improved rates upon using inorganic bases as promoters. As isosorbide is a non-symmetric diol, the two hydroxyl groups display different reactivities. 2-*O*-substituted-monoethers were preferentially obtained if water was used as the solvent, whereas in DMSO 5-*O*-substituted

monoethers were the major products. Complete conversions of isosorbide with up to 94% monoether selectivities were obtained. The optimized reaction conditions were successfully applied to isomannide and isoidide for the selective synthesis of the derived ethers. An improved reactivity of the *endo*-hydroxy groups of isosorbide and isomannide versus the *exo*-hydroxy groups of isosorbide and isoidide was observed if the reaction was performed in DMSO instead of water.

Introduction

The palladium catalysed telomerisation reaction is a straightforward and atom-economic synthetic tool for the production of alkyl octadienyl ethers from an alcohol and 1,3-dienes (Scheme 1).^[1] With methanol and 1,3-butadiene, the transfor-



Scheme 1. The telomerisation reaction.

mation was recently industrialised for the production of 1-octene after a further hydrogenation and methanol elimination step. The cost effectiveness of the telomerisation reaction arises from the relatively low cost of 1,3-butadiene compared to previously used ethylene and the efficiency of the catalysts in terms of activities, robustness, and selectivities. In addition to the very efficient and simple palladium/ PPh_3 catalytic system, other phosphine- and carbene-modified catalysts have recently allowed further improvements.^[2] As an alternative to methanol, hydrophilic polyols readily available from agro-resources have, in the context of sustainable chemistry, attracted particular attention. Polyols with three or more hydroxyl groups,^[3] sucrose,^[4] as well as starch^[5] are suitable substrates under homogeneous or biphasic conditions. However, to date, reactions have not been reported on 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide, and isoidide), which are agro-based

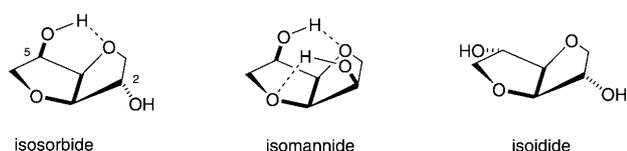
diols derived from starch. Using a diol as a substrate is attractive, since it lowers the number of possible reaction products, and it also yields interesting mono-substituted compounds. In the case of petroleum-based glycols^[6,3e] the telomerisation reaction proved to be an efficient pathway to glycol ethers, which are highly effective organic solvents due to their affinity for hydrophilic and lipophilic organic compounds with numerous applications (e.g., paints, inks, nail polish, de-icers, medicine). However, the established or suspected toxicity of some of them constitutes a serious limitation for their future development. Alternative compounds from agro-based diols are of strong interest and this prompted us to focus our attention on the valorisation of 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol (isosorbide), 1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol (isomannide), and 1,4:3,6-dianhydro-D-iditol (isoidide).

Isosorbide is a V-shaped water-soluble asymmetric diol that bears two intracyclic ether functions. Industrially obtained from the double dehydration of sorbitol, isosorbide is an agro-based diol, which can potentially be used in place of glycols. It

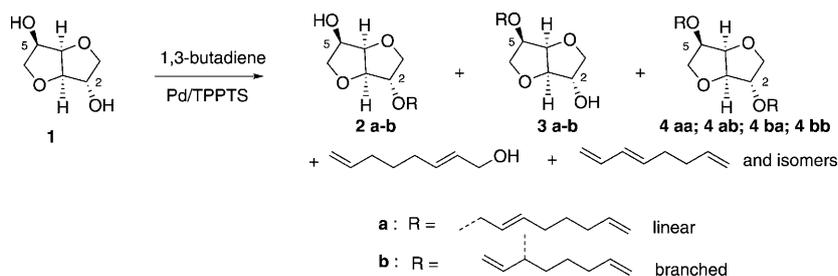
[a] J. Lai, S. Bigot, Dr. M. Sauthier, Dr. I. Suisse, Prof. Y. Castanet, Prof. A. Mortreux
Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR CNRS 8181
Université Lille Nord de France, ENSCL
BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq (France)
Fax: (+33) 3-20-33-63-01
E-mail: mathieu.sauthier@univ-lille1.fr

[b] J. Lai, Dr. V. Molinier, Prof. J.-M. Aubry
Chimie Moléculaire et Formulation, EA 4478
Université Lille Nord de France, ENSCL
BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq (France)

has already found important applications, after chemical modifications, as a vasodilator (isorbide dinitrate),^[7] monomer, and more specifically as polycondensates (polyesters),^[8] plasticisers, or solvents (diesters and diethers of isorbide, and in particular dimethylisorbide),^[9] and shows potential for further new applications. We previously reported the synthesis of isorbide monoethers by direct alkylation of isorbide with bromoalkanes and showed the "solvo-surfactant" properties of these compounds.^[10] These procedures allowed the synthesis of products with high purity, but suffered from a rather limited efficiency and chemoselectivity; the monoethers were obtained with low yields and as a mixture with the diether. In addition, the synthesis was not environmentally friendly, as large amounts of wastes, mainly salts, were produced. To access isorbide *O*-C8 monoethers or diethers with high atom economy, selectivities, and chemical yields, we thus turned our attention to the telomerisation reaction of isorbide with 1,3-butadiene. Difficulties arise with isorbide in comparison to other diols from the fact that this substrate bears two secondary hydroxyl groups that are supposed to be less reactive than primary alcohols. In addition, the molecule is not symmetric and the two hydroxyl groups are consequently not equivalent, thus increasing the number of products that can be obtained (Scheme 3). The reaction is also performed on isomannide and isoidide, two C2-symmetric isomers of isorbide (Scheme 2).



Scheme 2. Structures of 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol (isorbide), 1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol (isomannide), and 1,4:3,6-dianhydro-D-iditol (isoidide).



Scheme 3. Reaction products obtained from the telomerisation of 1,3-butadiene with isorbide.

Results and Discussion

The telomerisation reaction was initially performed in melted isorbide without any additional organic solvent. As the commonly used triphenylphosphine ligand showed very limited solubility in isorbide, we thus turned to a more hydrophilic phosphine, the TPPTS [tris(3-sulfonatophenyl)phosphine hydrate, sodium salt], initially used in our group for sucrose telomerisation.^[4] The solubility of the ligand and palladium precursor

in the liquid phase was ensured by the addition of 0.5 mL of a 1 M aqueous solution of sodium hydroxide. The reaction was performed by using 25 mmol isorbide in the presence of 0.2% [Pd(OAc)₂] associated with four equivalents of TPPTS at 80 °C, and the reactor was fed by a continuous flow of 1,3-butadiene at atmospheric pressure. This procedure was advantageous for practical reasons as commonly used glassware equipments were involved, thus avoiding the use of any high-pressure equipment.^[11]

The reaction yielded linear diether **4 aa** and the two monoethers **2 a** and **3 a** as the main products (Scheme 3). These compounds were isolated from the crude product by using distillation under reduced pressure and purified by using silica gel chromatography.

The corresponding branched isomers of **2**, **3**, and **4** were formed in low amounts (<3%) and were hard to separate and obtain as pure compounds. Octadienol and products of the butadiene dimerisation were obtained as volatiles in rather limited amounts and were easily separated from the ethers during the distillation procedure. Under these conditions, as the mixture remained homogeneous, the formation of the products could be monitored by using GC analysis of aliquot samples taken at different reaction times (Figure 1). As expected, the initial products were the monoethers **2** and **3**. However, the reactivities of the *exo*-2-hydroxy group of isorbide and the sterically shielded and hydrogen-bonded *endo*-5-hydroxy group were different. In the case of the telomerisation reaction in the presence of water, the *exo*-2-hydroxy group tends to be the more reactive, and monoethers **2** was obtained as the major isomer. After 4 h, the amount of monoethers reached a maximum as their formation was counterbalanced by their conversion to diethers **4**. The yield of diethers **4** finally reached 60% and did not increase further even at higher reaction times, probably because of catalyst deactivation as indicated by the formation of a black precipitate after 6 h.

Faster reaction rates are expected if a stoichiometric amount of 1,3-butadiene is introduced at the beginning of the reaction. Experiments were thus carried out in a 100 mL stainless steel autoclave under the same reaction conditions of temperature, catalyst loading, and reactants, with the initial loading of 5 equivalents of 1,3-butadiene. At the early stage of the reaction,

part of the 1,3-butadiene remains liquid (even at 80 °C according to the volume of the reactor). In addition, isorbide is a hydrophilic compound with very limited solubility in alkanes, and the miscibility of liquid isorbide with 1,3-butadiene at 80 °C, although not known, is expected to be rather limited, particularly in the presence of water. The reaction mixture was thus biphasic at the beginning of the reaction. Due to the presence of the two phases, samples taken in the autoclave

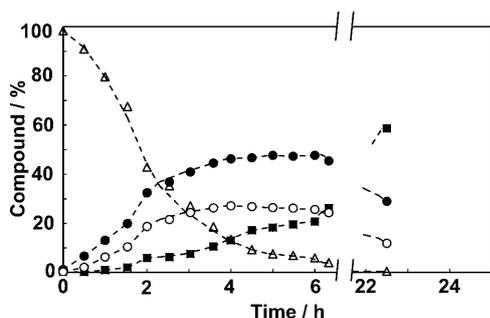


Figure 1. Evolution of isosorbide **1** (Δ), 2-monoether **2** (\bullet), 5-monoether **3** (\circ), and diether **4** (\blacksquare) during the telomerisation reaction under atmospheric 1,3-butadiene pressure (composition of the mixture in %). The dotted lines are drawn to guide the eye. The reaction was performed at 80 °C with 25 mmol isosorbide, 0.2 mol% $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (vs isosorbide), 0.8 mol% TPPTS, and 0.5 mL aqueous 1 M NaOH (0.5 mmol).

Entry	Base [mmol]	Conversion ^[b] of 1 [%]	Selectivity ^[b] [%]			Mono/di (2+3)/4
			2	3	4	
1	No base	68	74	23	3	36
2	NaOH (0.025)	72	78	18	4	22
3	NaOH (0.05)	88	67	27	6	16
4	NaOH (0.165)	100	40	9	51	1
5	NaOH (0.3)	100	43	10	47	1.1
6	NaOH (0.5)	100	32	8	60	0.7
7	LiOH (0.5)	99	35	10	55	0.8
8	KOH (0.5)	93	54	27	19	4.3
9	CsOH (0.5)	100	46	23	31	2.2

[a] The reactions were performed at 80 °C with 25 mmol isosorbide, 125 mmol 1,3-butadiene, 0.2 mol% palladium (vs isosorbide), 0.8 mol% TPPTS, and 0.5 mL water with the appropriate base for two hours. [b] Conversions and selectivities were determined by using GC analysis.

are not representative of the whole reaction mixture and changes in the composition during the reaction could not be monitored. Conversion of **1** and yields of the corresponding ethers were thus measured after running the reaction for two hours (Table 1). For all experiments, because of a large consumption of 1,3-butadiene, the pressure dropped from 10 bar (1 bar = 10^5 Pa) to less than 3 bar, and the reaction mixture was homogeneous after being vented.

In the absence of a base, the conversion of isosorbide reached 68% after two hours (Table 1, entry 1). Monoethers **2** and **3** were obtained as main products and only 3% diether **4** was formed. The introduction of a strong base had a marked effect on the reaction rates. The introduction of sodium hydroxide in the range from 0.025 to 0.165 mmol dissolved in 0.5 mL of water improved the reaction rate further. In a 0.165 mmol solution of sodium hydroxide, the

total conversion of isosorbide was observed, and a 51% yield of diether **4** was obtained. Further increases of the concentration of sodium hydroxide did not allow the formation of a notably larger amount of diether compared to monoether. This demonstrates that with 0.165 mmol sodium hydroxide, the reaction had reached its maximum yield within 2 h. It should be noted that, even with this amount of sodium hydroxide, the base was added in catalytic amounts, which corresponded to only 3.3 equivalents of hydroxide anions per palladium. Other metal hydroxides can be used, but do not increase the yields of diether **4** nor do they improve the selectivities for the monoethers **2** or **3** (Table 1, entries 6–9).

The reaction was performed at three different temperatures, and to avoid the total consumption of the starting material, the runs were quenched and analysed after 30 min reaction time (Table 2). The experiment at 80 °C evidenced that reasona-

Entry	<i>T</i> [°C]	Conversion ^[b] of 1 [%]	Selectivity ^[b] [%]			Mono/di (2+3)/4
			2	3	4	
1	80	99	51	37	12	7.3
2	65	24	66	32	2	49
3	50	5	75	25	<2	n.d.

[a] The reactions were performed with 25 mmol isosorbide, 125 mmol 1,3-butadiene, 0.2 mol% palladium (vs isosorbide), 0.8 mol% TPPTS, and 0.5 mL of aqueous NaOH (1 M) for 30 min. [b] Conversions and selectivities were determined by using GC analysis.

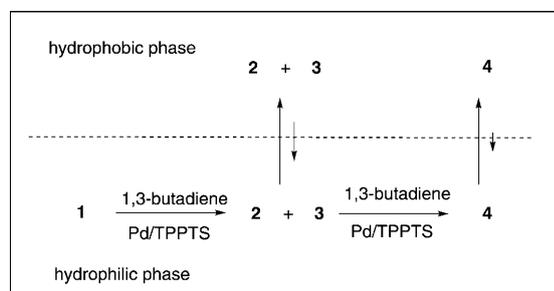
bly high reaction rates could be attained in the telomerisation reaction of 1,3-butadiene with isosorbide. Although this derivative is a secondary alcohol, turnover frequencies of 1000 mol of isosorbide converted per mol of palladium per hour were obtained under these conditions. As expected, decreasing the reaction temperature led to drastically reduced conversions of isosorbide.

With the aim to reinforce the formation of a biphasic system beneficial to achieve higher monoether/diether (mono/di) ratios, additional experiments were performed by using an organic solvent (ethyl acetate) or increasing the water content (Table 3). Under such conditions, a biphasic water/oil system was maintained during the reaction. As the catalyst is immobi-

Entry	Solvent (mL/mL)	<i>t</i> [h]	Conversion ^[b] of 1 [%]	Selectivity ^[b] [%]			Mono/di (2+3)/4
				2	3	4	
1	AcOEt/H ₂ O (20/0.5)	3	33	57	43	<1	–
2	AcOEt/H ₂ O (20/0.5)	29	46	56	43	<1	–
3	AcOEt/H ₂ O (20/0.5)	90	99	58	38	3.2	30
4	H ₂ O (4)	3	99	65	28	6.6	14

[a] The reactions were performed with 25 mmol isosorbide, 125 mmol 1,3-butadiene, 0.2 mol% palladium (vs isosorbide), 0.8 mol% TPPTS and given amounts of aqueous 1 M NaOH and AcOEt at 80 °C. [b] Conversions and selectivities were determined by using GC analysis.

lized in the aqueous phase by means of the water soluble TPPTS/Pd system, it may be anticipated that, by using this procedure, the monosubstituted products **2** and **3** formed in the course of the reaction could be extracted from the water phase containing the catalyst, thus preventing their subsequent disubstitution (Scheme 4). By using 20 mL ethyl acetate,



Scheme 4. Telomerisation of isosorbide under biphasic conditions.

the reaction turned out to be extremely slow, as 90 h were needed to reach a complete conversion of isosorbide. As expected, the diol was essentially converted into monoethers **2** and **3** and a mono/di ratio of 30 was obtained. High selectivities in monoethers were also obtained if the reaction was performed with 4 mL of water. In that case, the reaction rate turned out to be much higher, and a complete conversion of isosorbide was attained after only 3 h. Surprisingly, although the aqueous catalytic phase was expected to be less prone to solubilise 1,3-butadiene, the reaction rate was not as greatly impeded as in the former case (reaction performed with 20 mL ethyl acetate).

It thus appears that the dilution of 1,3-butadiene in an organic cosolvent results in a reduced concentration of 1,3-butadiene in the water/isosorbide phase, which is responsible for limited reaction rates. This is also in agreement with the lower rates obtained with an atmospheric gas pressure compared to the batch experiments with initial loading of 1,3-butadiene; the concentration of 1,3-butadiene in the catalytic phase is expected to be higher in the latter case.

To confirm the presence of a liquid/liquid biphasic system, the reaction was carried out in an autoclave equipped with quartz windows. The experiment performed with 4 mL of water clearly evidences the existence of two distinguishable phases at 80 °C (Figure 2). The colourless upper phase, expected to be mainly composed of 1,3-butadiene at the beginning of the reaction, remained almost constant in volume as 1,3-butadiene was converted and replaced by monoethers **2** and **3**. On the other hand, the yellowish water/isosorbide phase containing the catalyst was concomitantly reduced in volume as isosorbide was converted and the products were extracted to the organic phase. After 2 h reaction at high conversion of isosorbide, a black precipitate of palladium started to appear, and the reaction medium became sluggish.

Interestingly, the addition of water also induced a variation of the **3/2** ratio. The reaction with 0.5 mL of water as cosolvent yielded predominantly the ethers **2** (ratio **3/2** = 0.7) and this

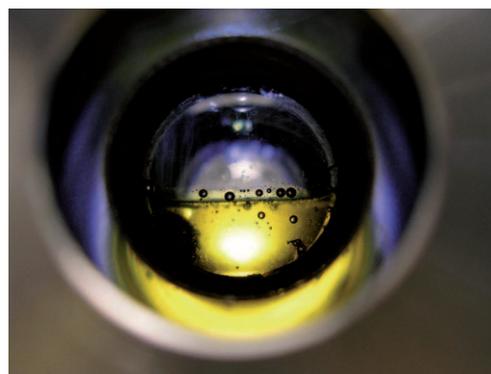


Figure 2. Telomerisation reaction in a high pressure batch reactor. The reaction was performed at 80 °C with 25 mmol isosorbide, 16 mL 1,3-butadiene, 0.2 mol% palladium, 0.8 mol% TPPTS, and 4 mL water (0.5 mmol NaOH). The picture was taken after 30 min reaction.

ratio was significantly improved in favour of **2** by using 4 mL of water (Table 4, entries 1 and 2). This solvent effect on the selectivity was a valuable tool to synthesize **3** more selectively, and a complementary study that involved organic solvents in place of water was therefore conducted. For that purpose, DMSO and *t*BuOH were suitable polar solvents as they also contributed to the solubilisation of the catalyst in the isosorbide phase.

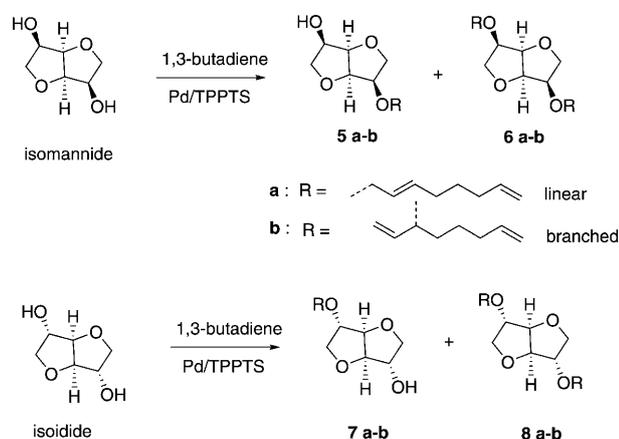
Table 4. Telomerisation reaction of 1,3-butadiene with isosorbide catalysed by [Pd(OAc) ₂]/4 TPPTS in organic and aqueous solvents. ^[a]						
Entry	Solvent [mL]	Conversion ^[b] of 1 [%]	Selectivity ^[b] [%]			3/2
			2	3	4	
1	H ₂ O (0.5)	87	54	35	11	0.7
2	H ₂ O (4)	86	67	27	6	0.4
3	<i>t</i> BuOH (0.5)	84	32	42	26	1.3
4	<i>t</i> BuOH (4)	34	49	45	7	0.9
5	DMSO (0.5)	74	37	45	18	1.2
6	DMSO (4)	55	46	46	8	1
7 ^[c]	DMSO (0.5)	73	55	17	28	0.3

[a] The reactions were performed with 25 mmol isosorbide, 62.5 mmol 1,3-butadiene, 0.2 mol% palladium (vs isosorbide), 0.8 mol% TPPTS and 0.1 mmol LiOH at 80 °C for 2 h. [b] Conversions and selectivities were determined by using GC analysis. [c] Reaction was performed with PPh₃ in place of TPPTS.

The telomerisation reactions performed by using 0.5 mL of DMSO or *t*BuOH showed the formation of **3** as a major product and the respective **3/2** ratios were 1.3 and 1.2. In more diluted media (Table 4, entries 4 and 6), the conversions of isosorbide turned out to be much lower, but the **3/2** ratios remained higher than in water thus showing that the selectivity of the reaction of **1** into **2** or **3** could be tuned, to some extent, by changing the nature of the cosolvent. However, owing to the more solubilising properties of organic solvents, it should be noted that the overall yield of the monoethers was limited by the formation of larger amounts of diether **4**. In contrast to water, organic solvents solubilise all the reactants in one

unique phase thus hindering the beneficial biphasic effect for the selective synthesis of monoethers at high isosorbide conversions (cf. entries 5 and 3 with entry 1 in Table 4). However, crude products of reactions performed with DMSO and enriched with **3** were used for purification to access pure **3a**. Moreover, these solvents can be of interest elsewhere as they are compatible with the use of neutral, cheaper, and less sensitive triarylphosphines. By using PPh_3 in place of the TPPTS and with DMSO as solvent, the reaction showed similar conversions of isosorbide, but large amounts of diether **4** were formed (see entry 7). In addition, the selectivity was greatly improved in favour of the monotelomer **2** and a low **3/2** ratio of 0.3 was obtained.

Isoidide and isomannide are C2-symmetric isomers of isosorbide with two *exo* and two sterically shielded and hydrogen-bonded *endo* hydroxy groups (Scheme 3), respectively. These compounds were further efficiently used as telogens in the telomerisation reaction of 1,3-butadiene (Scheme 5).



Scheme 5. Products from the telomerisation reaction of isomannide and isoidide with 1,3-butadiene.

Both diols were selectively converted into octadienyl monoethers **5a–b** and **7a–b** under biphasic aqueous reaction conditions (Table 5, entries 1 and 2). Similar to isosorbide, linear de-

Table 5. Telomerisation reaction of 1,3-butadiene with isomannide and isoidide catalysed by $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/4$ TPPTS in DMSO and water.^[a]

Entry	Solvent [4 mL]	Substrate	Conversion ^[b] [%]	Selectivity ^[b] [%]	
				Monoethers	Diethers
1	H ₂ O	Isomannide	60	>99	<1
2	H ₂ O	Isoidide	57	>99	<1
3	H ₂ O	Isomannide	45	98	<2
		Isoidide	58	97	3
4	DMSO	Isomannide	65	83	17
		Isoidide	19	96	4

[a] The reactions were performed with 12.5 mmol isomannide and 12.5 mmol isoidide for the mixture entries 3 and 4, 25 mmol substrate for entries 1 and 2, 62.5 mmol 1,3-butadiene, 0.2% palladium, 0.8% TPPTS, and 0.1 mmol LiOH at 80 °C for 2 h. [b] Conversions and selectivities were determined by using GC analysis.

rivatives **5a** and **7a** were obtained as the main reaction products. The measured conversions after two hours reaction were similar in both cases, and this similarity in reactivity was confirmed by using a competitive reaction performed with equimolar amounts of isomannide and isoidide. Isomannide showed a much larger reactivity compared to isoidide, if the reaction was performed in DMSO instead of water. This is in agreement with the improved reactivity of the *endo*-hydroxy group of isosorbide versus the *exo*-hydroxy group when the reaction was performed in DMSO instead of water. The *endo*-hydroxy groups of isosorbide and isomannide are sterically more crowded than the *exo*-2-hydroxy groups of isosorbide and isoidide. However, *endo*-hydroxy groups are in general more reactive. This higher reactivity is generally attributed to the enhanced acidity of this site, due to the presence of a hydrogen bond with an oxygen atom of the adjacent cycle (Scheme 3),^[10a,12] associated with an enhanced deprotonation of the *endo*-hydroxy group, due to the formation of chelates in the presence of alkaline cations.^[13] However, exceptions have been reported, in particular in the case of the esterification of isosorbide with acids under phase-transfer catalysed conditions^[14] as well as alkylation reactions performed in water.^[13] In these cases, water was indeed thought to, at least partially, break the intramolecular hydrogen bonding, thus sterically controlling the reactivity of the hydroxy groups. As a result, the 2-regioisomer becomes the major product under these conditions.

Conclusions

The telomerisation reaction efficiently allows the synthesis of isosorbide-based mono- or diethers with good yields. The choice of the reaction conditions used for the synthesis is important to improve reaction rates and to tune the product distributions. Simple bases used in catalytic amounts allow higher reaction rates compared to neat water as well as the synthesis of diethers as the main reaction products. Biphasic conditions that involve a sufficient amount of water are preferentially applied for higher selectivity towards monoethers. Under such reaction conditions, the 2-*O*-octadienyl monoethers are the main products. Switching from an aqueous to an organic medium accesses the 5-*O*-octadienyl monoether as the major reaction product, however the overall selectivity for monoethers is less pronounced. The reaction can be applied to the selective synthesis of monoethers derived from isomannide and isoidide with water as the reaction solvent. Competitive reactions between isomannide and isoidide in water or DMSO evidence the improved reactivity of *exo*-hydroxy groups in aqueous media.

Experimental Section

Apparatus: NMR spectra were recorded on a Bruker AC 300 spectrometer (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75.5 MHz) and referenced to TMS. GC analyses were carried out on a Chrompack CP 9002 apparatus equipped with a flame ionisation detector and a CP-Sil 5CB column using 100% dimethylpolysiloxane as internal phase (25 m

length, 0.32 mm id). Undecane was chosen as internal standard for GC analysis. The response factors of the major compounds toward the internal standard were experimentally established. All experiments were performed under a nitrogen atmosphere by using standard Schlenk techniques. Experiments conducted under batch conditions were carried out in a 100 mL stainless steel autoclave with butadiene introduced in liquid form at low temperatures at the beginning of the reaction. Semi-batch reactions were performed in a 50 mL glass reactor connected to a butadiene cylinder through a backpressure regulator to keep the butadiene pressure constant. A rubber septum connected to the reactor allowed to take aliquot samples during the reaction, which were analyzed by GC.

Experimental procedure for telomerisation with atmospheric pressure of 1,3-butadiene: The catalyst [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), the TPPTS (114 mg, 0.2 mmol), and isosorbide (3.65 g, 25 mmol) were introduced in a glass reactor and flushed under nitrogen. An aqueous soda solution (1 M, 0.5 mL) was degassed and then added to the powders. The reactor was flushed with nitrogen, put under vacuum and filled with 1 bar of butadiene. The reactor was then heated to 80 °C and magnetically stirred while the pressure of the atmosphere of butadiene was kept constant by means of a backpressure regulator (butadiene being introduced in the gas phase) during the overall experiment. During the reaction, the solution remained purely homogeneous, and the kinetics was followed by using GC analysis.

Experimental procedure for the telomerisation of 1,3-butadiene in the autoclave: In a typical telomerisation experiment, the catalyst [Pd(OAc)₂] (11.2 mg, 0.05 mmol), the phosphine ligand (114 mg, 0.2 mmol) and isosorbide (3.65 g, 25 mmol) were introduced in a 100 mL stainless steel autoclave, which was bolted and flushed with nitrogen. The base was dissolved in distilled water, degassed under nitrogen flow, and then transferred into the autoclave. The latter was cooled down to -20 °C. A precise volume of butadiene was condensed in a Schlenk tube with an acetone-dry ice mixture and transferred into the autoclave. Finally, the reactor was heated to the chosen temperature and vigorously stirred (at a rate of about 1000 rpm) with a magnetic stirrer for 2 h. After the reaction, the system was cooled and excess gaseous butadiene was vented. The crude product was homogenized by methanol addition, and 0.250 mL of undecane was added. Conversion and selectivities were calculated from the GC analysis of the homogeneous mixture.

Separation of the telomers: 20 mL of water were added to the slurry and the aqueous phase containing isosorbide, and the catalyst was extracted by using acetate (3 × 20 mL). The organic phase was dried by using Na₂SO₄ and evaporated. Telomers were then partially separated by distillation under low pressure (4.10⁻² mbar). The distillation separated the two fractions containing mainly monotelomers (108–116 °C: 72% **2**, 13% **3**; 132–145 °C: 17% **2**, 65% **3**) and one fraction essentially consisting of the ditelomer (161–170 °C: 73% **4**).

Pure **2a**, **3a**, and **4aa** were obtained by purification of the enriched distillation fractions by using silica-gel column chromatography with petroleum ether/ethyl acetate (80/20) as the eluent. However, **3a** was best purified from the crude product in a reaction performed in DMSO.

Pure monoethers of isomannide and isoidide were obtained by extraction with ethyl acetate of the biphasic aqueous reaction and further purified by using silica-gel column chromatography in the same way as for the telomers of isosorbide.

2a: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.72 (ddt, 1H, ³J(H,H) = 17.2 Hz, ³J(H,H) = 10.6 Hz, ³J(H,H) = 6.5 Hz, CH₂-CH=CH₂), 5.64 (dt, 1H, ³J(H,H) = 15.5 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O), 5.46 (dt, 1H, ³J(H,H) = 15.5 Hz, ³J(H,H) = 6.8 Hz, CH=CH-CH₂O), 4.93 (d, 1H, ³J(H,H) = 17.2 Hz, CH=CH₂), 4.88 (d, 1H, ³J(H,H) = 10.6 Hz, CH=CH₂), 4.53 (dd, 1H, ³J(H,H) = 4.6 Hz, ³J(H,H) = 4.9 Hz, H₄ isosorbide), 4.39 (d, 1H, ³J(H,H) = 4.6 Hz, H₃ isosorbide), 4.19 (dddd, 1H, ³J(H,H) = 7.1 Hz, ³J(H,H) = 5.9 Hz, ³J(H,H) = 5.1 Hz, ³J(H,H) = 4.9 Hz, H₅ isosorbide), 3.98 (d, 1H, ³J(H,H) = 4.2 Hz, H₂ isosorbide), 3.95 (d, 1H, ²J(H,H) = 10.3 Hz, ³J(H,H) = 4.2 Hz, H₁ isosorbide), 3.92 (d, 2H, ³J(H,H) = 6.8 Hz, CH=CH-CH₂O), 3.81 (dd, 1H, ²J(H,H) = 10.3 Hz, ³J(H,H) = 3.9 Hz, H₁ isosorbide), 3.77 (dd, 1H, ²J(H,H) = 9.2 Hz, ³J(H,H) = 5.1 Hz, H₆ isosorbide), 3.47 (dd, 1H, ²J(H,H) = 9.2 Hz, ³J(H,H) = 5.9 Hz, H₆ isosorbide), 2.84 (d, 1H, ³J(H,H) = 7.1 Hz, OH), 1.99 (m, 4H, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH), 1.41 ppm (tt, 2H, ³J(H,H) = 7.5 Hz and ³J(H,H) = 7.5 Hz, CH₂-CH₂-CH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 138.5 (1C, CH=CH₂), 135.1 (1C, CH=CH-CH₂O), 125.9 (1C, CH=CH-CH₂O), 114.7 (1C, CH=CH₂), 86.0 (1C, C₃ isosorbide), 83.1 (1C, C₂ isosorbide), 81.8 (1C, C₄ isosorbide), 73.5 (1C, C₁ isosorbide), 73.3 (1C, C₆ isosorbide), 72.3 (1C, C₅ isosorbide), 70.4 (1C, CH=CH-CH₂O), 33.2 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O), 31.7 (1C, CH₂-CH=CH₂), 28.2 ppm (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

3a: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.71 (ddt, 1H, ³J(H,H) = 17.3 Hz, ³J(H,H) = 10.2 Hz, ³J(H,H) = 6.9 Hz, CH₂-CH=CH₂), 5.64 (dt, 1H, ³J(H,H) = 15.3 Hz, ³J(H,H) = 6.4 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O), 5.49 (dt, 1H, ³J(H,H) = 15.3 Hz, ³J(H,H) = 6.4 Hz, CH=CH-CH₂O), 4.92 (d, 1H, ³J(H,H) = 17.3 Hz, CH=CH₂), 4.87 (d, 1H, ³J(H,H) = 10.2 Hz, CH=CH₂), 4.57 (t, 1H, ³J(H,H) = 4.2 Hz, H₄ isosorbide), 4.33 (d, 1H, ³J(H,H) = 4.2 Hz, H₃ isosorbide), 4.19 (m, 1H, H₂ isosorbide), 3.78–4.12 (m, 5H, H₅ isosorbide, H₆ isosorbide, H₁ isosorbide, CH-CH₂O), 3.96 (dd, 1H, ³J(H,H) = 11.6 Hz, ³J(H,H) = 6.5 Hz, CH-CH₂O), 3.45 (t, 1H, ³J(H,H) = 8.5 Hz, H₆ isosorbide), 3.38 (m, 1H, OH), 1.93 (m, 4H, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH), 1.35 ppm (m, 2H, ³J(H,H) = 7.4 and ³J(H,H) = 7.4 Hz, CH₂-CH₂-CH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 138.3 (1C, CH₂-CH=CH₂), 135.1 (1C, CH₂-CH=CH₂O), 126.0 (1C, CH=CH-CH₂O), 114.6 (1C, CH=CH₂), 88.1 (1C, C₃ isosorbide), 79.9 (1C, C₄ isosorbide), 78.9 (1C, C₅ isosorbide), 76.2 (1C, C₂ isosorbide), 75.1 (1C, C₁ isosorbide), 71.2 (1C, CH-CH₂O), 69.7 (1C, C₆ isosorbide), 33.1 (1C, CH₂-CH₂-CH=CH₂O), 31.5 (1C, CH₂-CH₂-CH=CH₂), 28.0 ppm (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

4aa: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.79 (ddt, 2H, ³J(H,H) = 17.6 Hz, ³J(H,H) = 10.3 Hz, ³J(H,H) = 6.4 Hz, CH₂-CH=CH₂), 5.70 (dt, 2H, ³J(H,H) = 15.3 Hz, ³J(H,H) = 6.5 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O-C₂ isosorbide), 5.58 (dt, 1H, ³J(H,H) = 15.3 Hz, ³J(H,H) = 6.2 Hz, CH₂-CH=CH-CH₂O-C₅ isosorbide), 5.52 (dt, 1H, ³J(H,H) = 15.3 Hz, ³J(H,H) = 6.2 Hz), 4.99 (d, 2H, ³J(H,H) = 17.6 Hz, CH=CH₂), 4.95 (d, 2H, ³J(H,H) = 10.3 Hz, CH=CH₂), 4.60 (t, 1H, ³J(H,H) = 4.4 Hz, H₄ isosorbide), 4.50 (d, 1H, ³J(H,H) = 4.4 Hz, H₃ isosorbide), 4.14 (dd, 1H, ³J(H,H) = 11.7 Hz, ³J(H,H) = 6.2 Hz, CH-CH₂O-C₂ isosorbide), 4.07–3.84 (m, 8H, H₂ isosorbide, H₁ isosorbide, H₅ isosorbide, 1 H₆ isosorbide, 1H CH-CH₂O-C₂ isosorbide, CH-CH₂O-C₅ isosorbide), 3.57 (t, 1H, ³J(H,H) = 8.2 Hz, H₆ isosorbide), 2.05 (m, 8H, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH), 1.48 ppm (tt, 4H, ³J(H,H) = 7.4 Hz and ³J(H,H) = 7.4 Hz, CH₂-CH₂-CH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 138.5 (2C, CH₂-CH=CH₂), 135.1 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O-C₅ isosorbide), 134.9 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O-C₂ isosorbide), 126.3 (1C, C₈ CH=CH-CH₂O-C₂ isosorbide), 126.0 (1C, C₁₆ CH=CH-CH₂O-C₅ isosorbide), 114.7 (2C, CH=CH₂), 86.4 (1C, C₃ isosorbide), 83.5 (1C, C₂ isosorbide), 80.1 (1C, C₄ isosorbide), 79.1 (1C, C₅ isosorbide), 73.4 (1C, C₁ isosorbide), 71.3 (1C, CH-CH₂O-C₅ isosorbide), 70.3 (1C, CH-CH₂O-C₂ isosorbide), 69.7 (1C, C₆ isosorbide), 33.2 (2C, CH₂-CH₂-CH=CH-CH₂O), 31.7 (2C, CH₂-CH₂-CH=CH₂), 28.2 ppm (2C, CH₂-CH₂-CH₂).

5a: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.80 (ddt, 1H, ³J(H,H) = 17.8 Hz, ³J(H,H) = 10.7 Hz, ³J(H,H) = 6.5 Hz, CH₂-CH=CH₂), 5.74 (dt, 1H,

$^3J(\text{H,H}) = 15.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{O}$), 5.59 (dt, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 15.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 5.01 (d, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 17.8 \text{ Hz}$, CH=CH_2), 4.96 (d, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 10.7 \text{ Hz}$, CH=CH_2), 4.52 (m, 2 H, H_4 , H_3 isomannide), 4.28 (q, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 5.8 \text{ Hz}$, H_5 isomannide), 4.16 (dd, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 5.8 \text{ Hz}$, $\text{CH-CH}_2\text{O}$), 4.12–3.95 (m, 4 H, H_2 , H_6 , H_1 isomannide and $\text{CH-CH}_2\text{O}$), 3.71 (m, 2 H, H_1 , H_6 isomannide), 2.81 (s, 1 H, OH), 2.07 (dd, 4 H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$ and $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$), 1.49 ppm (tt, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$ and $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.7$ (1 C, CH=CH_2), 135.5 (1 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 126.3 (1 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 114.8 (1 C, CH=CH_2), 82.0 (1 C, C_4 isomannide), 80.8 (1 C, C_3 isomannide), 79.1 (1 C, C_2 isomannide), 75.1 (1 C, C_6 isomannide), 72.5 (1 C, C_5 isomannide), 71.7 (1 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 71.4 (1 C, C_1 isomannide), 33.4 (1 C, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{O}$), 31.8 (1 C, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 28.3 ppm (1 C, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$).

6a: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.79$ (ddt, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 17.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 10.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.72 (dt, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 15.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{O}$), 5.58 (dt, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 15.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 5.00 (d, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 17.5 \text{ Hz}$, CH=CH_2), 4.95 (d, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 10.4 \text{ Hz}$, CH=CH_2), 4.52 (m, 2 H, H_3 isomannide), 4.16–3.94 (m, 8 H, $\text{CH-CH}_2\text{O}$, H_2 isomannide, H_1 isomannide), 3.61 (t, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 11.3 \text{ Hz}$, H_1 isomannide), 2.05 (dd, 8 H, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$ and $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$), 1.47 ppm (tt, 4 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$ and $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.6$ (2 C, CH=CH_2), 135.1 (2 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 126.3 (2 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 114.7 (2 C, CH=CH_2), 80.3 (2 C, C_3 isomannide), 79.4 (2 C, C_2 isomannide), 71.5 (2 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 71.0 (2 C, C_1 isomannide), 33.2 (2 C, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{O}$), 31.6 (2 C, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 28.1 ppm (2 C, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$).

7a: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.81$ (ddt, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 17.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 10.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.72 (dt, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 15.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{O}$), 5.54 (dt, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 15.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 5.01 (d, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 17.1 \text{ Hz}$, CH=CH_2), 4.96 (d, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 10.3 \text{ Hz}$, CH=CH_2), 4.68 (d, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 4.0 \text{ Hz}$, H_3 isoidide), 4.53 (d, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 4.0 \text{ Hz}$, H_4 isoidide), 4.32 (m, 1 H, H_5 isoidide), 4.00 (m, 3 H, H_2 isoidide, and $\text{CH-CH}_2\text{O}$), 3.84 (m, 4 H, H_1 , H_6 isoidide), 2.34 (s, 1 H, OH), 2.07 (dd, 4 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$ and $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$), 1.49 ppm (tt, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$ and $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.7$ (1 C, CH=CH_2), 135.3 (1 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 126.0 (1 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 114.8 (1 C, CH=CH_2), 87.3 (1 C, C_4 isoidide), 85.4 (1 C, C_3 isoidide), 82.7 (1 C, C_2 isoidide), 76.2 (1 C, C_5 isoidide), 74.5 (1 C, C_6 isoidide), 72.6 (1 C, C_1 isoidide), 70.6 (1 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 33.4 (1 C, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{O}$), 31.8 (1 C, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 28.3 ppm (1 C, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$).

8a: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.80$ (ddt, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 17.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 10.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.71 (dt, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{O}$), 5.54 (dt, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 5.01 (d, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 17.4 \text{ Hz}$, CH=CH_2), 4.96 (d, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 10.6 \text{ Hz}$, CH=CH_2), 4.62 (s, 2 H, H_3 isoidide), 4.00 (m, 4 H, H_2 isoidide and $\text{CH-CH}_2\text{O}$), 3.84 (m, 4 H, H_1 isoidide), 2.06 (dd, 8 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$ and $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$), 1.49 ppm (tt, 4 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$ and $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.6$ (2 C, CH=CH_2), 135.0 (2 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 125.9 (2 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 114.7 (2 C, CH=CH_2), 85.4 (2 C, C_3 isoidide), 82.5 (2 C, C_2 isoidide), 72.3 (2 C, C_1 isoidide), 70.4 (2 C, $\text{CH=CH-CH}_2\text{O}$), 33.2 (2 C, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{O}$), 31.7 (2 C, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 28.1 ppm (2 C, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$).

Acknowledgements

This work was financially supported by the CPER, and we are grateful to the Region Nord Pas de Calais, the Préfecture de la Région Nord-Pas-de-Calais, and the FEDER. We are also grateful to the region Nord-Pas-de-Calais and the CNRS for J.L. and S.B.'s Fellowships. R.F. gratefully acknowledges the financial support from the BIOHUB program (<http://www.biohub.fr>).

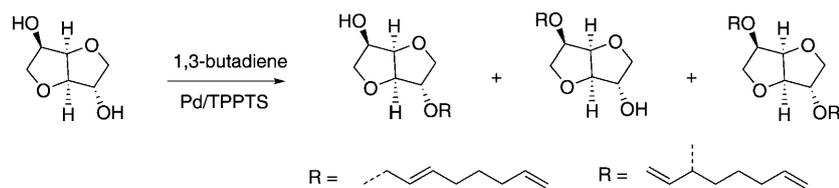
Keywords: biomass • homogeneous catalysis • palladium • selectivity • telomerisation

- [1] A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3598.
- [2] a) N. D. Clement, L. Routaboul, A. Grotevendt, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7408; b) M. J.-L. Tschan, E. J. García-Suárez, Z. Freixa, H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6463.
- [3] a) B. Gruber, S. Hoagland, H. Mueller, K. Hill, A. Behr, De. Patent, 42 42 467 Al, **1992**; b) A. Behr, J. Leschinski, C. Awungacha, S. Simic, T. Knoth, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 71; c) R. Palkovits, I. Nieddu, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 193; d) P. J. C. Hausoul, P. C. A. Bruijninx, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 855; e) R. Palkovits, A. N. Parvulescu, P. J. C. Hausoul, C. A. Kruithof, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1155; f) R. Palkovits, I. Nieddu, C. A. Kruithof, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8995; g) R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4737; h) A. Grotevendt, R. Jackstell, D. Michalik, M. Gomez, M. Beller, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 63; i) B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hémin, J. Muzart, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 945; j) C. Hadad, C. Damez, S. Bouquillon, B. Estrine, F. Hémin, J. Muzart, L. Komunjer, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 1938; k) A. Bessmertnykh, F. Hémin, A. Serra-Muns, J. Muzart, H. Bailla, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 153; l) C. Damez, B. Estrine, A. Bessmertnykh, S. Bouquillon, F. Hémin, J. Muzart, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *244*, 93; m) B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hémin, J. Muzart, *Green Chem.* **2005**, *7*, 219; n) A. Bessmertnykh, F. Hémin, J. Muzart, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *238*, 199.
- [4] a) I. Pennequin, A. Mortreux, F. Petit, J. Mentech, B. Thiriet, Fr. Patent, 2 693 188, **1992**; b) K. Hill, B. Gruber, K. J. Weese, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4541; c) I. Pennequin, J. Meyer, I. Suisse, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *120*, 139.
- [5] a) C. Donzé, C. Pinel, P. Gallezot, P. L. Taylor, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 906; b) A. B. Sorokin, S. L. Kachkarova-Sorokina, C. Donzé, C. Pinel, P. Gallezot, *Top. Catal.* **2004**, *27*, 67; c) P. Gallezot, M. Besson, L. Djakovitch, A. Perrard, C. Pinel, A. Sorokin in *Feedstocks for the Future, Renewables for the Production of Chemicals and Materials* (Ed.: J. J. Bozell, M. K. Patel), American Chemical Society, Washington, **2005**, pp. 52; d) J. Mesnager, C. Quettier, A. Lambin, F. Rataboul, C. Pinel, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1125; e) J. Mesnager, C. Quettier, A. Lambin, F. Rataboul, A. Perrard, C. Pinel, *Green Chem.* **2010**, *12*, 475.
- [6] a) R. Jackstell, A. Grotevendt, M. G. Andreu, M. Beller, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 349; b) A. Behr, M. Urschey, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1242; c) A. Behr, M. Urschey, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 101; d) A. Behr, M. Urschey, V. A. Brehme, *Green Chem.* **2003**, *5*, 198; e) U. M. Dzhe-milev, R. V. Kunakova, N. Z. Baibulatova, G. A. Tolstikov, A. A. Panasenko, *J. Org. Chem. USSR* **1980**, *16*, 999; f) K. Kaneda, H. Kurosaki, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2356; g) I. Inoue, S. Takeuchi, T. Yamauchi, H. Takita, *Method for Recovering a Catalyst from a Homogenous Catalytic Reaction System*, GB 2054394, **1980**.
- [7] A. Roy, H. P. S. Chawla, *Enzyme Microb. Technol.* **2001**, *29*, 490.
- [8] a) For a review: F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, J.-P. Pascault, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 578; b) L. Jasinska, C. E. Koning, *J. Polym. Sci. Part A* **2010**, *48*, 2885; c) M. Garaleh, T. Yashiro, H. R. Kricheldorf, P. Simon, S. Chatti, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1206; d) R. Casarano, D. F. S. Petri, M. Jaffe, L. H. Catalani, *J. Polym. Environ.* **2010**, *18*, 33.

- [9] a) Instituut voor agrotechnologisch onderzoek WO99/45060A1, **1999**, and WO01/83488A1, **2001**; b) Evonik Oxeno GmbH US patent 2009/0301348A1, **2009**; and WO 2008/095571A1, **2008**; c) P. Rossi, J. W. Wiechers, C. Kelly, *Cosmet. Toiletries* **2005**, 107; d) M. Durand, Y. Zhu, V. Molinier, T. Féron, J. M. Aubry, *J. Surfactants Deterg.* **2009**, 12, 371; e) M. Durand, A. Mouret, V. Molinier, T. Féron, J. M. Aubry, *Fuel* **2010**, 89, 2729; f) M. Durand, V. Molinier, T. Féron, J. M. Aubry, *Prog. Org. Coat.* **2010**, 69, 344.
- [10] a) Y. Zhu, M. Durand, V. Molinier, J. M. Aubry, *Green Chem.* **2008**, 10, 532; b) Y. Zhu, V. Molinier, M. Durand, A. Lavergne, J. M. Aubry, *Langmuir* **2009**, 25, 13419.
- [11] S. Bigot, J. Lai, I. Suisse, M. Sauthier, A. Mortreux, Y. Castanet, *Appl. Catal. A* **2010**, 382, 181.
- [12] a) R. U. Lemieux, A. G. Mc Innes, *Can. J. Chem.* **1960**, 38, 136; b) R. Tamion, F. Marsais, P. Ribereau, G. Queguiner, D. Abenhaim, A. Loupy, L. Munnier, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 1879.
- [13] D. Abenhaim, A. Loupy, L. Munnier, R. Tamion, F. Marsais, G. Quéguiner, *Carbohydr. Res.* **1994**, 261, 255.
- [14] W. Szeja, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 215.

Received: March 9, 2011

Published online on ■ ■ ■, 2011



Selective synthesis: The telomerisation of 1,3-butadiene with a Pd/TPPTS catalytic system in water or an organic solvent is used for the synthesis of C8 ethers from agro-based diols, 1,4:3,6-di-

anhydrohexitols. Under water/oil biphasic reaction conditions in the presence of inorganic bases as promoters improve the conversion rates in the selective synthesis of monoethers.

J. Lai, S. Bigot, M. Sauthier, V. Molinier,* I. Suisse, Y. Castanet, J.-M. Aubry, A. Mortreux*

■ ■ - ■ ■

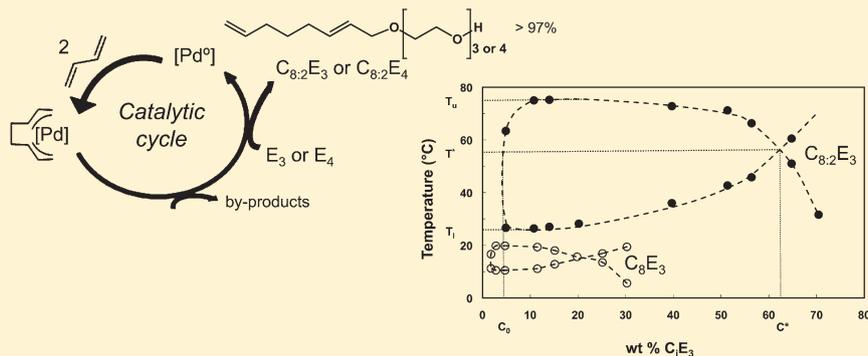
Telomerisation of 1,3-Butadiene with 1,4:3,6-Dianhydrohexitols: An Atom-Economic and Selective Synthesis of Amphiphilic Monoethers from Agro-Based Diols

Effect of Chain Unsaturation on the Self-Association of Tri- and Tetraethylene Glycol Octyl Ethers Obtained by Butadiene Telomerization

Jonathan Lai,^{†,‡} Valérie Molinier,^{*,†} Mathieu Sauthier,^{*,‡} Laurianne Moity,[†] Yves Castanet,[‡] André Mortreux,[‡] and Jean-Marie Aubry[†]

[†]E. A. 4478 Chimie Moléculaire et Formulation, [‡]UMR 8181 Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Université Lille Nord de France, USTL, ENSCL, Cité Scientifique, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

ABSTRACT:



2,7-Octadienyl ethers of tri- and tetraethylene glycol (C_{8:2}E₃ and C_{8:2}E₄) have been synthesized by the atom-economical butadiene telomerization of the corresponding poly(ethylene glycols). On one hand, this synthesis path is attractive because it is expeditious and environmentally benign, and on the other hand, it provides unconventional amphiphiles for which the lipophilic chains possess two double bonds. These two unsaturations increase the global hydrophilicity of the compound, which is also highlighted by the modelization of the compounds using the conductor-like screening model for real solvents (COSMO-RS). The behavior of C_{8:2}E₃ and C_{8:2}E₄ in binary amphiphile/water and ternary amphiphile/oil/water systems is therefore greatly modified compared to that of the conventional fully saturated homologues (C₈E₃ and C₈E₄) that are easily obtained after hydrogenation. This results in a lowered efficiency of the unsaturated compounds for oil solubilization. The usual Winsor-type microemulsion systems are formed, and for the same oil, the DLS investigation of the microstructure of the Winsor I microemulsion does not highlight any difference in the self-association between the unsaturated and saturated compounds.

1. INTRODUCTION

Poly(oxyethylene glycol) ethers of fatty alcohols (C_iE_j) are a family of compounds that act as references in the physical chemistry of nonionic amphiphiles. Depending on (i, j), they cover a wide range of behaviors from weak to strong amphiphiles¹ and their phase behavior in water and oil/water systems is well documented.² They are also ubiquitous in industrial applications: the long-chain C_iE_j's are the main nonionic surfactants on the market, and the short-chain C_iE_j's, together with their homologues derived from propylene glycol (C_iP_j), are often simply called glycol ethers and are used as solvents or additives in a number of large-scale formulations. Their main applications as solvents are in paints, inks, and cleaning fluids formulations, whereas other applications include anti-icing agents in jet fuel, fluids for hydraulic systems, and plasticizers.³ The world total consumption of glycol ethers was approximately 1.3 million metric tons in 2006.³ These glycol ethers are also often called hydrotropes, protosurfactants,⁴ or solvosurfactants⁵ because they

exhibit amphiphilicity, albeit limited, while still possessing the required properties to belong to the solvent family (low molecular weight, volatility). They are also sometimes named chameleonic solvents to express their good solubility both in organic solvents and in aqueous media. The shortest members of the series are banned for being reprotoxic,⁶ and that is why the scientific community tries to find biosourced alternatives to glycol ethers.⁷ However, compounds such as C₄E₁, C₆E₂, and C₈E₄ are considered to be safe and are still widely used because of their unique properties.

Industrially, C_iE_j's are produced by reacting an anhydrous alcohol (e.g., *n*-butanol) with ethylene oxide, which gives rise to mixtures of compounds. Even if one can play on the reaction conditions to enhance the production of glycol monoethers, they

Received: September 17, 2011

Revised: October 21, 2011

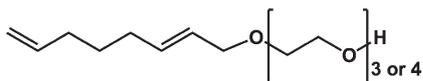


Figure 1. Octadienylethers of tri- and tetraethylene glycol ($C_{8.2}E_3$ and $C_{8.2}E_4$).

are never formed as well-defined compounds and the commercial products are mixtures with an average degree of ethoxylation. To obtain well-defined compounds, an alternative synthesis path is based on the reaction of a given polyoxyethylene with a halogenoalkane under Williamson-type conditions.⁸ It is, however, unsatisfactory with respect to limited yields, the use of unwanted reactants (halogenated compounds, strong bases), the generation of side products (salts), and the required solvent extraction procedures to isolate the desired products.

The palladium-catalyzed telomerization of 1,3-dienes with nucleophiles was first discovered in 1967 by Smutny,⁹ and since then, it has received great attention from both the academic and industrial communities. This reaction pathway is indeed 100% atom-efficient and can avoid the use of organic solvents. 1,3-Butadiene has been the most studied diene, and monoalcohols are usually used as nucleophiles, as, for instance, in the industrially relevant reaction of 1,3-butadiene with methanol, which gives access to 1-octene after hydrogenation and methanol elimination. The use of polyfunctional nucleophiles raises issues of selectivity enhancement to avoid obtaining complex mixtures. Recent papers describe the butadiene telomerization with various polyols including ethylene glycol,^{10,11} 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,2-butanediol, 1,4-butanediol,¹² glycerol,¹³ isosorbide¹⁴ or even more complex sugars or polyols as pentoses,¹⁵ sorbitol, or sucrose.¹⁶ The use of biphasic reaction systems increases the selectivity and allows catalyst recycling.¹¹

As well as being efficient, this synthesis pathway is also an expeditious way to obtain unconventional amphiphiles that possess a 2,7-octadienyl chain ($C_{8.2}$) with an inner double bond having a trans configuration (Figure 1). Subsequent hydrogenation gives way to the usual saturated homologues (C_8E_3 and C_8E_4). The effect of the presence of double bonds in the alkyl chain of amphiphiles, particularly the short ones, is not widely discussed in the literature.¹⁷ In this work, we have been interested in evaluating the effect of the presence of these double bonds on the behavior of tri- and tetraethylene glycol ethers obtained by butadiene telomerization with the corresponding poly(ethylene glycol). The self-association of $C_{8.2}E_3$ and $C_{8.2}E_4$ in water and oil/water has been evaluated in comparison with that of well-known C_8E_3 and C_8E_4 . For C_8E_4 and $C_{8.2}E_4$, some DLS (dynamic light scattering) measurements have been performed in the microemulsion of Winsor I systems. The conductor-like screening model for real solvents (COSMO-RS) has also been used to model the compounds.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Chemicals. Triethylene glycol (99%) and tetraethylene glycol (99%) were purchased from Sigma-Aldrich, and palladium acetate (98%) was purchased from Strem. *n*-Octane and cyclohexane used for the construction of “fish” diagrams were obtained from Sigma-Aldrich or Fluka in the highest available grades. All chemicals were used as received.

For a comparison of DLS in the microemulsion phase, a sample of tetraethylene glycol decyl ether ($C_{10}E_4$) was synthesized and purified following known procedures.^{8,18}

2.2. General Methods. Analytical NMR spectra were recorded on Bruker AC spectrometers at 300.13 MHz for 1H and 75.47 MHz for ^{13}C . GC analyses were carried out on a Chrompack CP 9002 apparatus equipped with a flame ionization detector and a CP-Sil SCB column with a 100% dimethylpolysiloxane internal phase (25 m \times 0.32 mm id). Undecane was chosen as the internal standard for GC analysis. High-resolution mass spectra were obtained at the Centre Universitaire de Mesures et d'Analyses de l'Université de Lille 2 on an Exactive instrument (Thermo Fisher Scientific).

2.3. Synthesis. The typical procedures are described below for $C_{8.2}E_3$ and its saturated homologue C_8E_3 . $C_{8.2}E_4$ and C_8E_4 are obtained through the same procedure.

2.3.1. Telomerization. Catalyst [$Pd(OAc)_2$] (11.2 mg, 0.05 mmol), phosphine ligand TPPTS (114 mg, 0.2 mmol), triethylene glycol (11.1 mL, 83 mmol), and a soda degassed aqueous solution (1 M, 0.8 mL) were introduced into a 100 mL stainless steel autoclave that was bolted and flushed with nitrogen. The base was dissolved in distilled water, degassed under nitrogen flow, and then transferred to the autoclave. The latter was cooled to $-20^\circ C$. A precise volume of butadiene (19 mL, 207 mmol) was condensed in a Schlenk tube with an acetone–dry ice mixture and transferred into the autoclave. Finally, the reactor was heated to $80^\circ C$ and vigorously stirred (at a rate of about 1000 rpm) with a magnetic stirrer for 3 h. After the reaction, the system was cooled and excess gaseous butadiene was vented. The crude product was homogenized by methanol addition, and 250 μL of undecane was added. The conversion and selectivities were calculated from the GC analysis of the homogeneous mixture: 60% glycol conversion is achieved with a selectivity of up to 80% mono- $C_{8.2}E_3$ (linear + branched < 5%), 7% dialkylated dienols, and 13% octadienols.

2.3.2. Separation of the Telomers. Twenty milliliters of water were added, and the telomers were extracted with ethyl acetate (3 \times 40 mL). The organic phase was dried by using Na_2SO_4 and evaporated to dryness. Telomers were purified by several distillations under reduced pressure (0.1 mbar). $E_b \approx 130^\circ C$ for $C_{8.2}E_3$ and $145^\circ C$ for $C_{8.2}E_4$.

2.3.3. Hydrogenation. To get the saturated homologues (C_8E_3 and C_8E_4), hydrogenation was performed in an autoclave at 20 bars of hydrogen and at room temperature for 24 h in the presence of Pd/C. Total conversion was obtained, and filtration of the catalyst over Celite afforded the pure product.

The final products have 97–98% purity (GC and NMR) with 2 or 3% branched isomers as impurities.

2.4. $C_{8.2}E_3$. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 5.74 (ddt, 1H, $^3J_{H-H} = 17.4$ Hz, $^3J_{H-H} = 10.8$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.4$ Hz, $CH_2-CH=CH_2$); 5.64 (dt, 1H, $^3J_{H-H} = 15.4$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH_2-CH=CH-CH_2O$); 5.51 (dt, 1H, $^3J_{H-H} = 15.4$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.1$ Hz, $CH=CH-CH_2O$); 4.95 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 17.4$ Hz, $CH=CH_2$); 4.90 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 10.8$ Hz, $CH=CH_2$); 3.92 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 6.7$ Hz, $CH-CH_2O$); 3.50–3.71 (m, 12H, triethylene glycol moiety): 2.92 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 5.9$ Hz, OH); 2.01 (dd, 4H, $^3J_{H-H} = 7.2$ Hz, $CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH$); 1.43 (tt, 2H, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $CH_2-CH_2-CH_2$). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 138.5 (1C, $CH=CH_2$); 134.4 (1C, $CH=CH-CH_2O$); 126.4 (1C, $CH=CH-CH_2O$); 114.5 (1C, $CH=CH_2$); triethylene glycol moiety: 72.5 (1C), 71.9 (1C), 70.6 (2C), 70.3 (1C), 68.9 (1C); 61.5 (1C, $CH=CH-CH_2O$); 33.1 (1C, $CH_2-CH=CH-CH_2O$); 31.6 (1C, $CH_2-CH=CH_2$); 28.2 (1C, $CH_2-CH_2-CH_2$).

HRMS m/z : $[M + H]^+$ calcd for $C_{14}H_{26}O_4H$, 259.1904; found, 259.1905.

2.5. $C_{8.2}E_4$. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 5.72 (ddt, 1H, $^3J_{H-H} = 17.0$ Hz, $^3J_{H-H} = 10.4$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH_2-CH=CH_2$); 5.61 (dt, 1H, $^3J_{H-H} = 15.6$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH_2-CH=CH-CH_2O$); 5.48 (dt, 1H, $^3J_{H-H} = 15.6$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.2$ Hz, $CH=CH-CH_2O$); 4.92 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 17.0$ Hz, $CH=CH_2$); 4.87 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 10.4$ Hz, $CH=CH_2$); 3.88 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 6.2$ Hz, $CH-CH_2O$); 3.47–3.68 (m, 16H, tetraethylene glycol moiety); 2.81 (m, 1H, OH); 1.98 (dd, 4H,

$^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz and $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH); 1.40 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, CH₂-CH₂-CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 138.5 (1C, CH=CH₂); 134.4 (1C, CH=CH-CH₂O); 126.4 (1C, CH=CH-CH₂O); 114.5 (1C, CH=CH₂); tetraethylene glycol moiety: 72.5 (1C), 71.9 (1C), 70.6 (2C), 70.5 (2C), 70.2 (1C), 68.98 (1C), 61.5 (1C, CH=CH-CH₂O), 33.2 (1C, CH₂-CH=CH-CH₂O), 31.6 (1C, CH₂-CH=CH₂), 28.2 (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

HRMS *m/z*: [M + Na] calcd for C₁₆H₃₀O₅Na, 303.2166; found, 303.2158.

2.6. C₈E₃. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.47–3.68 (m, 12H, triethylene glycol moiety); 3.36 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH₂-CH₂O); 3.24 (m, 1H, OH); 1.49 (tt, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH₂-CH₂-CH₂O); 1.19 (m, 10H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 0.79 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH₃-CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): triethylene glycol moiety: δ 72.5 (1C), 71.9 (1C), 70.4 (2C), 70.3 (1C), 69.0 (1C); 61.6 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 31.8 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29.6 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29.4 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O), 29.3 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O), 26.1 (1C, CH₃-CH₂-CH₂), 22.6 (1C, CH₃-CH₂), 14.2 (1C, CH₃).

HRMS *m/z*: [M + H]⁺ calcd for C₁₄H₃₀O₄H, 263.2217; found, 263.2213.

2.7. C₈E₄. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.46–3.67 (m, 16H, tetraethylene glycol moiety); 3.36 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH₂-CH₂O); 2.91 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 1H, OH); 1.49 (tt, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH₂-CH₂-CH₂O); 1.18 (m, 10H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 0.79 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH₃-CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): triethylene glycol moiety: δ 73.0 (1C), 71.6 (1C), 70.7 (2C), 70.6 (2C), 70.4 (1C), 70.1 (1C); 61.6 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 32.1 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29.6 (1C, CH₂-CH₂-CH₂O); 29.4 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 29.3 (1C, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂O); 26.1 (1C, CH₃-CH₂-CH₂); 22.7 (1C, CH₃-CH₂); 14.2 (1C, CH₃).

HRMS *m/z*: [M + H]⁺ calcd for C₁₆H₃₄O₅H, 307.2479; found, 307.2477.

2.8. Surface Tension Measurements. The surface tension was measured with a Kruss K100 tensiometer equipped with a double dosing system for the automatic determination of the critical micellar concentration (cmc). Because of the high cmc values and the necessity to perform dilutions over a wide concentration range, individual measurements were also performed at given concentrations. The tension was measured by the plate method to an accuracy of ±0.05 mN/m.

2.9. Interfacial Tension Measurements. The oil/water interfacial tension of pre-equilibrated Winsor III systems was measured with a Kruss Site 100 spinning-drop tensiometer. The heavy (water) phase was introduced into the thermostatted capillary that was then rotated at a speed of about 6000 rpm to eliminate air bubbles. One drop of the light (oil) phase was then introduced, and the rotational speed was increased so that the deformation of the oil drop was sufficient. To avoid any destabilization processes, the sample, the tensiometer capillary, and the syringes used to extract each phase were thermostatted at the same temperature (±0.1 °C), that is, the optimal temperature of the system studied.

2.10. Determination of the Amphiphile/Water Miscibility Gaps. The binary diagrams of C_{8:2}E₃, C_{8:2}E₄, C₈E₃, and C₈E₄ were determined visually by gradually increasing the temperature of individual samples and noting the temperature at which the solutions became cloudy. The experiments were performed on heating and cooling, and the discrepancy in the cloud-point temperature was usually lower than 0.1 °C. The cloud-point temperature was taken as the average.

For some samples, particularly at low concentrations, the visual observation was difficult; therefore, a transmission probe (Ocean Optics T200-RT-VIS/NIR) was used to have a reliable limit between clear and slightly turbid samples.

2.11. Solubilization of Sudan Red III. Aqueous solutions of the amphiphile to be tested were prepared at different concentrations, and disperse red 13 was added until reaching saturation. The solutions were stirred at room temperature for 24 h. After this period, the solutions were filtered by means of a syringe equipped with a 0.45 μm pore-size filter. The amount of hydrophobic dye dissolved was determined by UV-visible absorption of the solutions at 503 nm (Varian Cary 50 spectrometer). Prior to the measurement, a calibration curve was established at this wavelength. The solutions were diluted in absolute ethanol before measurement.

2.12. Fish Diagrams. Ternary amphiphile/oil/water systems were prepared in 2 mL test tubes with the studied compound and chosen oil. Equal amounts (by weight) of water and oil were first introduced, and increasing amounts of amphiphile were added. After each addition, the test tubes were gently mixed and placed in a thermostatted bath at the desired temperature (±0.1 °C) until the attainment of equilibrium, which generally required 2 to 3 h. The types of Winsor systems (I–IV) were determined by visual observation.

2.13. Dynamic Light Scattering (DLS). Dynamic light scattering measurements were performed with a Malvern Zetasizer NanoZ using a 4 mW He–Ne laser operating at a wavelength of 633 nm with a detection angle of 173°. All samples were prepared with 100-nm-filtered Millipore water (resistivity ≈ 18.2 MΩ/cm). Homemade sample cells were used to perform measurements in the microemulsion phase of fully equilibrated Winsor I samples at the desired temperature. These cells were made up of a 5 mm internal diameter glass tube in which the compounds were directly weighted (first water, then oil, and then amphiphile). The tube was then flame-sealed, and the sample was gently mixed and left to equilibrate in a thermostatted bath at the temperature required to get a Winsor I system. Once the sample was fully equilibrated, the test tube was placed in a 2 mL clear vial (typical vial for a GC autosampler) to allow for good positioning of the sample at the center of the Zetasizer measuring cell that was previously equilibrated at the same temperature. Previous control experiments were performed on pure solvents and polystyrene standards to make sure that the homemade sample cells did not disturb the DLS measurement.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Atom-Economical Synthesis of C₈E₃/C_{8:2}E₃ and C₈E₄/C_{8:2}E₄. The telomerization reaction has been applied to well-defined triethylene glycol and tetraethylene glycol as telogenic polyols. The reaction takes place under biphasic conditions, the catalyst remains in the aqueous phase thanks to the water-soluble ligand, and the monotelomers are extracted in the butadiene organic phase as they are formed.¹⁴ This favors the formation of monotelomers over ditelomers (only 1 to 2%). Apart from the butadiene dimer byproduct that is also formed in small amounts because of the biphasic conditions, the main impurities are the octadienols that result from the reaction with residual water.

In the monotelomer fraction, which is easily purified by distillation under reduced pressure, small amounts of branched products are also encountered (<3%) and cannot be separated from the main linear products. Hence, they must be considered to be inherent to the products under study (Figure 2).

After catalytic hydrogenation, saturated homologues C₈E₃ and C₈E₄ are obtained and also contain the same number of branched isomers.

This synthesis path allows us to obtain in two steps using a very easy procedure around 50 g of pure products on a laboratory scale. It is thus a convenient and useful way to get polyethoxylated octyl ethers for physicochemical studies.

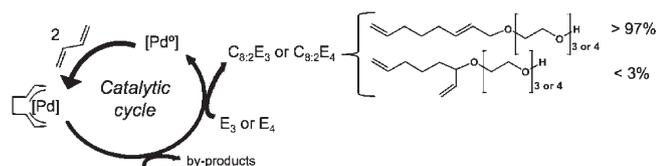


Figure 2. Simplified scheme of the catalytic cycle for the Pd-catalyzed synthesis of octadienylethers of tri- and tetraethylene glycol ($C_{8:2}E_3$ and $C_{8:2}E_4$) (left) and products obtained and studied in this work (right).

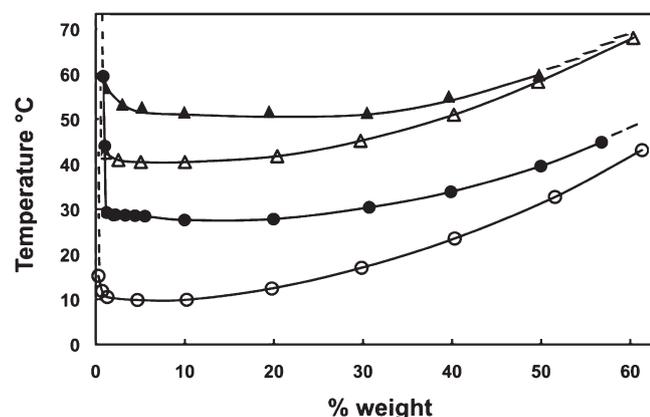


Figure 3. Cloud-point curves of the binary amphiphile/water systems of octadienylethers of tri- and tetraethylene glycol ($C_{8:2}E_3$ (●) and $C_{8:2}E_4$ (▲)) in comparison with those of their saturated homologues (C_8E_3 (○) and C_8E_4 (△)).

Table 1. cmc and Cloud Points of C_8E_j ($j = 3, 4$) and $C_{8:2}E_j$ ($j = 3, 4$)^a

amphiphile	cmc (mol/L)		T_c (°C)
	tensiometry	solubilization	cloud point
C_8E_3	10 ^b (8.5) ^c	11 ^b	10.0 (11.0) ^c
$C_{8:2}E_3$	14 ^b	38 ^b	27.6 ^b
C_8E_4	5 ^b (8.5) ^c	7 ^b	40.5 ^b (40.8) ^c
$C_{8:2}E_4$	15 ^b	39 ^b	52.4 ^b

^aThe cmc values were obtained either from dye solubilization experiments at 25 °C or surface tension measurements at 20 °C for the triethylene glycol derivatives and at 25 °C for the tetraethylene glycol derivatives. ^bThis work. ^cReference 25.

3.2. Binary Systems C_iE_j /Water ($i = 8$ or $8:2$, $j = 3$ or 4). **3.2.1. Miscibility Gaps for $C_8E_3/C_{8:2}E_3$ and $C_8E_4/C_{8:2}E_4$.** The miscibility gaps of binary systems $H_2O-C_8E_j$ and $H_2O-C_{8:2}E_j$ ($j = 3, 4$) are presented in Figure 3, and the coordinates of the critical points are reported in Table 1 in comparison to the literature data for C_8E_3 and C_8E_4 . The data reported by Schubert et al.¹⁹ are reference data because they have been obtained from ultrapure samples via a three-phase extraction technique (3PHEX). The data obtained in this work are in quite good agreement both for C_8E_4 and C_8E_3 , with a slightly higher discrepancy (1 °C) in the case of this latter compound.

Nevertheless, it is interesting that the small quantity of branched derivatives that are formed during the telomerization reaction (<3%) and that cannot be removed by distillation does not significantly impact the behavior in water, as far as the clouding

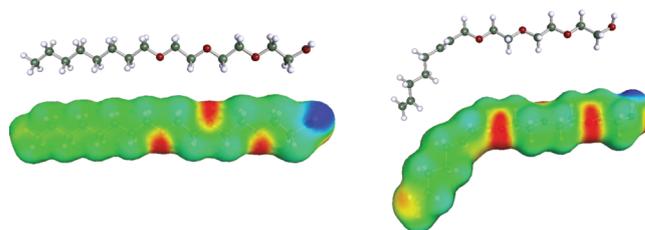


Figure 4. Optimized geometries and σ surfaces of C_8E_3 (left) and $C_{8:2}E_3$ (right).

phenomenon is concerned. Because this behavior is particularly sensitive to the presence of very small quantities of surface-active compounds, the branched derivatives do not show very different hydrophobicity.

The interesting point is to observe the large increase (more than 10 °C) in the cloud-point value for the doubly unsaturated samples. This increase should be related to the weakening of the lipophilicity of the chain when two double bonds are present, which tends to increase the global hydrophilicity of the compound. Usually, the evaluation of the effect of the presence of unsaturation in the alkyl chain of amphiphilic molecules focuses on the *cis*-ethylene bonds found in the fatty chain of natural fats. The general trend is that the presence of unsaturation lowers the lowest temperature at which fluid states may exist (Krafft temperature in the case of ionics). It was shown that the *cis* double bond in oleate has a profound effect on the Krafft boundary but the soap/water phase behavior is not very disturbed.¹⁷ The self-assembly of long-chain sugar-based amphiphiles in the form of liquid crystals is also modified by the presence of *cis* unsaturations in the alkyl chain.²⁰ However, the influence of chain unsaturation on liquid–liquid miscibility gaps in the case of polyethoxylated amphiphiles is not described and is generally assumed to be small.¹⁷

To get an idea of the conformational change induced by the presence of the two unsaturations, the compounds were drawn using ArgusLab 4.0.10²¹ and optimized with Arguslab UFF. Next, DFT calculations were performed using Turbomole 5.1²² and DFT functional B88-PW86 with a triple- ζ valence polarized basis set (TZVP). Continuum solvation model COSMO²³ has been applied in order to simulate a virtual conductor environment for the molecule, and the COSMOconf extension²⁴ has been used to determine the most relevant conformers. In each case, only one conformer has been found, and the optimized geometries are presented in Figure 4 for C_8E_3 and $C_{8:2}E_3$, together with the COSMO surface (σ surface) generated for each compound showing the local positions of strongly polar sites. Similar results were obtained for the tetraethylene glycol derivatives.

In the σ -surface representation, green to yellow codes the weakly polar surfaces, blue represents positive polarity (δ^+), and red codes strongly negative polar surfaces (δ^-). In our case, the positive polarity (blue) is held by the terminal hydrogen of the polyethoxylate moiety, whereas the strongly negative polar groups (red) are the oxygen atoms of the polyethoxylate moiety.

As expected, the main differences are found in the alkyl chains of the compounds. For doubly unsaturated compounds $C_{8:2}E_j$ ($j=3,4$), the molecular shape is bent because of the *trans* double bond at carbon 2, and the two unsaturations increase the overall polarity of the alkyl chain, as shown by the yellow-to-orange segments at the location of the double bonds.

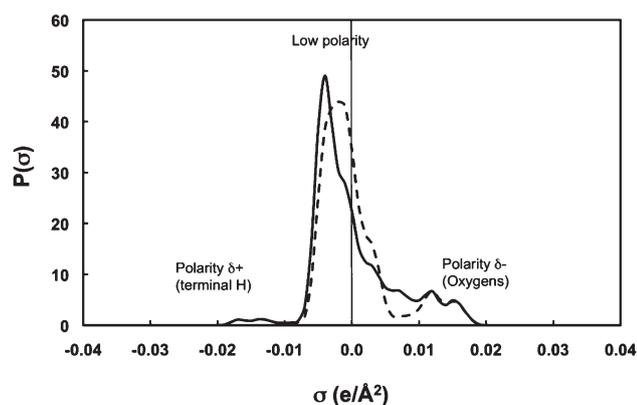


Figure 5. σ profiles of $C_{8:2}E_3$ (—) and C_8E_3 (---).

Both the bent conformation and the presence of more polar segments are responsible for the weakening of the hydrophobicity of $C_{8:2}E_j$ ($j = 3, 4$) compared to that of the corresponding C_8E_j .

The σ surface of the molecules can be expressed in a more convenient way by using the σ -profile representations, as presented in Figure 5. They express on a 2D graph the proportion of the surface with a given charge density σ . The comparison of the σ profiles of C_8E_3 and $C_{8:2}E_3$ shows that for both compounds the majority of the charge density is close to zero, expressing the low polarity of the carbon and hydrogen atoms of the skeleton. The oxygen atoms bear a negative polarity and are responsible for the secondary maxima encountered at around $0.01 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$. The terminal proton imparts a slight hydrogen bond donor character to the molecules. The main difference between the σ profiles of C_8E_3 and $C_{8:2}E_3$ is the increase in density in the positive region for the octadienyl derivative due to the electron-rich parts of the hydrophobic chain (double bonds). The central peak is also slightly shifted to more negative σ because of the decreased number of hydrogen atoms in the skeleton compared to the number in the saturated homologue, which is also an indication of the decreased polarity of the lipophilic chain.

3.2.2. Self-Association in Water by Surface Tension and Solubilization Experiments. The concentration dependences of the surface tension of aqueous solutions of the octadienyl ethers of tri- and tetraethylene glycols $C_{8:2}E_j$ ($j = 3, 4$) in comparison to those of corresponding C_8E_j are presented in Figure 6a,b. For C_iE_j ($i = 8$ or $8:2$), the measurements were performed at 8°C to be below the cloud point of C_8E_3 .

As expected for medium-chain amphiphiles, no clear break is observed at the aggregation concentration, which in this case cannot be properly called micellization. The decrease in the surface tension with concentration is rather smooth and is actually slightly more marked for the saturated compounds, which tends to show again a rather stronger amphiphilic behavior.

This point is confirmed by the value of the saturated surface tension that is also slightly higher for the octadienyl compounds than for the octyl homologues: 31.2 versus 28.9 mN/m for the triethylene glycol derivatives and 32.7 versus 27.9 mN/m for the tetraethylene glycol derivatives. For all compounds and particularly for the tetraethylene glycol derivatives, a minimum is observed at the cmc, which indicates the presence of one or several other surface-active compounds.

The concentration at which the saturated surface tension is reached is higher for the unsaturated compounds than for the

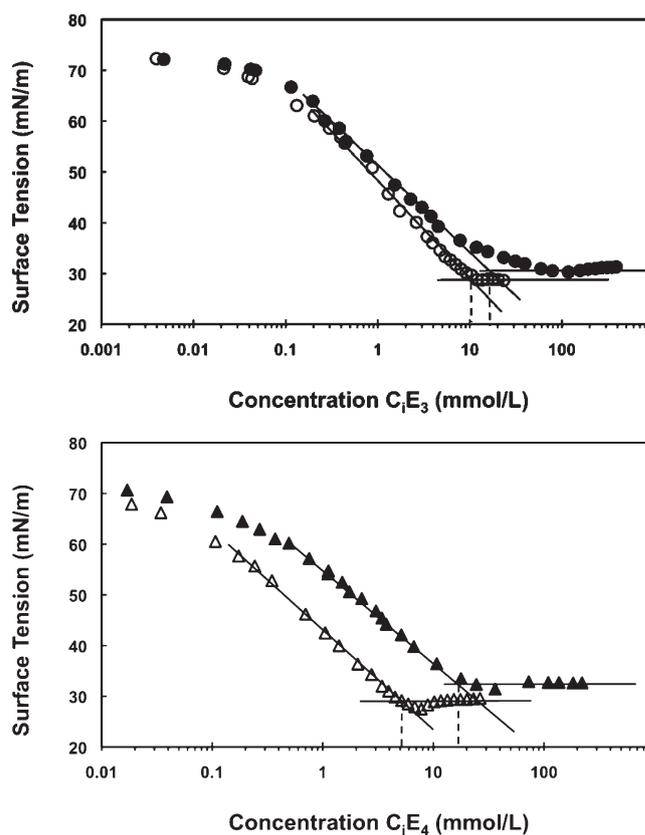


Figure 6. Surface tension vs concentration for aqueous solutions of octadienylethers of tri- and tetraethylene glycol ($C_{8:2}E_3$ (●) and $C_{8:2}E_4$ (▲)) in comparison to their saturated homologues (C_8E_3 (○) and C_8E_4 (Δ)) at $T = 25^\circ\text{C}$ for tetraethylene glycol derivatives, and at $T = 20^\circ\text{C}$ for triethylene glycol derivatives. The dotted vertical lines indicate where the cmc's are located, and the corresponding values are reported in Table 1.

usual saturated C_iE_j . To estimate more precisely the aggregation concentrations, solubilization experiments were performed, because the solubilization of a hydrophobic compound in aqueous surfactant solutions is known to increase strongly at the concentration at which the surfactants start to aggregate.

Figure 7a,b show these solubilization experiments performed with disperse red 13, a hydrophobic azo dye. They were carried out at 25°C , a temperature higher than the cloud point of C_8E_3 , which explains the noisier results for this compound.

Nevertheless, for both the tri- and the tetraethylene glycol derivatives, it is clear from these results that aggregation takes place at higher concentrations for the unsaturated compounds. The aggregation concentrations can be clearly worked out from these data and are consistent with the surface tension curves. They are given in Table 1. The values for saturated C_8E_3 and C_8E_4 are in fairly good agreement with those obtained from the surface tension measurements and with the published values from Ohta et al.²⁵ For C_8E_3 , the value is slightly higher, but that can be due to the uncertainty in the data obtained once the solutions are cloudy. The values worked out for the unsaturated compounds are slightly higher than those obtained from the surface tension curves, but still the important point to stress is the increase in aggregation concentrations, which confirms the reduced hydrophobicity of these compounds. Ambrosone et al.²⁶ have studied even shorter amphiphiles and have shown that

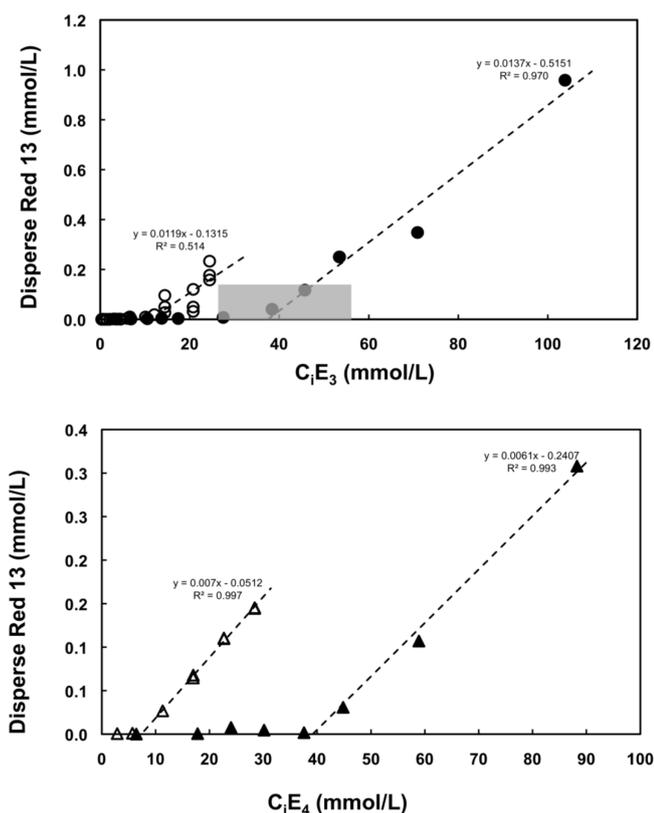


Figure 7. Dye solubilization by aqueous solutions of octadienylethers of tri- and tetraethylene glycol ($C_{8:2}E_3$ (●) and $C_{8:2}E_4$ (▲)) as a function of concentration, in comparison with their saturated homologues (C_8E_3 (○) and C_8E_4 (Δ)) at $T = 25$ °C.

aggregation takes place at 0.00187 (molar fraction) for C_6E_3 and 0.00197 (molar fraction) for C_6E_4 , which correspond to approximately 104 and 109 mmol/L, respectively. If we compare these values to those determined in this work, then it appears that the loss in hydrophobicity for the octadienyl compounds compared to the octyl derivatives would thus correspond approximately to the loss of one carbon in the alkyl chain.

These experiments also show that the solubilization capacities of the aggregates formed are very similar for the octyl and octadienyl derivatives because the slopes of the straight lines obtained after aggregation are almost the same for the same polyethoxylated polar head.

Finally, it should be stressed that for $C_{8:2}E_3$ a zone of turbidity is found near the aggregation concentration (indicated as a gray zone in Figure 7a). The same behavior had been observed for C_6E_3 by Ambrosone et al.²⁶ and had been attributed to the “borderline” character of this compound, which has intermediate behavior between that of completely insoluble C_6E_2 and that of completely soluble and micellizing C_6E_4 .

3.3. Behavior in Oil/Water 1/1 Systems. It is well known that ternary mixtures of ethoxylated alcohols, *n*-alkanes, and water can separate into a maximum of three liquid phases at equilibrium, depending on the amphiphile, the alkane carbon number (ACN), and the temperature.²⁷ For a given oil and amphiphile, the three-phase systems (Winsor III) appear within a given temperature range, and the optimal temperature T^* is defined as the temperature at which the ethoxylated alcohol exhibits an equal affinity for the aqueous or oily phase. At T^* , the cosolubilization

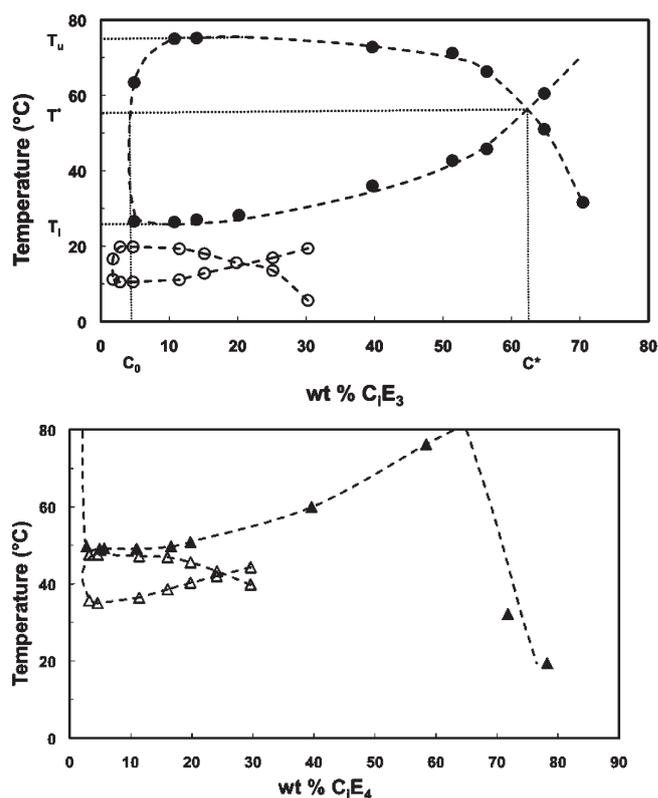


Figure 8. Fish diagrams of octadienylethers of tri- and tetraethylene glycol ($C_{8:2}E_3$ (●) and $C_{8:2}E_4$ (▲)) in *n*-octane/water 1/1 systems in comparison with those of their saturated homologues (C_8E_3 (○) and C_8E_4 (Δ)).

of these two phases in the middle-phase microemulsion is maximized and the interfacial tension between the oily and aqueous phases is minimized.

The complete phase behavior of the C_iE_j/n -alkane/water system is represented in a prism, but for the sake of simplicity and depending on the properties that need to be enlightened, 2D representations are preferred, namely, the delta (Δ) cut at constant temperature, the gamma (γ) cut with a constant water–oil ratio, and the chi (χ) cut at a constant surfactant concentration.²⁸

3.3.1. Fish Diagrams of C_8E_3 , $C_{8:2}E_3$, C_8E_4 , and $C_{8:2}E_4$ with *n*-Octane/Water. The γ cut at the 1/1 w/w water/oil ratio (also called a fish diagram) gives access to important parameters that allow the comparison of the amphiphilicity of various C_iE_j 's if the same *n*-alkane is chosen as the oil. Such diagrams have been drawn for the compounds under study in the *n*-octane/water system for which a number of literature data are available. They are presented in Figure 8. The three-phase region is encountered within the fish body in the ($T_l - T_u$) temperature range and for C_iE_j concentrations between C_0 and C^* . For concentrations higher than C^* , a one-phase microemulsion (Winsor IV) is obtained, and for concentrations lower than C_0 , two-phase systems are formed. In the $C_0 - C^*$ concentration range, for temperatures lower than T_l , Winsor I systems are formed, whereas for temperatures higher than T_u , Winsor II systems are encountered. The coordinates of the X point of the fish diagram give the optimal temperature T^* and the efficiency C^* of the amphiphile.

The data are summarized in Table 2 in comparison with literature data on the same systems.

Table 2. Characteristic Data of the H₂O/*n*-Octane/C_{*i*}E_{*j*} γ Representations in Comparison with the Literature

amphiphile	<i>T</i> * (°C)	<i>T</i> –				<i>C</i> –	
		<i>T</i> ₁ (°C)	<i>T</i> _u (°C)	<i>iT</i> _u (°C)	<i>C</i> * (%)	<i>C</i> ₀ (%)	<i>C</i> * (%)
C ₆ E ₃ ^b	44.6	35.8	53.4	17.3	39.5	2.9	36.6
C ₆ E ₄ ^c	77.5	nd	nd	nd	53.7	nd	nd
C _{8:2} E ₃ ^a	56.4	26.2	75.6	49.4	62.4	4.7	57.7
C ₈ E ₃ ^a	15.2	10.4	20.0	9.6	21.5	1.8	19.7
C _{8:2} E ₄ ^a	>80	49.1	>90		>60	2.5	
C ₈ E ₄ ^a	42.5	35.0	47.6	12.6	25.3	2.0	22.2
C ₈ E ₄ ^b	41.9	35.5	48.2	12.5	24.4	1.7	22.7

^aThis work. ^bReference 29. ^cReference 30.

The comparison of *T** indicates again that the unsaturated compounds exhibit very reduced hydrophobicity because for the same polar head (E₃ or E₄) the optimal temperature is increased by about 40 °C. For E₃, it is interesting that *T** for C_{8:2}E₃ is even 12 °C higher than that of C₆E₃, which indicates that the C_{8:2} alkyl chain is even less hydrophobic than a saturated C₆. Such a conclusion could not be anticipated from the data obtained with the binary systems C_{*i*}E_{*j*}/water. (See the comparison of aggregation concentration values in section 3.2.2.) The data presented in Table 2 for C₈E₃ and C₈E₄ are in good agreement with the literature values, which tends to indicate again that the presence of small amounts of branched byproduct do not affect the behavior in oil/water systems.

The second point that should be mentioned, which is linked to the weakening of the hydrophobic chain, is the lower efficiency of the unsaturated compounds, as indicated by the very high values of *C**. This reduced efficiency has been confirmed by measuring the interfacial tension between excess oil and water phases in the optimal three-phase systems of the four compounds (next section).

The most characteristic feature that needs to be discussed in more detail is the large extension in temperature of the three-phase region (fish body). Strey and co-workers^{29,31} have extensively studied the phase behavior of polyethoxylated alcohols ranging from weak to strong amphiphiles and have pointed out that in a homogeneous series of C_{*i*}E_{*j*} and for the same *n*-alkane the extension in temperature of the three-phase body is low for the shortest amphiphiles (C₄E₁), passes through a maximum for medium-chain amphiphiles (C₆E₃), and then diminishes again for long-chain amphiphiles (C₁₀E₅, C₁₂E₆). This maximum in the *T* extension of the fish body indicates the frontier between weakly and strongly structured mixtures, also named the Lifshitz line in other papers.³²

To evaluate the degree of structuration of the microemulsions formed by C₈E₄ and C_{8:2}E₄, some DLS (dynamic light scattering) experiments were performed (Table 3) in the amphiphile-rich phase of the different Winsor-type systems formed depending on the temperature. In parallel, the same measurements were carried out on similar systems formulated with a stronger amphiphile having the same hydrophilic head, namely, the decyl ether of tetraethylene glycol C₁₀E₄. The phase diagram of this compound in *n*-octane/water has already been studied in detail.²⁸ The fish diagram at 1/1 *n*-octane/water shows the existence of a three-phase system for C₁₀E₄ concentrations of between 0.9 and 10.8% in the temperature interval between 22.0 and 29.2 °C. In this work, as a point of comparison, DLS measurements were thus carried out at 1% C₁₀E₄ at 20, 35, and 30 °C for WI, VIII, and WII systems, respectively. In the same way,

Table 3. DLS Investigation of the Microemulsions of 10% C₈E₄, 10% C_{8:2}E₄, and 1% C₁₀E₄ in *n*-Octane/Water 1/1^a

amphiphile	<i>T</i> (°C)	Winsor system	<i>Z</i> average (nm)	PDI
C ₈ E ₄	25	WI	11.20	0.122
	40	WIII	23.25	0.131
C _{8:2} E ₄	55	WII	21.99	0.167
	25	WI	10.66	0.211
C ₁₀ E ₄	55	WIII	19.64	0.220
	20	WI	49.22	0.292
C ₁₀ E ₄	25	WIII	18.45	0.142
	30	WII	31.7	0.064

^aThe *Z* average is the mean hydrodynamic radius. PDI is the polydispersity index.

experiments were performed at 10% C₈E₄ and 10% C_{8:2}E₄ at temperatures chosen to scan the different Winsor systems (cf. Figure 8 and Table 3). Because of the extension of the fish body in the case of C_{8:2}E₄, the Winsor II system of this compound could not be investigated.

Only for C₁₀E₄ could the hydrodynamic radius worked out in the microemulsion of the WI system be consistent with the existence of discrete oil droplets (around 50 nm). For the C₈E₄ and C_{8:2}E₄ amphiphiles, average hydrodynamic radii close to 11 nm are found, which is too small compared to the molecular lengths of the compounds and indicates that no real structuration is found in this type of system. This was already pointed out by Bodet et al.³³ for similar systems formulated with C₄E₁ for which DLS showed the existence of short, living, diffusive microdomains but no real structuration. In the same way, all microemulsions in the WIII systems have an average hydrodynamic radius that is close to 20 nm, which is an indication of the fluctuating microstructuration. Again in the Winsor II systems, only in the case of C₁₀E₄ could the average hydrodynamic radius support the formation of discrete water droplets. Trying to establish a distinction between weak and medium-strength amphiphiles on the basis of the extension of the fish body or the DLS data is somewhat unwise. In our case, we can say that both C₈E₄ and C_{8:2}E₄ are fairly weak amphiphiles and no real structuration is observed.

The large extension of the three-phase body in the case of the unsaturated amphiphile might also be related to a loss of temperature sensitivity. In conventional C_{*i*}E_{*j*}, the temperature sensitivity is linked to the progressive dehydration of the polyethoxylated polar head on heating. In the case of the unsaturated compounds, a part, albeit small, of the hydrophilicity is held by the double bonds (σ surface in Figure 4) and does not undergo the same phenomenon when the temperature is increased.

Another alternative explanation of this enlargement of the fish body in temperature could be a modification of the individual solubilities of the amphiphiles in water and *n*-octane. The increased solubilities of the unsaturated compounds in water (higher cloud points, cp _{β}) have been established in the previous section. A lower solubility in oil (higher critical point of the miscibility gap, cp _{α}) has been verified in the case of the tetraethylene glycol derivatives: octyl derivative C₈E₄ is completely soluble in *n*-octane down to –20 °C, whereas octadienyl derivative C_{8:2}E₄ presents a large miscibility gap in *n*-octane (Figure 9).

Kilpatrick et al.⁴ pointed out that there are two distinct patterns in which the three-phase system arises, depending on

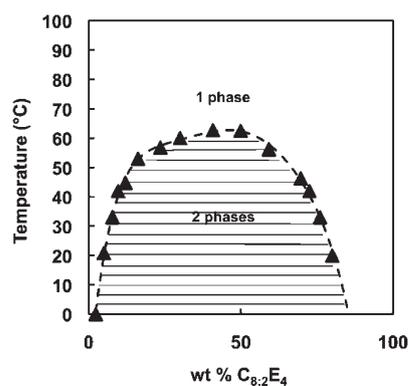


Figure 9. Miscibility gap of the octadienyl ether of tetraethylene glycol $C_{8.2}E_4$ in *n*-octane.

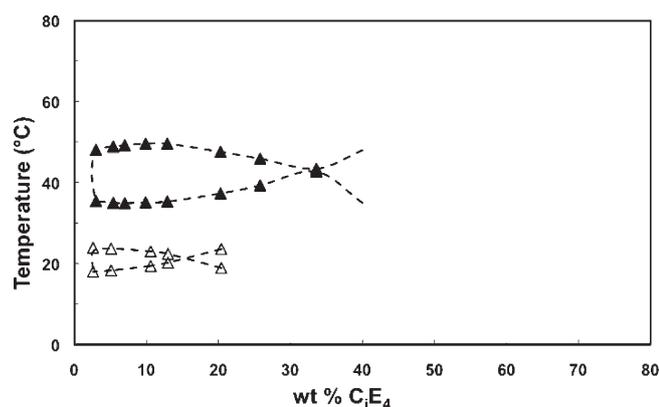


Figure 10. Fish diagrams of the octadienylether of tetraethylene glycol ($C_{8.2}E_4$ (▲)) in cyclohexane/water 1/1 systems in comparison with that of its saturated homologue (C_8E_4 (Δ)).

the strength of the amphiphile, the relative sizes of hydrophilic and lipophilic moieties, the *n*-alkane chain length, and the temperature. In the case of low-molecular-weight C_iE_j such as the one under study (weak amphiphiles), they postulated that the third phase arises from the fusion of two different two-phase regions. We can assume that the reduced solubility of the unsaturated compounds in *n*-octane is responsible in this case for the enlarged three-phase region observed.

3.3.2. Fish Diagrams of C_8E_4 and $C_{8.2}E_4$ with Cyclohexane/Water. To determine a complete γ plot for $C_{8.2}E_4$ in comparison with C_8E_4 in the experimentally available temperature range, *n*-octane has been replaced by cyclohexane, which has a lower equivalent alkane carbon number (EACN = 1.5¹⁸). The corresponding γ plots for cyclohexane/water 1/1 are presented in Figure 10.

This system allows us to draw the same conclusions as in the *n*-octane systems regarding the values of T^* and C^* for the saturated and unsaturated compounds (i.e., a weakening of the hydrophobicity of the chain (higher T^*) and a lower efficiency of the unsaturated compounds).

With regard to the extension in temperature of the fish body, it can be noticed here as well that there is a widening of the temperature interval ($T_u - T_l$) for $C_{8.2}E_4$ but this widening is far less important than in the case of *n*-octane.

Finally, to support the fact that the unsaturated amphiphiles present a reduced hydrophobicity and a lower amphiphilicity,

Table 4. Interfacial Tension at the Optimal Formulation for the H_2O/n -Octane/ C_iE_3 and H_2O /Cyclohexane/ C_iE_4 Systems

system	T^* (°C)	γ_{\min} (mN/m)
$C_{8.2}E_3/n$ -octane/water ^a	56.4	2
C_8E_3/n -octane/water ^a	15.2	3×10^{-2}
C_8E_3/n -octane/water ^b	15.8	2×10^{-2}
$C_{8.2}E_4$ /cyclohexane/water ^a	43.0	3×10^{-1}
C_8E_4 /cyclohexane/water ^a	21.2	2×10^{-2}

^aThis work. ^bReference 34.

interfacial tension measurements were performed between the excess oil and water phases at the optimal formulation (corresponding to T^*). It is indeed at this point that the minimum interfacial tensions between the oil and water phases are encountered, when the affinity of the surface-active compound is the same for both phases.³⁴ The measurements were performed in the *n*-octane/water system for the triethylene glycol derivatives and in the cyclohexane/water system for the tetraethylene glycol derivatives (Table 4). For C_8E_3 , the results compare well with the literature data and are another proof of the convenient purity of the compounds prepared via the synthesis path presented here. In all cases, it is clear that the addition of two double bonds to the hydrophobic chain lowers the efficiencies of the amphiphiles because the interfacial tension at the optimal formulation is divided by approximately 100 in the case of the C_iE_3/n -octane systems and by 10 in the C_iE_4 /cyclohexane systems.

4. CONCLUSIONS

Butadiene telomerization with polyols is a green atom-efficient way to graft an alkyl chain onto hydrophilic synthons and is thus convenient for obtaining amphiphilic species. The raw materials obtained by this method possess a 2,7-octadienyl alkyl chain with an inner double bond having a trans configuration. In this work, the reaction has been performed on tri- and tetraethylene glycols, leading to unconventional C_iE_j 's. Further hydrogenation leads to the well-known fully saturated homologues.

The behavior of these unsaturated derivatives in water and in oil/water systems shows a weakening of the hydrophobicity and a lower efficiency compared to that of the saturated homologues. In γ representations with *n*-octane as the oil, the extent of the fish body is greatly enlarged, which can be related to the weak amphiphile character of the compounds and to the decreased affinity of the unsaturated compounds with oil.

Even if this synthesis pathway cannot avoid the presence of a small amount of branched products (<3%), it seems that it does not strongly influence the physicochemical characteristics in either binary or ternary systems. This has been proven by comparison with the literature data on tetraethylene glycol and triethylene glycol octyl ethers.

Butadiene telomerization with polyols followed by hydrogenation is thus an interesting synthesis path to amphiphiles having an octyl alkyl chain. The hydrogenation step is mandatory to obtain the fully saturated compounds that are the real amphiphiles because it has been shown that the presence of two double bonds greatly impacts the efficiency of the compounds. Because this synthesis pathway can be easily scaled up, it could represent an efficient and more environmentally friendly way to obtain well-defined poly(ethylene glycol) ethers.

652 ■ AUTHOR INFORMATION

653 Corresponding Author

654 *E-mail: valerie.molinier@univ-lille1.fr.

655 ■ ACKNOWLEDGMENT

656 The French Centre National pour la Recherche Scientifique
657 (CNRS) is acknowledged for a grant to J.L. This work was
658 partially financed by Région Nord-Pas de Calais through
659 European FEDER funding no. 33785 for the emerging project
660 Green Chemistry: Catalytic Synthesis and Functional Properties
661 of New Amphiphiles Derived from Biomass.

662 ■ REFERENCES

- 663 (1) Gradzielski, M.; Langevin, D.; Sottmann, T.; Strey, R. *J. Chem.*
664 *Phys.* **1997**, *106*, 8232–8238. Kahlweit, M.; Strey, R.; Busse, G. *Phys. Rev.*
665 *E* **1993**, *47*, 4197–4209.
- 666 (2) Sottmann, T.; Stubenrauch, C. In *Microemulsions*; Stubenrauch,
667 C., Ed.; Wiley: Chichester, U.K., 2009; Chapter 1.
- 668 (3) Chinn, H. *Chemical Economics Handbook Marketing Research*
669 *Report, Glycol Ethers*, November 2007.
- 670 (4) Kilpatrick, P. K.; Gorman, C. A.; Davis, H. T.; Scriven, L. E.;
671 Miller, W. G. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5292–5299.
- 672 (5) Lunkenheimer, K.; Schroedle, S.; Kunz, W. *Prog. Colloid Polym.*
673 *Sci.* **2004**, *126*, 14–20.
- 674 (6) *The Toxicology of Glycol Ethers and Its Relevance to Man*;
675 Technical Report No. 64; European Center for Ecotoxicology and
676 Toxicology of Chemicals: Brussels, 1995.
- 677 (7) Queste, S.; Bauduin, P.; Touraud, D.; Kunz, W.; Aubry, J. M.
678 *Green Chem.* **2006**, *8*, 822–830. Zhu, Y.; Durand, M.; Molinier, V.;
679 Aubry, J. M. *Green Chem.* **2008**, *10*, 532–540.
- 680 (8) Gibson, T. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1095–1098.
- 681 (9) Smutny, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6793–6794.
- 682 (10) Behr, A.; Urschey, M. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1242–1246.
- 683 (11) Behr, A.; Urschey, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*,
684 101–113.
- 685 (12) Palkovits, R.; Parvulescu, A. N.; Hausoul, P. J. C.; Kruithof,
686 C. A.; Klein Gebbink, R. J. M.; Weckhuysen, B. M. *Green Chem.* **2009**,
687 *11*, 1155–1160.
- 688 (13) Bigot, S.; Lai, J.; Suisse, I.; Sauthier, M.; Mortreux, A.; Castanet, Y.
689 *Appl. Catal., A* **2010**, *382*, 181–189.
- 690 (14) Lai, J.; Bigot, S.; Sauthier, M.; Molinier, V.; Suisse, I.; Castanet, Y.;
691 Aubry, J. M.; Mortreux, A. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1104–1111.
- 692 (15) Hadad, C.; Damez, C.; Bouquillon, S.; Estrine, B.; Henin, F.;
693 Muzart, J.; Pezron, I.; Komunjer, L. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 1938–1944.
- 694 (16) Desvergne-Breuil, V.; Pinel, C.; Gallezot, P. *Green Chem.* **2001**,
695 *3*, 175–177. Pennequin I.; Mortreux A.; Petit F.; Mentech J.; Thiriet B.
696 Fr. Patent 2,693,188, 1992. Pennequin, I.; Meyer, J.; Suisse, I.; Mortreux, A.
697 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *120*, 139. Hausoul, P. J. C.; Bruijninx, P. C. A.;
698 Klein Gebbink, J. M. K.; Weckhuysen, B. M. *ChemSusChem* **2009**,
699 *2*, 855–858.
- 700 (17) Laughlin, R.G. In *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*;
701 Ottewill, R. H., Rowell, R. L., Eds.; Academic Press: New York, 1994;
702 Chapter 11.
- 703 (18) Queste, S.; Salager, J. L.; Strey, R.; Aubry, J. M. *J. Colloid*
704 *Interface Sci.* **2007**, *312*, 98–107.
- 705 (19) Schubert, K. V.; Strey, R.; Kahlweit, M. *J. Colloid Interface Sci.*
706 **1991**, *141*, 21–29.
- 707 (20) Jung, J. H.; Do, Y.; Lee, Y. A.; Shimizu, T. *Chem.—Eur. J.* **2005**,
708 *11*, 5538–5544.
- 709 (21) Thompson, M. A. *ArgusLab 4.0.1*; Planaria Software LLC:
710 Seattle, WA.
- 711 (22) Ahlrichs, R.; Baer, M.; Haeser, M.; Horn, H.; Koelmel, C. *Chem.*
712 *Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- 713 (23) Klamt, A.; Schueuermann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*
714 **1993**, 799–805.

- (24) Klamt, A.; Eckert, F.; Diedenhofen, M. *J. Phys. Chem.* **2009**,
715 *113*, 4508–4510. 716
- (25) Ohta, A.; Takiue, T.; Ikeda, N.; Aratono, M. *J. Sol. Chem.* **2001**,
717 *30*, 335–350. 718
- (26) Ambrosone, L.; Costantino, L.; D’Errico, G.; Vitagliano, V.
719 *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *190*, 286–293. 720
- (27) Salager, J. L.; Rantón, R.; Andérez, J. M.; Aubry, J. M. *Tech. Ing.,*
721 *Genie Procédes* **2001**, J2157/1–J2157/20. 722
- (28) Pizzino, A.; Molinier, V.; Catté, M.; Salager, J. L.; Aubry, J. M.
723 *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1642–1650. 724
- (29) Kahlweit, M.; Strey, R.; Busse, G. *Phys. Rev. E* **1993**, *47*,
725 4197–4209. 726
- (30) Bouton, F.; Durand, M.; Nardello-Rataj, V.; Serry, M.; Aubry,
727 J. M. *Colloids Surf., A* **2009**, *338*, 142–147. 728
- (31) Koehler, R. D.; Schubert, K. V.; Strey, R.; Kaler, E. W. *J. Chem.*
729 *Phys.* **1994**, *101*, 10843–10849. 730
- (32) D’Arrigo, G.; Giordano, R.; Teixeira, J. *Eur. Phys. J. E* **2003**,
731 *10*, 135–142. 732
- (33) Bodet, J. F.; Davis, H. T.; Scriven, L. E.; Miller, W. G. *Langmuir*
733 **1988**, *4*, 455–458. 734
- (34) Sottmann, T.; Strey, R. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 8606–8615. 735

Annexe 2 : Nouveau Chapitre de Thèse

Le but du Nouveau Chapitre de Thèse est de valoriser les compétences développées lors du doctorat en vue de les présenter aux entreprises.

Cette formation proposée par l'école doctorale Science de la Matière, du rayonnement et de l'environnement (ED104), le Pôle de Recherche et d'Enseignement Supérieur (PRES) « Université Lille Nord de France » et Intelli'agence (anciennement Association Bernard Gregory) a été effectuée en fin de thèse et permet d'envisager mes travaux sous la forme d'un projet contenant un bilan financier et un bilan personnel de compétence. Des pistes d'avenir, hors recherche académique, sont envisagées et proposées afin d'adapter son profil aux postes proposés.

Dans ce manuscrit, je partage mon expérience du NCT afin de présenter une façon personnelle de valoriser ma thèse auprès d'une entreprise. Pour des raisons personnelles et de confidentialité, les entreprises cibles resteront anonymes dans cette partie.

Jonathan LAI

Ecole doctorale : ED104 Science de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Université de Lille 1

Nom du "mentor" : Sylvie LOTS

Synthèse « éco-friendly » de nouveaux détergents issus des sucres

Date de présentation orale du « NCT » : 1^{er} juillet 2011

Sujet académique de la thèse : Chimie Verte – synthèses catalytiques et propriétés fonctionnelles de nouveaux amphiphiles dérivés du sorbitol

Nom du directeur de thèse : M. André Mortreux et Jean-Marie Aubry

Sommaire

I.	Cadre général, enjeux et présentation du projet de thèse	3
1.	Présentation de la thèse	3
2.	La thèse dans son contexte	3
3.	Mon choix de la thèse	4
II.	Déroulement, gestion et estimation du coût du projet	5
1.	Préparation et cadrage du projet : matrice SWOT	5
2.	Conduite du projet	5
3.	Estimation et prise en charge du coût du projet	6
4.	Impacts scientifiques du projet	8
III.	Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles	8
1.	Bibliographie et expériences	9
2.	Résultats et valorisation	9
3.	Bilan personnel de la thèse	10
IV.	Identifications de pistes professionnelles.....	10
1.	Entreprise 1 type PME	10
2.	Entreprise 2 type Grand Groupe	11
3.	Mon positionnement vis-à-vis de ces offres	12
V.	Conclusion de la formation NCT	12

I. Cadre général, enjeux et présentation du projet de thèse

1. Présentation de la thèse

Les éthers de glycol font partis des solvants les plus couramment utilisés dans les produits d'entretien, peinture et adhésif. Leur fort pouvoir solubilisant et leurs propriétés détergentes exceptionnelles en font des composés de choix dans les formules de nos produits d'entretien courants.

Produit à hauteur de 900 000 tonnes/an à l'échelle mondiale dont 300 000 tonnes/an pour l'Europe, ils sont devenus incontournables et longuement étudiés d'un point de vue académique et professionnel.

Cependant les études menées ces dix dernières années sur la toxicité de ces produits ont conduit à l'interdiction de certains composés ce qui ternit l'image de cette famille même pour les substances classées non toxiques.

Depuis, face à l'urgence du remplacement, de nombreux industriels ont proposé des alternatives pour pallier ce problème. Ainsi de nouvelles catégories de solvants et de détergents ont vu le jour notamment ceux appelés « verts » issus d'agro-ressources renouvelables. Ils ont pour vocation d'être plus efficaces, plus facilement dégradables, et surtout indépendants des ressources fossiles.

Néanmoins, l'obtention de ces produits est problématique car les voies de synthèse sont peu développées et trop polluantes pour permettre un développement au niveau industriel. Qui plus est le prix de la matière première verte facilement transformable reste élevée et ne concurrence pas le cours du pétrole.

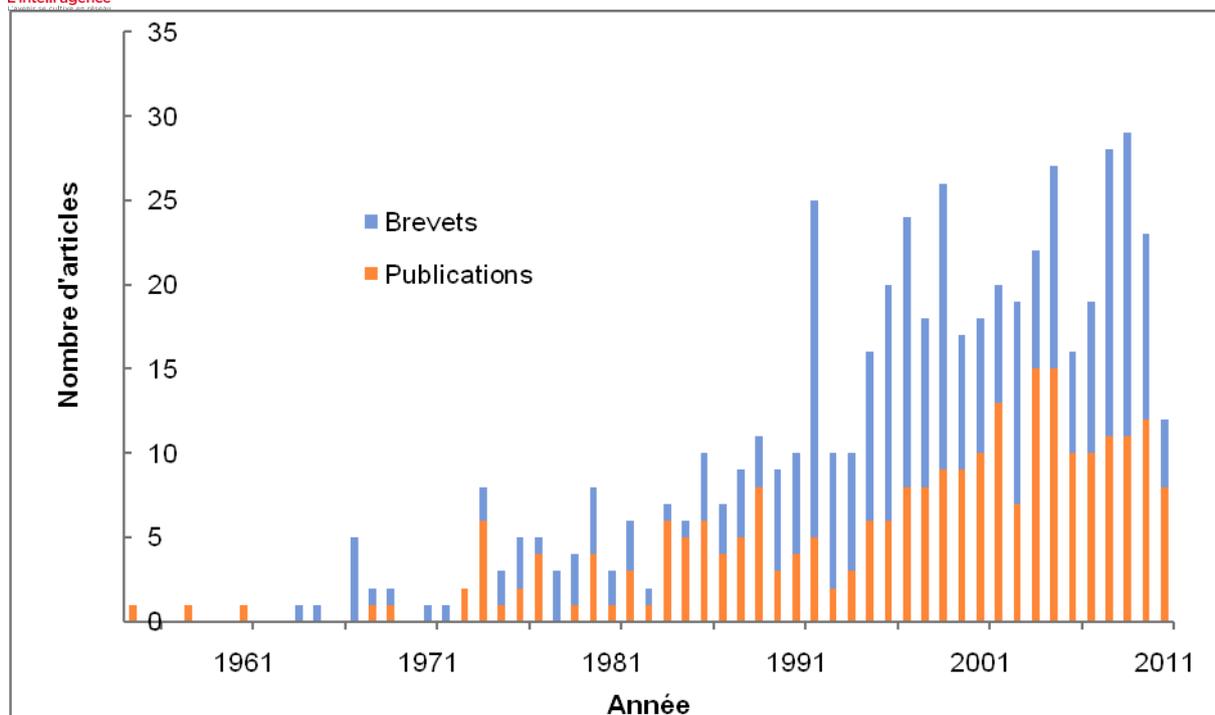
Mon sujet de thèse s'est inscrit dans ce contexte avec, d'une part, la synthèse de nouvelles molécules issues des sucres (comme l'amidon par exemple issu du maïs, peu cher) par un procédé économe en atome et peu toxique extrapolable au gros tonnage. D'autre part, les propriétés de ces nouveaux composés seront étudiées de manière à définir leur efficacité détergente et leur possible application industrielle.

2. La thèse dans son contexte

Pour mener à bien cette mission, ce projet est porté par deux laboratoires de l'Université de Lille 1 experts dans leur domaine : le laboratoire UCCS (équipe catalyse et chimie du végétal) et le laboratoire EA CMF (équipe formulation).

Chacune de ces équipes apportent son expertise donnant lieu à une collaboration riche en innovations et en synergies nécessaires face à ce sujet de recherche très concurrentiel.

En effet, de part l'étude bibliographique des mots clés « Synthesis Sugar Surfactant » (533 références), une nette augmentation de l'intérêt scientifique et industriel est observée depuis les années 1980 ce qui indique une forte concurrence sur ce projet.



Pour faire face à cette concurrence, la stratégie de travail consiste à apporter un complément d'étude grâce à l'équipe formulation sur des techniques de synthèses connues de l'équipe catalyse. Avec cette collaboration, nous avons donc développé de nouvelles approches de synthèses sur des produits efficaces en détergence.

3. Mon choix de la thèse

A la fin de mon Master 2, j'ai postulé à cette offre de thèse proposée par le laboratoire. Grâce à mes connaissances en catalyse et à l'adéquation de mon profil, j'ai été sélectionné et retenu pour effectuer cette thèse.

L'attrait de ce sujet réside dans la collaboration entre ces deux laboratoires. En effet, l'approche pluridisciplinaire du projet m'a permis d'élargir mon champ d'action face à un problème et d'acquérir de nouvelles spécialités.

De plus, cette thèse a des enjeux économiques et scientifiques importants ce qui me permet de valoriser plus facilement mes travaux d'un point de vue académique par des publications ou industriel via un brevet.

II. Dérroulement, gestion et estimation du coût du projet

1. Préparation et cadrage du projet : matrice SWOT

But du projet : Synthétiser des nouvelles molécules détergentes issues des sucres par une synthèse économe en atome et de déterminer leurs propriétés.

	Positif	Négatif
Origine interne	Forces / Avantages (Strengths)	Faiblesses / Inconvénients (Weaknesses)
	<ul style="list-style-type: none"> Expertise des 2 laboratoires reconnus au niveau national et international Maitrise et brevets sur les synthèses Forte communication (2 publications), posters et oraux nationaux et internationaux 	<ul style="list-style-type: none"> Synthèse délicate d'un point de vue industriel (difficilement extrapolable dans l'état) Pas de partenaire industriel sur ce sujet à cause des coûts de développement important (réglementation stricte REACH)
Origine externe	Opportunités (Opportunities)	Menaces (Threats)
	<ul style="list-style-type: none"> Nouvelles réglementations entraînant le remplacement de nombreux composés (nouveaux débouchés possibles pour nos produits) Un intérêt certain des industriels pour nos études grâce au classement des propriétés de nos composés vis-à-vis des produits existants (possibilité de brevet) 	<ul style="list-style-type: none"> De très nombreux concurrents académiques et industriels Développement industriel très dépendant des prix des matières premières Ils existent d'autres produits de substitution plus accessibles (détergents « 100% verts »)

Matrice SWOT du projet

Au vu des résultats de cette matrice, on comprend mieux les choix stratégiques de ma thèse.

En effet, la forte concurrence incite à développer de nouvelles voies de synthèse moins chères et plus soucieuses de l'environnement. C'est ce qui fait le point fort de la catalyse qui maîtrise parfaitement la synthèse et possède déjà des molécules brevetés analogues à celles étudiées.

Cependant, il faut estimer les potentiels et les propriétés de ces nouveaux détergents avant d'optimiser les réactions. Ce travail est effectué au sein de l'équipe formulation afin de positionner nos produits par rapports aux gammes existantes.

La plus grande faiblesse à mon sens dans ce projet est le manque de partenariat industriel dans notre voie de synthèse. En effet, un partenariat avec une entreprise nous permettrait de mieux comprendre les contraintes industrielles afin d'optimiser nos travaux.

2. Conduite du projet

Un suivi régulier de ma thèse a eu lieu tous les 6 mois en rassemblant les deux laboratoires. Au cours de ces réunions les résultats sont exposés, discutés et synthétisés de manière à faire les bons choix de développement.

Voici les différentes étapes de la thèse en « mode projet »:

6 mois avant la thèse :

- Cadrage et identification des objectifs de la thèse par les directeurs et responsables du projet.

1^{ère} année :

- Premières manipulations
- Prise en main du sujet
- Recherches bibliographiques

2^{ème} année :

- Recadrer les objectifs en fonction des résultats de la première année
- Modification des objectifs vers la synthèse de produits les plus efficaces et les plus intéressants
- Définir des priorités d'étude

3^{ème} année :

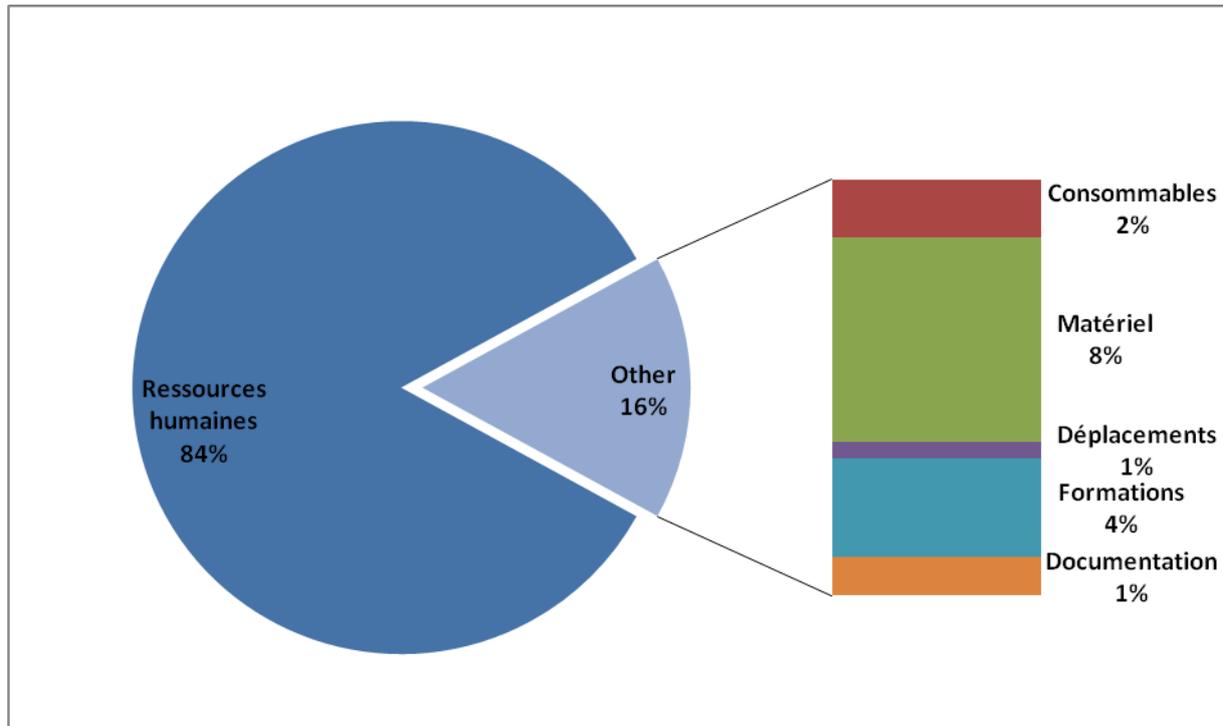
- Synthèse des résultats: publications, communications
- Evaluation du travail par la communauté scientifique

3. Estimation et prise en charge du coût du projet

Le financement de ma thèse provient de la région Nord Pas-de-Calais et du CNRS à parts égales (50/50). De plus, une demande au « Contrat de Projet État-Région » (CPER) de 20000 € pour les couts de fonctionnement a été acceptée pour les 3 années. D'autres financements internes aux laboratoires comme les projets de l'Agence Nationale de la Recherche ou des fonds récurrents ont permi de mener à bien mes études.

J'ai regroupé dans le tableau ci-après les estimations des coûts durant ma thèse indépendamment des sources de financement.

	Nature de la dépense	Détails	Nombre d'unité sur 3 ans		Coût unitaire moyen		Quote part	Total / €	Sous-total €
1	Ressources humaines	Salaires brut							
1,1	Doctorant		36	mois	1757	€/mois	1	63252	215842
	Charge patronales		36	mois	527	€/mois	1	18976	
	Monitorat		36	mois	335	€/mois	1	12060	
	Charge patronales		36	mois	101	€/mois	1	3618	
	Encadrant 1	MCF	36	mois	3300	€/mois	0,2	23760	
	Charge patronales		36	mois	990	€/mois	0,2	7128	
	Encadrant 2	MCF	36	mois	3300	€/mois	0,2	23760	
	Charge patronales		36	mois	990	€/mois	0,2	7128	
	Directeur de thèse 1	Pr	36	mois	6000	€/mois	0,1	21600	
	Charge patronales		36	mois	1800	€/mois	0,1	6480	
	Directeur de thèse 1	Pr	36	mois	6000	€/mois	0,1	21600	
	Charge patronales		36	mois	1800	€/mois	0,1	6480	
2	Consommables								
2,1	Solvants								5663
	Méthanol/Ethanol	5L/mois	150	L	3,0	€/L	1	445	
	Acétone	10L/mois	300	L	1,7	€/L	1	496	
	Acétate d'éthyle	3L/mois	90	L	3,0	€/L	1	271	
	Dichlorométhane	1L/mois	30	L	5,3	€/L	1	158	
	Ether de pétrole	3L/mois	90	L	2,1	€/L	1	186	
	Ether diéthylique	1L/mois	30	L	6,2	€/L	1	187	
	Solvants RMN							350	
2,3	Réactifs								
	Catalyseurs		5	g	52,0	€/g	1	260	
2,4	Gaz								
	Air industriel		36	bouteilles	98	€/bouteille	0,25	882	
	Azote		54	bouteilles	31	€/bouteille	0,25	419	
	Hydrogène		42	bouteilles	27	€/bouteille	0,25	284	
	Gaz spéciaux		1	bouteilles	150	€/bouteille	1	150	
2,5	Traitement des déchets								
	Solvants		690	kg	1,4	€/Kg	1	983	
	Plastique, verre, métal		42	kg	1,6	€/Kg	1	66	
	Déchets solides souillés		80	kg	1,6	€/Kg	1	126	
2,6	Autres consommables								
	Bureau	Fournitures						200	
	Posters	Impression	50	€/poster	4,0	Poster	1	200	
3	Infrastructure	Pas de données sur les infrastructures							
4	Matériel								
4,1	RMN		90	h	5	€/h	1	600	20350
4,2	GC		1	appareil	20000	€/unité	0,25	5000	
4,3	HPLC		1	appareil	30000	€/unité	0,15	4500	
4,4	Tensiomètres		1	appareil	40000	€/unité	0,25	10000	
4,5	Analyses extérieures							250	
5	Déplacement								
5,1	Congrès en France							400	1660
5,2	Congrès à l'étranger							1260	
6	Formation								
6,1	CIES		600	€/Jour	15	jours	1	9000	9800
6,2	NCT							800	
7	Documentation								
7,1	Recherches bibliographiques		25	€/publications	150	publications	1	3750	3750
								Total	257065



Résumé de l'estimation du coût de la thèse

Au final, ma thèse a un coût estimé de 250k€ sur 3 ans avec 84% des ressources alloués aux charges salariales. Les autres dépenses de fonctionnement correspondent bien à la demande faite au près du CPER autour de 20k€ qui a servit à l'achat de nouveaux matériels et de consommables.

4. Impacts scientifiques du projet

Les investissements sur ce projet ont eu plusieurs impacts :

- La collaboration entre les deux laboratoires a permis de rapprocher leurs domaines scientifiques et de développer de futurs projets en commun.
- Les études parallèles durant ma thèse m'ont permis de prendre en charge deux stagiaires et de participer au développement d'une nouvelle thématique de recherche
- Le rayonnement scientifique de ma thèse est positif avec deux publications, un brevet en cours d'écriture ainsi que sept communications dont trois orales (nationales et internationales)

III. Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles

Les compétences et qualités développées durant ma thèse découlent de la méthode de travail dans le monde de la recherche scientifique.

De manière à bien comprendre l'origine de ces compétences, j'ai développé une étude de ce projet en deux parties avec les compétences développées durant ce travail.

Objectif : Synthétiser de nouveaux détergents via une réaction respectueuse de l'environnement.

1. Bibliographie et expériences

Le début de mon travail consiste à rechercher les publications contenant les mots clés du projet. Dans cette étude une dizaine de publications pertinentes sont retenues parmi une centaine utilisant des substrats analogues. Cependant, ma synthèse n'a jamais été décrite avec mes substrats, ce qui m'a demandé un travail conséquent sur la mise en œuvre des manipulations.

En effet, j'ai dû me familiariser avec la manipulation de réacteurs chimiques pouvant monter en pression. Pour notre étude, il a fallu adapter le matériel du laboratoire afin de travailler sur des quantités importantes de produit. Par conséquent, une bonne connaissance des risques et un bon entretien du matériel sont primordiaux.

Une série de manipulations a été réalisée donnant lieu à de très bons rendements en produit. Cependant, certains résultats ne sont pas en accord avec les connaissances scientifiques contenues dans les publications. Pour faire face à ces incohérences, il a été nécessaire de réitérer les expériences de manière à confirmer la reproductibilité des réactions. Ensuite, les résultats imprévisibles mais reproductibles ont donné lieu à une nouvelle réflexion pour comprendre et expliquer les phénomènes mis en jeu dans ces manipulations.

Savoirs	Connaissances scientifiques Pluridisciplinaire	Catalyse Formation
Savoir Faire	Utilisation d'appareil et de réacteur	Sécurité Entretien
	Mettre en place une réaction	Transférer de la publication à la paillasse
	Anglais scientifique	
Savoir Etre	Organisé	Classement des publications Planification d'expériences Gestion des priorités
	Autonome	Prendre des initiatives
	Esprit critique	Validité des résultats Pertinence des publications
	Rigoureux	Pertinence de nos propres résultats expérimentaux
	Persévérant	Doubler les manipulations Innover et multiplier les essais en cas d'échec Faire face aux imprévus

2. Résultats et valorisation

Au final, un protocole de synthèse précis a été mis en place permettant d'obtenir ces nouveaux produits via une chimie verte économe en atome. De plus, un mécanisme expliquant la formation de certains produits a été proposé.

J'ai pu valoriser cette étude en présentant les résultats lors de congrès nationaux et internationaux. Un travail sur la pédagogie et la présentation est donc primordial pour que mes résultats soient compris et acceptés par la communauté scientifique. En effet, en fonction de l'auditoire, les études

Savoir Faire		Savoir Etre	
Présentation et persuasion	Synthétiser ses résultats Mise en valeur Etre concis et précis Faire des démonstrations en public	Communication	Dynamique Transmission
		Autorité	Se faire respecter Diriger un groupe
Encadrer un groupe Responsable	TP/TD étudiants Stagiaires du laboratoire	Maitrise de soi Sang froid Responsable	Sécurité en cours Intervention en cas de problème lié à une manipulation
S'adapter en fonction de l'auditoire	Faire face aux imprévus Mettre à niveau le discours en fonction des personnes visées	Courage	Prendre la parole en public (anglais)
		Ouvert d'esprit	Accepter la critique, la rendre constructive

sont plus ou moins détaillées tout en apportant des notions de bases aux non initiés.

Durant ma thèse, j'ai pu consolider mes compétences de présentation grâce à des activités d'enseignement et de vulgarisation de la chimie auprès du grand public.

Par ailleurs, j'ai eu l'opportunité d'encadrer deux stagiaires au laboratoire qui, combinés avec les enseignements, m'ont permis de développer mes capacités d'encadrement et de responsabilité.

3. Bilan personnel de la thèse

D'un point de vu personnel, j'ai pu acquérir de nouvelles connaissances sur le plan scientifique. Les communications en congrès parfois en anglais et les enseignements m'ont permis d'avoir plus confiance en moi et de développer mes capacités à gérer un groupe.

Enfin, l'aboutissement de mon travail sur un brevet permettrait de valoriser le travail académique au niveau industriel.

IV. Identifications de pistes professionnelles

1. Entreprise 1 type PME

Offre : CDD de 4 à 6 mois pour effectuer de la recherche en partenariat avec notre laboratoire UCCS.

Présentation de l'entreprise :

Mission :

Tester de nouveaux composés intervenant dans la fabrication de résines plastiques.

Profil du candidat :

Entreprise 1 recherche un docteur/ingénieur connaissant bien le domaine de la catalyse et sachant manipuler des composés sensibles sous atmosphère contrôlé.

Point fort de ma candidature :

- Je possède les connaissances dans la catalyse et le domaine de fabrication de ces résines.
- Stage de Master dans la synthèse de plastique et manipulation en milieu contrôlé

Cependant, il n'y a pas de gros challenge d'un point de vue scientifique.

2. Entreprise 2 type Grand Groupe

Poste : Ingénieur de Laboratoire Synthèse Organique

Annonce :

Missions :

Vous avez pour mission de mener à bien les études de produits et procédés nouveaux en synthèse organique ainsi que leur mise au point industrielle. Dans ce cadre, vous proposez des solutions innovantes permettant de répondre aux besoins de la clientèle et de faire progresser notre gamme de produits.

Profil :

H/F de formation Ingénieur chimiste et/ou Docteur en Chimie / Synthèse organique, vous avez acquis une expérience industrielle de 3 ans minimum dans les domaines polymères ou synthèse organique. La maîtrise de l'anglais est indispensable. Votre rigueur, votre créativité et votre sens du résultat vous permettront de réussir à ce poste.

Points forts de ma candidature :

- Connaissance de la chimie organique/catalyse
- Créativité et sens des résultats : brevet/publication
- Travail de thèse sur une réaction utilisée au niveau industriel
- Bonnes connaissances de la formulation pour proposer des solutions aux clients

Points faibles :

- Maîtrise de l'anglais
- 3 ans d'expérience industrielle

3. Mon positionnement vis-à-vis de ces offres

Personnellement le fait de travailler dans un grand groupe comme l'Entreprise 2 permet d'acquérir de multiples compétences pluridisciplinaires et de s'approprier la réputation de l'entreprise. Cependant, je m'attends à ce que le travail de recherche soit plus segmenté avec plusieurs responsables donnant lieux à un champ d'action sous conditions mais contrôlé.

Si on prend le cas d'une PME comme l'Entreprise 1, filiale d'un grand groupe, les travaux de recherche sont pris en main par moins de personnes donnant lieu à plus d'initiatives et de responsabilité. Le travail doit, à priori, être plus autonome, ce qui implique une grande capacité à savoir gérer un projet seul.

Vis-à-vis de ces deux pistes, l'idéal serait d'intégrer un grand groupe de manière à acquérir l'expérience de conduite d'un projet industrielle en ayant un contrôle des différents intervenants. Par la suite le challenge d'un développement autonome dans une PME pourrait être envisagé.

V. Conclusion de la formation NCT

La formation NCT m'a permis de mettre en valeur mon travail de thèse via l'analyse des compétences ainsi que de prendre en compte l'importance du volet financier d'un tel projet.

Au final, le NCT m'a permis d'acquérir une nouvelle compétence : la confiance en soi et en ses compétences autres que les connaissances scientifiques, ce qui est primordial pour tout entretien ou candidature à un poste. Grâce à ce travail j'ai pu franchir le pas pour candidater en entreprise tout en valorisant mes travaux et mes compétences issus de la thèse.

Résumé

Ce mémoire décrit la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques d'amphiphiles à base d'éthylènes glycols, d'isosorbide et de sorbitol. Dans un contexte de chimie verte, la télomérisation du butadiène, une réaction pallado-catalysée et industriellement viable, a été utilisée pour obtenir des éthers en chaînes C8 insaturées. Cette réaction, économe en atome et en énergie, est une voie alternative à la réaction de Williamson et de la glycosylation de Fischer et est applicable à de nombreux substrats dont les polyols naturels. Elle permet d'accéder à des amphiphiles non ioniques possédant une chaîne octadiényle dont les caractéristiques sont peu explorées dans la littérature. Ainsi, les propriétés physicochimiques des octadiényl et octyl éthers à base de tri- et tétra-éthylène glycol ont été comparées à l'aide de la notion de HLD afin d'évaluer l'influence que peut avoir la présence des doubles liaisons sur ces propriétés. Ce manuscrit décrit une application de la réaction de télomérisation avec l'isosorbide comme nucléophile. L'isosorbide est un diol dissymétrique issu de la biomasse végétale dont les éthers sont de bons candidats pour remplacer les éthers d'éthylènes glycols courts reprotoxiques. La réaction de télomérisation avec ce substrat a donc été optimisée vers la production d'espèces amphiphiles mono-alkylés spécifiques en tenant compte de la dissymétrie de la molécule.

L'un des plus grands défis dans la synthèse de tensioactif à base de polyols est de limiter la substitution à une seule chaîne, afin de conserver des propriétés amphiphiles. Ce défi a été envisagé dans le cas du sorbitol, un hexitol issu de l'hydrogénation du glucose dont les éthers sont difficilement accessibles au niveau industriel. Par conséquent, la télomérisation du sorbitol, suivie de l'hydrogénation des produits, a permis d'obtenir une fraction de mono-éthers dont les performances, notamment en tant qu'agent moussant, sont analogues voire supérieures à l'octylglucoside, un alkyl glucoside 100% biodégradable.

Mots clés : Télomérisation, isosorbide, sorbitol, palladium, éther d'éthylène glycols, microémulsion, pouvoir moussant, hydrotrope, tensioactif

Abstract

This paper describes the synthesis and physicochemical studies of amphiphiles based on ethylene glycol, isosorbide and sorbitol. Noteworthy the present context of green chemistry, the telomerization of butadiene, a pallado-catalyzed and industrially viable reaction, was used to obtain the corresponding unsaturated C8 ethers with a high atom-economy and smooth conditions. The procedure thus advantageously substitutes the Williamson reaction and the Fischer glycosylation and is applicable to many substrates including natural polyols. It provides access to non-ionic amphiphilic compounds with an octadienyl chain that can be hydrogenated to give the saturated derivatives. The physicochemical properties of octadienyl and octyl ethers based on tri- and tetra-ethylene glycol were compared using the HLD concept in order to determine the effects induced by the presence of unsaturations in the C8-chain on those properties. This manuscript describes an application of this reaction with isosorbide as nucleophile. Isosorbide is a dissymmetric diol issuing from biomass. The corresponding ethers are good candidates to replace harmful short-ethers derived from ethylene glycols. The telomerization reaction with this substrate has been optimized to produce amphiphilic mono-alkylated species, taking into account the dissymmetry of the molecule.

One of the biggest challenges in the synthesis of surfactant-based polyols is to limit the alkylation to one chain in order to maintain amphiphilic properties. This challenge has been issued in the case of sorbitol, a hexitol obtained from the hydrogenation of glucose. Ethers derived from sorbitol are currently not easily accessible at the industrial scale. By hydrogenation of the products of telomerization, a fraction of pure saturated monoethers has been synthesized at the laboratory scale. The performances of this product, especially as foaming agent, are similar or even better than the ones of octylglucoside, a 100 % biodegradable alkyl glucoside.

Title: C8 ethers derived from polyethylene glycols, isosorbide and sorbitol: synthesis *via* butadiene telomerization and their amphiphilic properties

Keywords: Telomerization, isosorbide, sorbitol, palladium, ethylene glycols ethers, microemulsion, foam, hydrotrope, surfactant