

50376
1993
167

50376
1993
167

N° d'ordre : 1117

THÈSE
TOURNEUR

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par



Isabelle PENNEQUIN DEFONTAINE

Ingénieur E.N.S.C.L.



**SUCROCHIMIE ET CATALYSE HOMOGENE :
SYNTHESE D'ALKYLSACCHARIDES PAR REACTION
DE TELOMERISATION ENTRE LE BUTADIENE ET
LE SACCHAROSE**

soutenue le 13 mai 1993 devant la commission d'examen :

MM. A. MORTREUX
G. DESCOTES
H. PATIN
J. MENTECH
A. VERBERT
B. THIRIET

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Membre invité



030 050363 1

A Patrick

A toute ma famille

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Unité Associé au C.N.R.S. n°402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Messieurs Francis PETIT[†] et André MORTREUX, Professeurs à l'Université de Lille I.

Je voudrais rendre hommage à la mémoire de Monsieur Francis PETIT qui fut toujours pour moi un exemple de compétence, de générosité et de gentillesse pendant ces années de travail.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur André MORTREUX pour avoir inspiré et dirigé cette thèse par ses observations pertinentes et enrichissantes.

Monsieur Gérard DESCOTES, Professeur à l'Université de Lyon I, a bien voulu juger ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Ma reconnaissance va de même à Monsieur Henri PATIN, Professeur à l'Université de Rennes, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Julio MENTECH, Directeur Recherches et Développement de la société BEGHIN-SAY, d'avoir aimablement accepté de siéger à ce jury.

Je tiens beaucoup à remercier Monsieur Bernard THIRIET, Directeur du G.S. Sucrochimie, pour m'avoir conseillée et encouragée, et pour avoir eu l'amabilité de participer à ce jury.

Je remercie Monsieur André VERBERT, Professeur à l'Université de Lille I, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Monsieur Bernard FOURNET[†], dont je garderais un excellent souvenir de gentillesse et de disponibilité, et l'ensemble de son Laboratoire (plus particulièrement T. FONTAINE, J. LEMOINE et Y. LEROY) m'ont apporté un aide précieuse pour la partie analytique. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance.

J'associe dans mes remerciements B. MOUCHEL qui a assuré les analyses de spectroscopie RMN, ainsi que le service de spectrométrie de masse et tout particulièrement G. RICART dont la compétence a permis de mener à bien cette thèse.

Je remercie également Madame C. MELIET pour l'aide matérielle qu'elle m'a apportée, ainsi que le personnel de l'E.N.S.C.L., et tout particulièrement M. BEAUMAREZ

et P. LAMBOURG qui par leur gentillesse m'ont permis d'effectuer mes travaux dans de bonnes conditions.

J'exprime ma profonde gratitude à tous mes amis chercheurs du laboratoire pour l'ambiance sympathique qui a toujours régné dans notre groupe. Mademoiselle J. MEYER a collaboré à l'analyse des produits, je la remercie sincèrement.

Je remercie vivement la société BEGHIN-SAY et l'association A.N.R.T. qui ont assuré le financement de cette thèse.

SOMMAIRE

Introduction	6
Chapitre I : Etude bibliographique	9
A - Les surfactants	10
1 - Les surfactants	10
2 - Propriétés	10
3 - Equilibre hydrophilie-lypophilie	11
4 - Les surfactants non ioniques	12
B - Les surfactants à base de sucres	14
1 - Le saccharose et ses dérivés	14
2 - Les esters	16
2.1 - <i>Introduction</i>	
2.2 - <i>La transestérification du saccharose</i>	
2.3 - <i>Les estérifications régiosélectives</i>	
3 - Les dérivés glycosidiques et les éthers	19
3.1 - <i>Les dérivés glycosidiques</i>	
3.2 - <i>Les éthers de glucose non glucosidiques</i>	
3.3 - <i>Les éthers de saccharose</i>	
4 - Conclusion	27
C - La réaction de télomérisation	27
1 - Généralités	27
2 - Le système catalytique	28
3 - La télomérisation avec les alcools	31
4 - Conclusion	35
D - La télomérisation du butadiène avec des sucres	35
1 - Procédé en 3 étapes	35
2 - Procédé en une étape	37
E - Objectifs de notre étude	40
Chapitre II : La télomérisation en milieu organique	42
A - Inventaire des produits accessibles par télomérisation du butadiène avec le saccharose, le glucose et le fructose	43
1 - Rappel	43

2 - Les sous produits	44
B - Démarche analytique	45
1 - Analyse des tests catalytiques	45
2 - Caractéristiques des télomères	46
2.1 - <i>Degré de substitution</i>	
2.2 - <i>Longueur de la chaîne alkyle</i>	
2.3 - <i>Nature de la chaîne alkyle</i>	
C - Choix du solvant et du système catalytique	51
1 - Choix du solvant organique	51
2 - Choix du système catalytique	52
D - Télomérisation dans le DMF	52
1 - Essai préliminaire sur le saccharose	52
2 - Autres manipulations	54
3 - Analyse des monoéthers de saccharose	57
3.1 - <i>Séparation par HPLC</i>	
3.2 - <i>Spectroscopie RMN</i>	
3.3 - <i>Structure du monoéther C</i>	
3.4 - <i>Structure du monoéther E</i>	
3.5 - <i>Structure des autres monoéthers</i>	
3.6 - <i>Analyse par dérivatisation</i>	
3.7 - <i>Détection des éthers à longue chaîne (> 8)</i>	
4 - Télomérisation avec le glucose	69
4.1 - <i>Réaction catalytique</i>	
4.2 - <i>Analyse des produits</i>	
E - Conclusion	70
Chapitre III : La télomérisation en milieu aqueux	72
A - Les complexes hydrosolubles	73
1 - Les phosphines hydrosolubles	73
2 - Les phosphines sulfonées	74
B - Télomérisation en milieu aqueux	75
1 - Etude en solution diluée	75
1.1 - <i>Solutions de sucre à 9% massique</i>	
1.2 - <i>Solutions de sucre à 46% massique</i>	
2 - Etude en solutions saturées de sucre	77
2.1 - <i>Essai préliminaire</i>	

2.2 - Influence du temps réactionnel

2.3 - Conclusion

C - Addition de soude	83
1 - Influence de la concentration en soude	83
2 - Influence du système catalytique	84
3 - Influence de divers paramètres	86
<i>3.1 - Influence des quantités relatives butadiène/saccharose</i>	
<i>3.2 - Effets de la température et de la concentration en catalyseur</i>	
4 - Evolution de la réaction au cours du temps	89
5 - Analyse des monoéthers de saccharose	91
<i>5.1 - Séparation par HPLC</i>	
<i>5.2 - Structure du monoéther F</i>	
D - Télomérisation avec les monosaccharides	95
1 - Monosaccharides réducteurs	95
2 - Monosaccharide non réducteur	96
E - Extension aux polyols	97
F - Comparaison avec le brevet Henkel	99
G - Conclusions	102
Chapitre IV : La télomérisation en système biphasique	103
A - Intérêt du système biphasique	104
1 - Régime discontinu ou continu	104
2 - Choix du solvant organique	105
B - Addition d'acétate d'éthyle	106
1 - Mélange H ₂ O/EtOAc	106
2 - Mélange NaOH/EtOAc	107
3 - Conclusion	108
C - Addition de butanone	109
1 - NaOH/butanone = 2/5	109
2 - NaOH/butanone = 1/3	111
3 - Conclusion	111

D - Addition de 4-méthyl-2-pentanone	112
E - Conclusions	114
Chapitre V : Structures et propriétés des télomères	116
A - Structure des monoéthers	117
B - Propriétés des télomères	117
Chapitre VI : Partie expérimentale	120
A - Produits et réactifs	121
1 - Les solvants	121
2 - Les réactifs	121
B - Tests de télomérisation	121
1 - Rampe	121
2 - Autoclave	122
3 - Mode opératoire	122
C - Méthodes d'analyses	123
1 - La chromatographie sur couche mince	123
2 - Analyse des sous produits	123
3 - Spectrométrie de masse FAB	125
4 - Peracétylation	125
5 - Chromatographie phase gaz des télomères	125
6 - Chromatographie-flash	128
7 - Chromatographie HPLC	128
8 - Spectroscopie RMN	128
9 - Analyse par dérivatisation	129
9.1 - Perméthylation	
9.2 - Hydrolyse	
9.3 - Réduction	
9.4 - Acétylation	
9.5 - Hydrogénation	
Conclusion générale	131
Références bibliographiques	131
Annexes	137

GLOSSAIRE

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

THF : Tétrahydrofuranne

EtOAc : Acétate d'éthyle

L : Ligand de type L

acac : acétylacétonate

dba : bisdibenzylidèneacétone

AM : anhydride maléique

Mono C₈ : Mono-octadiényléther

Mono C₁₆ : monohexadécatétraényléther

Di C₈ : dioctadiényléther

Di C₈, C₁₆ : octadiényl-hexadécatétraényléther

Tri C₈ : trioctadiényléther

OT-1,3,7 : octatriène-1,3,7

VCH : 1,4-vinylcyclohexène

MVCP : 1,2-méthylène vinylcyclopentane

CCM : Chromatographie sur couche mince

CMC : Concentration Micellaire Critique

HLB : Balance Hydrophile Lipophile

Introduction

La persistante faiblesse des cours mondiaux du sucre a conduit l'industrie sucrière française à limiter sa production à des quantités voisines de celles fixées par les quotas de la Communauté Economique Européenne. La réglementation du marché commun permet d'éviter des excédents qui seraient causés à la fois par la chute des exportations vers les pays hors CEE et par l'amélioration des rendements industriels et de culture. Pour réduire la production de sucre, les surfaces consacrées à la culture de la betterave sucrière ont été diminuées et par conséquent la capacité des sucreries est sous exploitée.

Les sucriers ont alors recherché de nouveaux débouchés pour le saccharose qui constitue une matière première abondante, renouvelable, de grande pureté et dont le prix de revient est particulièrement faible. La sucrochimie tente de développer la valorisation chimique de ce disaccharide et de ses deux dérivés : le glucose et le fructose.

Une partie de la production de saccharose est transformée par fermentation en éthanol. Le Brésil a augmenté ses cultures de cannes à sucre pour produire de l'éthanol qui est ensuite mélangé à l'essence pour être employé comme bio-carburant. Toutefois, dans ce domaine, le saccharose est concurrencé par l'amidon de maïs.

De nombreuses transformations chimiques ont également été tentées [1]. La société Tate & Lyle [2] a mis au point un édulcorant dérivé du saccharose : le trichlorogalactosaccharose (Sucralose). Ce composé a un pouvoir sucrant 300 à 400 fois supérieur à celui du saccharose. De son côté la société Procter & Gamble [3] a synthétisé des polyesters de saccharose (Olestra) à partir d'acides gras et de sucre. Les polyesters sont des pseudo-graisses c'est à dire des substances qui ont le même comportement que les lipides mais qui ne sont pas métabolisées par l'organisme. Parmi les autres utilisations du saccharose nous pouvons citer la synthèse de pesticides et la production de polyuréthane.

En 1989, la société Béghin-Say s'est associée au CNRS pour créer un groupement scientifique intitulé "Sucrochimie" qui regroupe différentes équipes de recherches travaillant sur les programmes suivants : la synthèse de sucropolymères biodégradables, la préparation de sucrodétergents et l'obtention de produits de chimie fine. La majorité de ces travaux ont donné lieu à des brevets, des publications et a été présentée en juillet 92 à Lyon au congrès II International Workshop on Carbohydrates as Organic Raw Materials [4].

Depuis longtemps, la synthèse de tensio-actifs à base de sucre a été étudiée. Les sucres sont des groupements hydrophiles de faibles coûts auxquels une longue chaîne alkyle hydrophobe peut être greffée. Par exemple ce type de tensio-actifs a été réalisé par la société Henkel à partir du glucose : les alkylpolyglucosides (APG) [5].

Les "sucro-surfactants" doivent cependant être obtenus par des procédés simples et économiques pour faire concurrence aux habituels agents tensio-actifs non ioniques

dérivés du pétrole. Dans ce cas le caractère naturel des sucres présente également l'avantage de répondre aux exigences de l'environnement.

Dans le cadre du G.S. "Sucrochimie", nos travaux ont porté sur la synthèse d'éthers de saccharose, de glucose et de fructose par l'emploi d'une réaction de catalyse homogène. L'addition de deux unités butadiéniques sur les fonctions alcools est catalysée par des complexes à base de palladium et conduit à des éthers fonctionnalisés. L'adaptation de cette réaction aux substrats sucres a donc été notre objectif.

Chapitre I

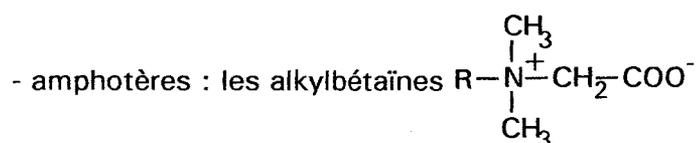
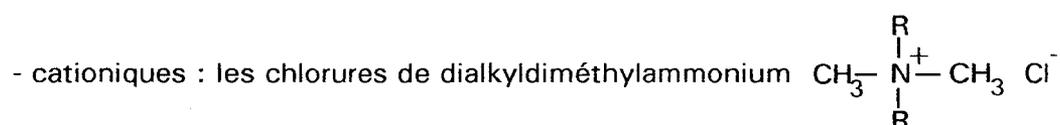
Etude bibliographique

A - LES SURFACTANTS

1 - Les surfactants

Un composé tensioactif est constitué par deux parties : l'une à caractère hydrophobe (généralement une longue chaîne alkyle), l'autre à caractère hydrophile. Cette dernière détermine la catégorie dans laquelle est classé l'agent de surface. On dénombre 4 possibilités pour la nature du groupement polaire : anionique, cationique, amphotère et non ionique.

Exemples



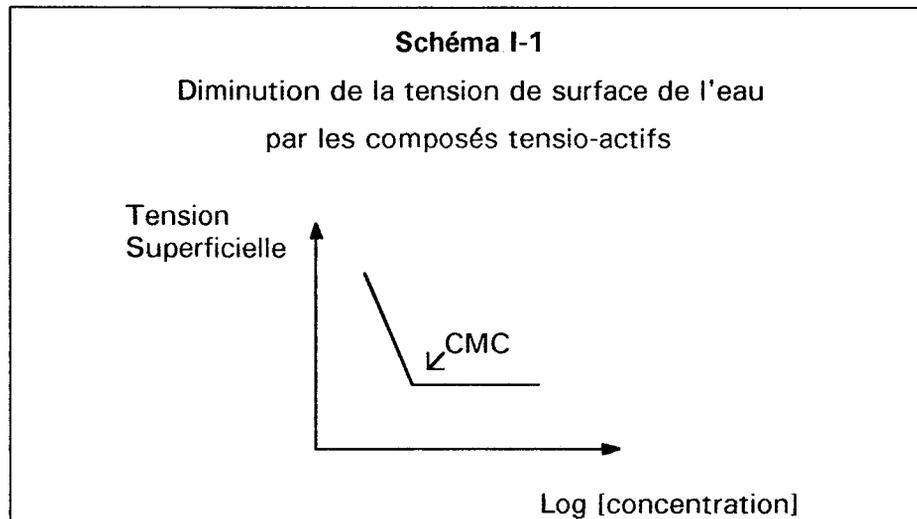
2 - Propriétés

Les agents de surface, solubilisés dans un liquide, sont préférentiellement adsorbés à une interface.

Lorsqu'une substance tensioactive est progressivement dissoute dans l'eau, la partie hydrophobe reste en surface alors que l'autre groupement est en solution. Quand la surface est saturée, la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte et les molécules se regroupent pour former des structures orientées : les micelles. Les têtes polaires constituent une couche protectrice entre la solution aqueuse et les queues apolaires des molécules. Dans les solvants apolaires, ces composés amphiphiles adoptent l'organisation inverse : les micelles inverses. A plus forte concentration, les agrégats se déforment, s'associent en agglomérats plus complexes.

Un surfactant dissous, même à faible concentration, dans un liquide a pour effet d'abaisser la tension superficielle de ce liquide. Il diminue également la tension interfaciale entre deux solvants non miscibles.

La concentration micellaire critique est déterminée expérimentalement par l'étude de la tension de surface des solutions d'agents tensio-actifs dans l'eau comme l'indique le schéma I-1.



Ce comportement particulier explique les propriétés mouillantes, émulsionnantes, moussantes ou détergentes qui caractérisent les agents de surface. De nombreuses industries font appel à leurs qualités : industries textiles, pharmaceutiques, production de cosmétiques, etc... Mais l'emploi le plus commun est la participation à la constitution des produits détergents. Les surfactants représentent 10 à 15% de leur formulation et sont associés à une grande variété de composés : agents de blanchiment, dispersants, parfums, charges, etc...

3 - Equilibre hydrophilie-lipophilie

La classification des surfactants selon la nature de la tête polaire ne facilite pas leur sélection pour la formulation d'un produit défini. En 1949, W.Griffin [6] a créé un classement basé sur l'hydrophilie des agents de surface. La taille et la force des deux groupes opposés sont comptabilisées pour attribuer une valeur de référence généralement comprise entre 0 et 20, connue sous le nom de HLB (Hydrophile Lipophile Balance). Dans cette échelle, plus le nombre est élevé, plus le composé est hydrophile.

La mesure du HLB se fait expérimentalement à partir d'une gamme de solvants de HLB définis par préparation de leurs émulsions et examen de la stabilité de celles-ci.

Néanmoins, il est possible de calculer approximativement le HLB des surfactants non ioniques d'après la formule suivante [7] :

$$\text{HLB} = 20 \times \frac{\text{Masse molaire de la partie hydrophile}}{\text{Masse molaire totale}}$$

Remarque : La formule ne prend pas en considération la structure de la molécule. Par exemple, elle ne tient pas compte de l'hydratation de la partie polaire et est peu sensible aux doubles liaisons des chaînes grasses. Ces deux éléments ont pourtant une influence importante sur les propriétés.

Le HLB est une propriété additive : sa valeur pour un mélange est le HLB moyen des produits compte tenu de leurs proportions.

Les agents tensio-actifs sont répertoriés [6] dans le tableau I-1 selon leur domaine d'utilisation.

Tableau I-1
Classification des surfactants en fonction de leur HLB

HLB	Emploi du tensio-actif
1,5 - 3	Antimoussant
4 - 6	Emulsionnant E/H ^{a)}
7 - 9	Agent de mouillage
8 - 18	Emulsionnant H/E ^{b)}
13 - 15	Détergent
15 - 18	Solubilisant

^{a)} Eau dans huile : solubilisation d'une phase hydrophile dans une phase lipophile

^{b)} Huile dans eau : solubilisation d'une phase lipophile dans une phase hydrophile

La valeur du HLB des surfactants entrant dans la formulation de détergents est élevée (13-15) car le caractère hydrophile doit être suffisamment prépondérant pour permettre la solubilisation dans l'eau.

4 - Les surfactants non ioniques

Les surfactants anioniques furent les premiers agents tensio-actifs synthétiques et sont encore les plus utilisés. Employés dans des solutions basiques ou à pH neutre ils

présentent de bonnes propriétés mouillantes et moussantes. Les alkylbenzène-sulfonates linéaires (LAS) font partie des surfactants les plus usités.

La production de composés tensio-actifs cationiques est plus onéreuse. Ils sont utilisés comme additifs assouplissants, adoucissants en raison de leur fort pouvoir d'adsorption sur les fibres; et ceux de la classe des ammoniums quaternaires, aux propriétés antiseptiques, sont incorporés dans les détergents désinfectants.

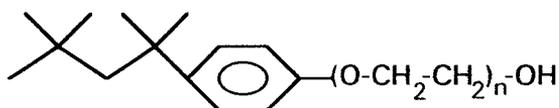
Les composés tensio-actifs amphotères sont peu employés pour des raisons économiques.

Les surfactants non ioniques sont eux faiblement sensibles aux variations de pH. Leur concentration micellaire critique est basse, ce qui les rend performants en détergence même à faibles concentrations [8]. Ils montrent peu d'aptitude à former des mousses, d'où l'emploi dans les machines à laver automatiques. En 1982 ils représentaient aux Etats-Unis, en Europe de l'Ouest et au Japon, 30% de la production d'agents tensio-actifs synthétiques [9].

La majorité de ces composés est issue de l'oxyde d'éthylène :

- les alkyl polyéthoxylés $R-(O-CH_2-CH_2)_nOH$
- les alkylamides polyéthoxylés $R-CONH-(CH_2-CH_2-O)_nH$
- les alkylphénol polyéthoxylés $R-C_6H_4-(O-CH_2-CH_2)_nOH$

avec par exemple le Triton X 100 :



Il existe aussi des copolymères d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP) :

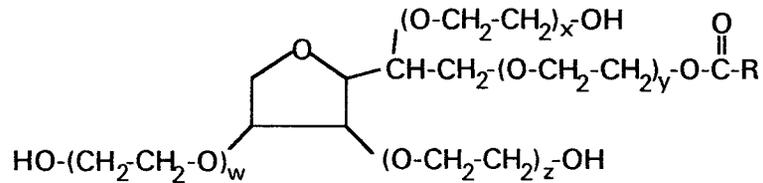


Dans tous ces cas l'hydrophilie est apportée par une succession de ponts étheroxydes susceptibles de s'associer à des molécules d'eau. Il est très facile d'ajuster le HLB de ces composés en jouant sur le degré de polymérisation.

Les autres surfactants non ioniques sont généralement des esters d'acides gras et de polyols. Parmi eux, les esters de sorbitane (anhydrosorbitol) et leurs dérivés éthoxylés, du fait de leur faible toxicité sont utilisés en tant qu'additifs alimentaires et émulsionnants de cosmétologie [10]. Ils sont obtenus par réaction du 1-4-sorbitane avec des acides gras, ces monoesters (nommés Spans) peuvent réagir ensuite avec l'oxyde d'éthylène et former des polyéthers appelés Tween. Ces produits sont souvent

employés ensemble car le mélange des dérivés Span (faible HLB) et des composés Tween (HLB élevé) permet d'accéder à toute une gamme d'agents de surface.

Structure des composés Tween



Les esters gras de saccharose, que nous traiterons par la suite, constituent essentiellement des additifs alimentaires.

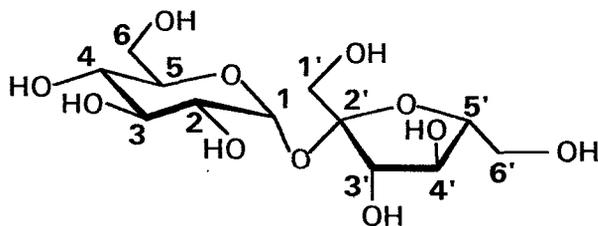
Les agents tensio-actifs participant à la formulation de détergents doivent désormais être biodégradables. Leur dégradation par les micro-organismes est due à une oxydation qui débute en bout de chaîne hydrocarbonée et s'arrête à un branchement. Les groupements hydrophobes linéaires sont donc aisément éliminés; par contre, les surfactants à chaînes ramifiées ou contenant des cycles aromatiques ne sont détruits que difficilement et très partiellement. Par exemple, la biodégradation des nonylphénols polyéthoxylés génère du phénol, nocif pour l'environnement. Lorsque l'emploi d'un surfactant non ionique s'avère nécessaire une sélection parmi les éthoxylates d'alcools gras est recommandée.

B - LES SURFACTANTS A BASE DE SUCRES

La préparation d'agents tensio-actifs à base de sucres nécessite le greffage d'une longue chaîne alkyle sur une tête polaire osidique. La partie hydrophobe peut être introduite par des liaisons de toutes sortes, ce qui crée une vaste gamme de produits : des éthers, des esters, des thioéthers, les acétals, des dérivés N-glycosylamines ou des dérivés à chaîne fluorocarbonée, etc... Nous avons limité notre étude bibliographique aux esters, aux éthers et aux hétérosides.

1 - Le saccharose et ses dérivés

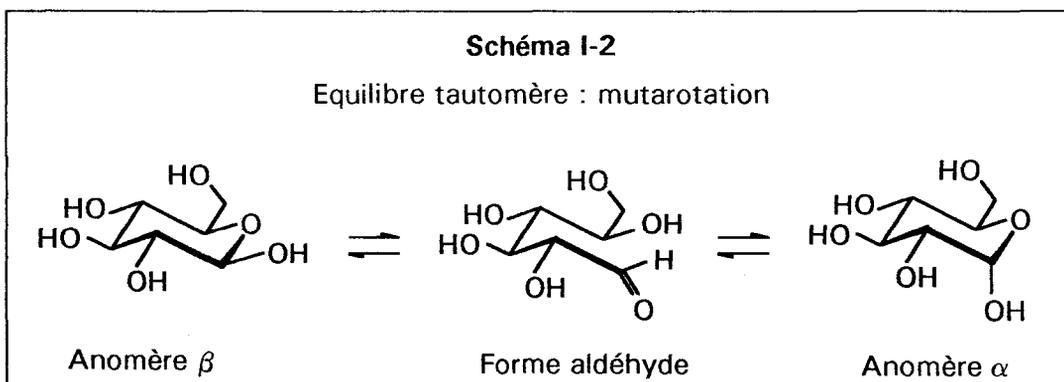
Le saccharose est un disaccharide possédant 8 fonctions hydroxyles : 3 primaires et 5 secondaires. Il n'est pas réducteur car ses deux carbones anomères sont engagés dans la liaison glycosidique et donc toute forme aldéhydique ouverte est impossible. Les deux fonctions hémiacétaliques se protègent mutuellement.



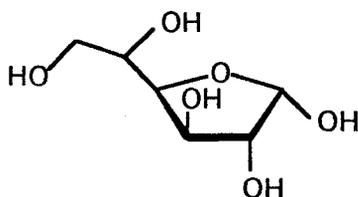
Saccharose : β -D-fructofuranosyl- α -D-glucopyranoside ou
 α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranoside.

L'hydrolyse acide ou enzymatique de ce disaccharide fournit un mélange équimolaire des deux oses dont il est constitué : le D-glucose et le D-fructose.

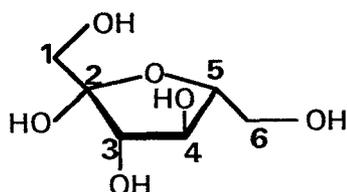
Le glucose existe sous deux formes cristallines cycliques : les anomères α et β . En solution ces structures sont en équilibre avec une forme ouverte aldéhydique.



Dans l'eau, le mélange à l'équilibre renferme environ 65% de forme β , 35% de forme α et une très faible quantité d'aldéhyde libre. L'anomère β est plus stable puisque tous ses substituants sont en position équatoriale. Il existe également une structure cyclique à 5 carbones dans laquelle le pont oxydique est C₁-C₄, mais ce glucofuranose est instable :



De la même manière on trouve le fructose sous deux structures cycliques (cycle à 5 et 6 carbones) avec pour chacune les anomères α et β provenant de la mutarotation. Par exemple dans la structure du saccharose, il est sous la forme furanique :

 β -D-Fructofuranose

2 - Les esters

2.1 - Introduction

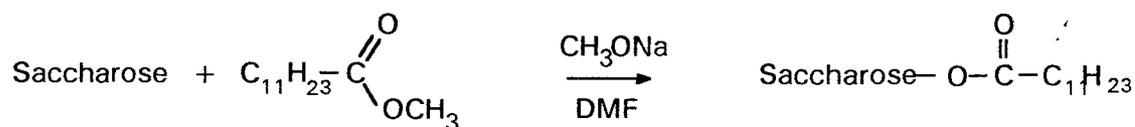
Les premiers esters de saccharose furent synthétisés par Berthelot [11] en 1855 en chauffant à 120°C durant 50 à 60 heures du sucre avec des acides gras. Mais ce n'est que bien plus tard, après la découverte de l'activité tensio-active potentielle de ces dérivés, que les travaux sur ces produits ont repris.

La préparation des esters de mono ou disaccharides a été effectuée principalement par trois méthodes [12]. La synthèse directe avec des acides gras nécessitent des températures élevées qui pouvaient dégrader les produits; les sucres non réducteurs résistant mieux à ces conditions furent longuement testés [13]. L'estérification fut également réalisée avec des chlorures d'acides [14], mais les recherches se sont plutôt orientées vers des réactions de transestérification.

Les esters de monosaccharides étant très peu solubles dans l'eau [12], il faut bien souvent leur ajouter un autre groupement hydrophile (par condensation avec l'oxyde d'éthylène par exemple). Les études ont alors porté sur des sucres ayant un plus grand nombre de fonctions hydroxyles tels que les disaccharides.

2.2 - La transestérification du saccharose

Cette méthode de préparation a fait l'objet de nombreux brevets [15]. Par exemple, en 1959 Osipow a réalisé une transestérification à partir d'un ester d'alcool volatil [16] : à 130°C, le saccharose réagit dans le diméthylformamide (DMF) avec le dodécanoate de méthyle (mis en quantité stoechiométrique) pour donner un monoester avec près de 50% de rendement en 8 heures.



La position de la chaîne grasse sur le sucre ne fut pas étudiée. Les réactivités des diverses fonctions alcools du saccharose étant assez proches, la substitution de ce sucre conduisit à des mélanges.

Cette synthèse nécessitait l'emploi d'un solvant dans lequel les deux réactifs de polarités très différentes étaient solubles. Le DMF convenait aux deux substrats mais présentait l'inconvénient d'être assez coûteux et d'être difficilement éliminable. La toxicité du DMF qui risquait de subsister à l'état de traces dans le produit fini a conduit les fabricants à rechercher des solvants plus inoffensifs.

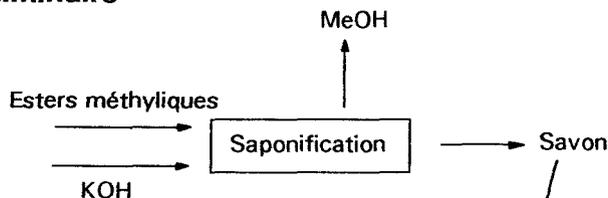
Osipow et Rosenblatt utilisèrent alors des techniques de microémulsions. Dans un premier temps ils ont travaillé avec du propylène glycol; mais l'eau s'est avérée plus intéressante. Une solution aqueuse de saccharose fut mélangée aux esters méthyliques d'acides gras dans une émulsion réalisée par un monoester du sucre et un sel de sodium d'acides gras [17].

Dans le début des années 70, la société Procter & Gamble développa un procédé sans solvant, qui par une transestérification du saccharose et d'esters méthyliques d'acides gras convertissait plus de 90% du sucre en un mélange de polyesters : 70% d'octaesters (SE_8), 25% d'heptaesters (SE_7) et 5% d'hexaesters (SE_6) [3]. Les polyesters de saccharose, appelés SPE, ont été synthétisés en deux étapes. Dans la première étape, des tensio-actifs (obtenus au préalable par saponification des esters méthyliques avec KOH) permettaient l'estérification dans un milieu monophasique constitué au départ de saccharose et d'esters méthyliques dans les proportions 1/ 3. Un mélange de diesters (SE_2) et de triesters (SE_3) de saccharose a été ainsi formé, il réagit ensuite sans savon avec les esters méthyliques. Ce procédé est résumé dans le schéma I-3.

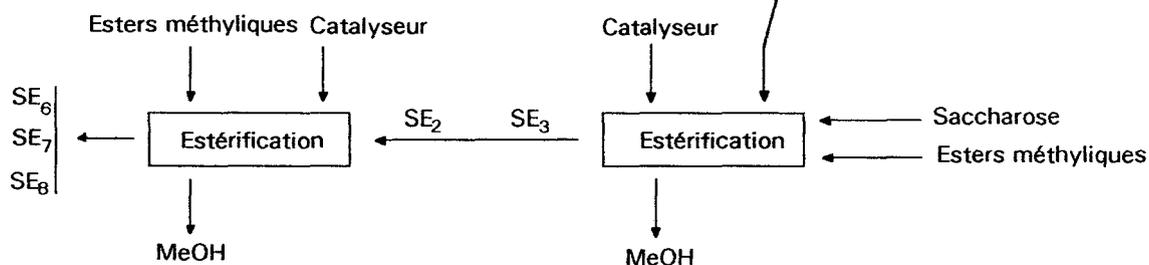
Schéma I-3

Procédé Procter & Gamble : synthèse des polyesters de saccharose

Etape préliminaire



Synthèse d'esters de saccharose



L'astuce de ce procédé est l'utilisation de savons jusqu'à l'obtention de produits suffisamment substitués pour être miscibles avec les esters gras.

Dans ce cas la polysubstitution rend les produits difficilement utilisables comme agents de surface. Ils sont plutôt destinés à l'industrie alimentaire : ce sont des substitués des corps gras. Ils se comportent comme les triglycérides, ont l'avantage de ne pas être assimilés par l'organisme et sont donc non caloriques.

2.3 - Les estérifications régiosélectives

Puisque le saccharose ne subit pas de protection préalable de certaines de ses fonctions alcools, toutes ces synthèses conduisent à des mélanges statistiques. La biologie a besoin d'employer des agents tensio-actifs de structure parfaitement définie. Les surfactants sont utilisés pour extraire les protéines membranaires; et leur comportement vis à vis des protéines est très important car celles-ci doivent conserver leurs activités après solubilisation.

La monoacylation est rendue difficile par la proche réactivité des fonctions hydroxyles et par la possible migration intramoléculaire des groupements acyles. D. Plusquellec [18] a mis au point des méthodes régiosélectives : par exemple, l'acétylation réalisée par des 3-acyl-5-méthyl-1,3,4-thiadiazole-2(3H)-thiones sur un saccharose non protégé donne sélectivement le monoester 6'-acylsaccharose. D'autres réactifs

permettent d'accéder aux 2-O-acylsaccharoses ou aux 6-O-acylsaccharose [19]. Mais le substrat coûteux limite ces procédés au domaine de la biologie.

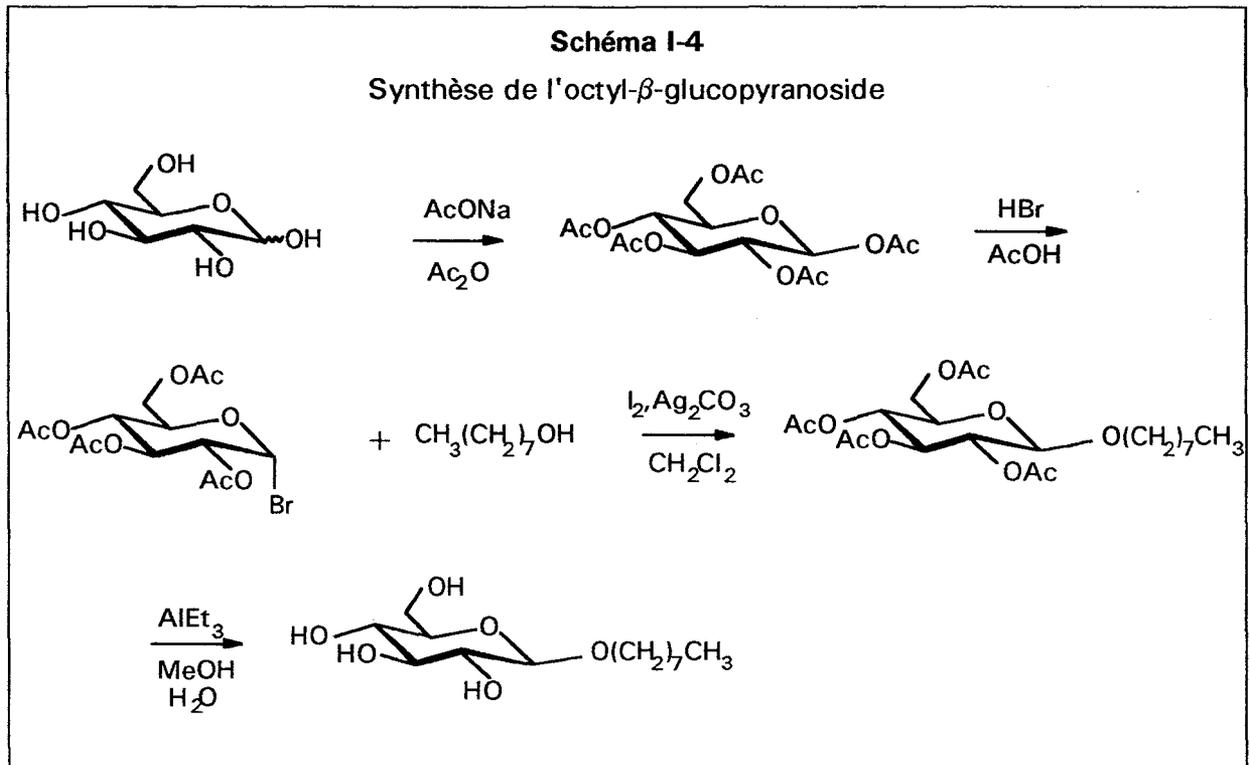
Les synthèses présentées dans ces paragraphes ne sont que des exemples extraits d'une littérature abondante. Malheureusement, les esters ne sont pas stables en milieu basique. Ils sont donc délicats à employer dans la formulation d'un détergent. Les éthers par contre, sont adaptés à ce domaine d'utilisation, mais leur synthèse est plus difficile.

3 - Les dérivés glycosidiques et les éthers

3.1 - Les dérivés glycosidiques

On distingue trois types de groupements hydroxyles dans la structure cyclique d'un monosaccharide : les fonctions alcools primaires, secondaires et la fonction alcool liée au carbone anomérique. Cette dernière présente la plus grande réactivité nucléophile et peut facilement conduire à des dérivés appelés glycosidiques.

En 1938, Noller et Rockwell [20] ont synthétisé des alkylglucosides (n-hexyl, n-octyl, n-decyl, n-dodecyl) avec la méthode de Koenig-Knorr [21]. De nombreuses modifications ont été apportées à cette synthèse et par exemple, Rosevear [22] a obtenu l'octyl- β -D-glucopyranoside en 4 étapes avec 60% de rendement par rapport au monosaccharide initial (schéma I-4).



La formation du glucoside (étape 3) est réalisée dans le dichlorométhane avec les proportions stoechiométriques en présence de carbonate d'argent et d'iode. Le produit final est purifié par chromatographie sur colonne (Dowex 1) en éluant au méthanol.

Des dérivés glucosidiques de disaccharides réducteurs (maltose, lactose et cellobiose) sont préparés de manière analogue avec cependant des rendements plus faibles : 25% de rendement pour le dodecyl- β -D-maltopyranoside.

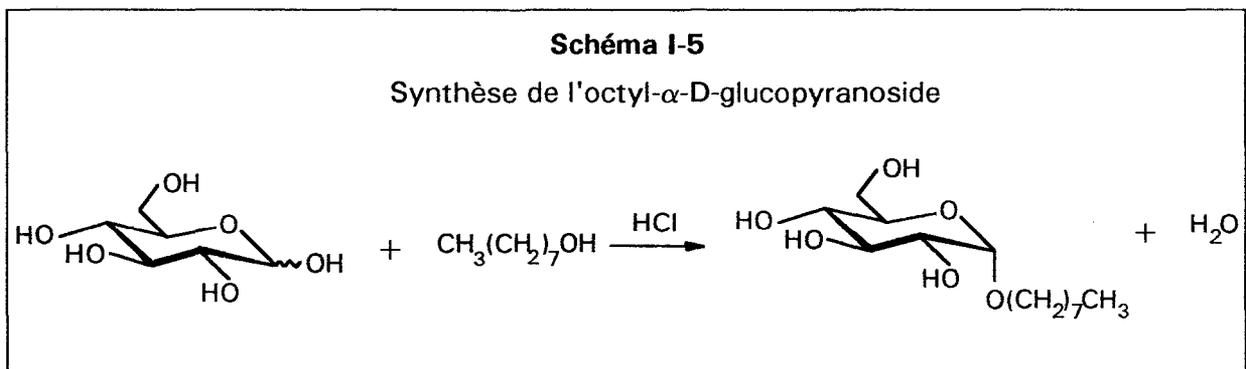
Cette synthèse permet d'obtenir des produits purs, uniquement des anomères β , qui sont employés en biochimie pour l'extraction et la purification non dénaturante des protéines membranaires. Dans son étude, Rosevear a montré que le dodecyl- β -D-maltoside et l'octyl- β -D-glucoside étaient supérieurs aux agents tensio-actifs non ioniques commerciaux tels que le Tween 20 et le Triton X 100 (Cf § A-4).

Avec un procédé identique, Koeltzow [23] a synthétisé en 1984 toute une série de glycosides à partir de glucose, de maltose et de maltotriose (trisaccharide réducteur) pour évaluer leurs propriétés. En plus des paramètres physiques de ces composés, il a accompli des mesures de tension de surface, la détermination des CMC, du pouvoir moussant, et a réalisé des tests de détergence, d'aptitude au mouillage, etc...

Les dérivés du disaccharide maltose ayant une chaîne alkyle de 12 à 15 carbones ont été les plus performants dans le domaine de la détergence.

De même, la glycosilation a été réalisée directement sur des sucres peracétylés par condensation de l'alcool gras en présence de tétrachlorure de zinc [24].

Les composés α -D-alkylglycosides ont été obtenus en une seule étape par Brown [25]. Le monosaccharide réagit en présence d'un catalyseur acide directement avec un alcool à longue chaîne dans les conditions suivantes : l'alcool, dans lequel est dissous du HCl gazeux, sert à la fois de réactif et de solvant.



A 60°C, 24% du sucre ont été transformés en glucoside au bout de 24 heures. Brown constata que les anomères α étaient moins solubles dans l'eau que les β . Une différence fut aussi rencontrée pour les concentrations micellaires critiques : 0,025 mol/l pour l'octyl- β -D-glucopyranoside et 0,01 mol/l pour l'octyl- α -D-glucopyranoside.

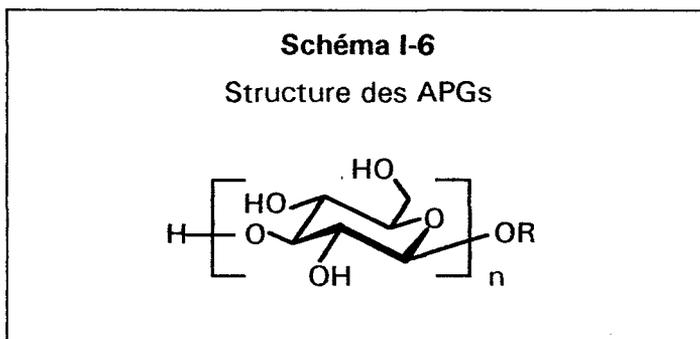
L'influence de la configuration anomérique fut également établit par Böcker et Thiem [26] pour les dérivés du maltose :

Dodécyl- α -D-maltoside : 0,15 mmol/l et Dodécyl- β -D-maltoside : 0,20 mmol/l

Tétradécyl- α -D-maltoside : 0,022 mmol/l et Tétradécyl- β -D-maltoside : 0,015 mmol/l

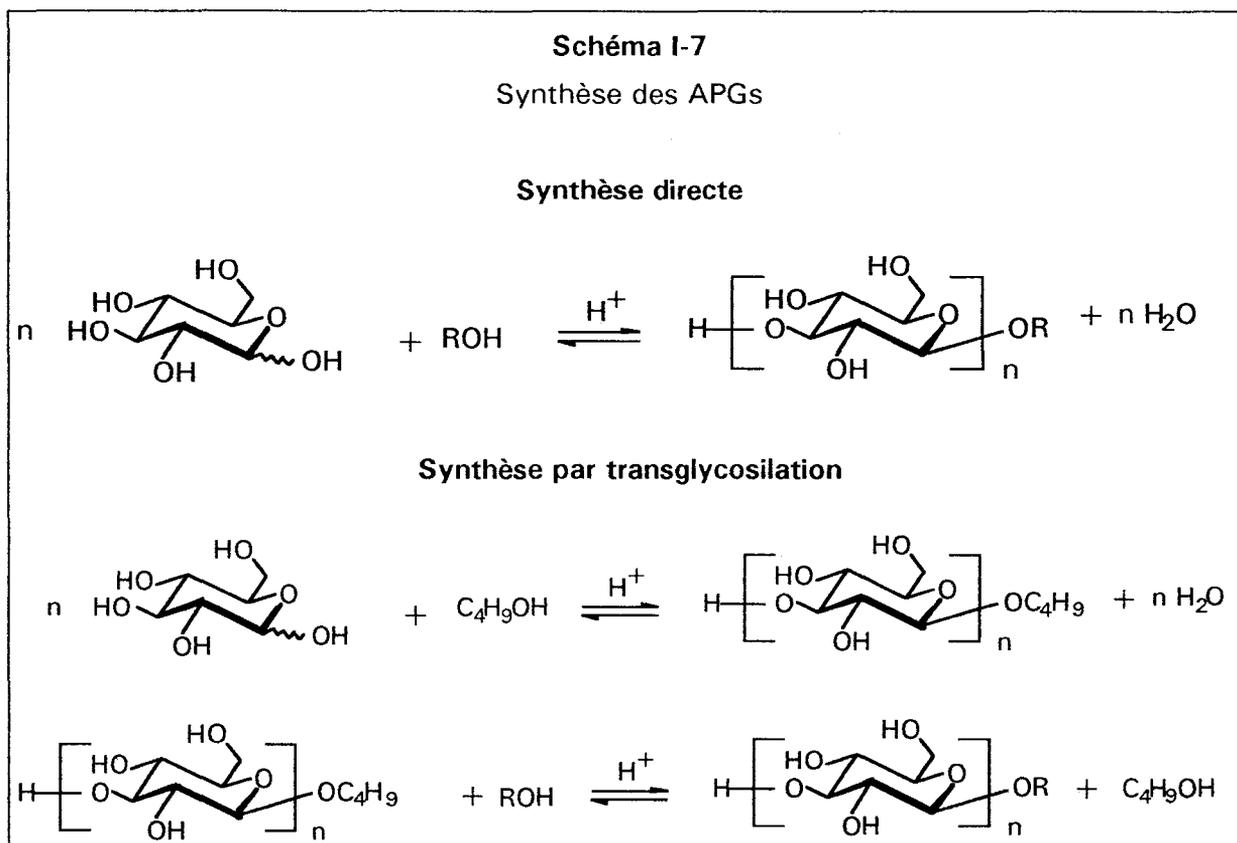
Cette voie d'accès par une condensation directe de l'alcool gras sur le sucre est économiquement intéressante. Elle fut réalisée pour la première fois par Fischer par catalyse acide [27].

La condensation de l'alcool sur la position anomérique s'accompagne d'une oligomérisation du glucose. Elle conduit à un mélange de produits qui sont des alkyloligoglucosides appelés alkylpolyglucosides (APG) et dont la structure a été schématisée de la manière suivante :



Le groupement R est généralement une chaîne aliphatique contenant 8 à 16 atomes de carbones et le nombre moyen d'unités glucose par radical alkyl est compris entre 1,1 et 3.

Les APGs ont été préparés par des méthodes directes [28] à partir du glucose ou de son monohydrate et par des transglycosilation [29].



Les alkylpolyglucosides forment des mélanges complexes d'isomères puisque la liaison osidique peut être réalisée avec les deux configurations α et β . Tous les isomères pour la liaison entre deux unités glucoses sont possibles (les liaisons 1-4 et 1-6 sont majoritaires) ainsi que ceux liés à la structure du glucose : pyranoside et furanoside. Ainsi, un alkylmonoglucoside existe sous 4 formes isomères et un alkyl diglycoside sous environ 30 possibilités. Comme nous l'avons souligné pour les alkylmonoglycosides, l'existence des isomères est importante pour les propriétés physiques.

La glycosilation directe a fait l'objet de nombreux brevets et publications. Nous pouvons citer l'exemple du brevet de la société Rhom and Hass [30] qui a cherché à optimiser la synthèse des APGs en ajustant avec beaucoup de soins les conditions de la réaction :

-Pour éviter une grande oligomérisation, un excès d'alcool (dépendant de la longueur de la chaîne) est utilisé : alcool/sucre = 1,25 à 4

-Deux méthodes permettent de retirer l'eau pour déplacer l'équilibre thermodynamique : distillation sous vide et distillation azéotrope.

-La réaction est effectuée entre 90°C et 110°C en présence d'un catalyseur acide (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 ,...) dont la quantité varie selon les rapports molaires alcool/sucre.

Lorsque tout le sucre a réagi, le milieu réactionnel est neutralisé et l'alcool résiduel est évaporé sous vide.

Tableau I-2
Synthèse des APGs à partir du glucose [30]

Alcool	alc/suc	Distillation	Produits
n-octanol	3,2	vide	52% octylglucosides 48% octyloligoglucosides
n-hexanol	1,5	azéotrope	31% hexylglucoside 69% hexyloligoglucoside

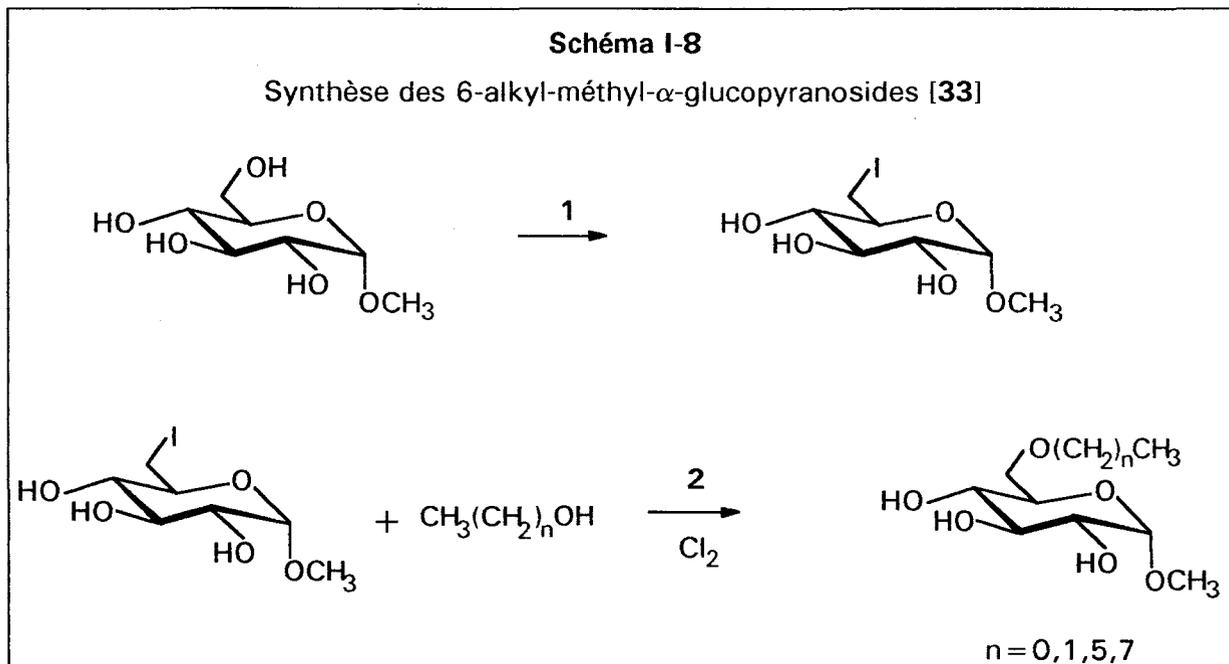
Les propriétés physiques des APGs ont été étudiées sur des échantillons dont la composition exacte était inconnue. Plusieurs auteurs [5, 31] ont publié une liste de résultats d'analyses portant sur la CMC, la solubilité, la biodégradabilité, les propriétés détersives, etc...

Les avantages des APGs sont nombreux : ils sont biodégradables, peu irritants pour la peau, présentent de bonnes propriétés en détergence. Ils sont normalement utilisés en combinaison avec d'autres surfactants (des effets de synergie permettent de réduire les quantités d'agents tensio-actifs) [32]. Leur développement industriel est lié au coût de leurs procédés de synthèse.

3.2 - Les éthers de glucose non glucosidiques

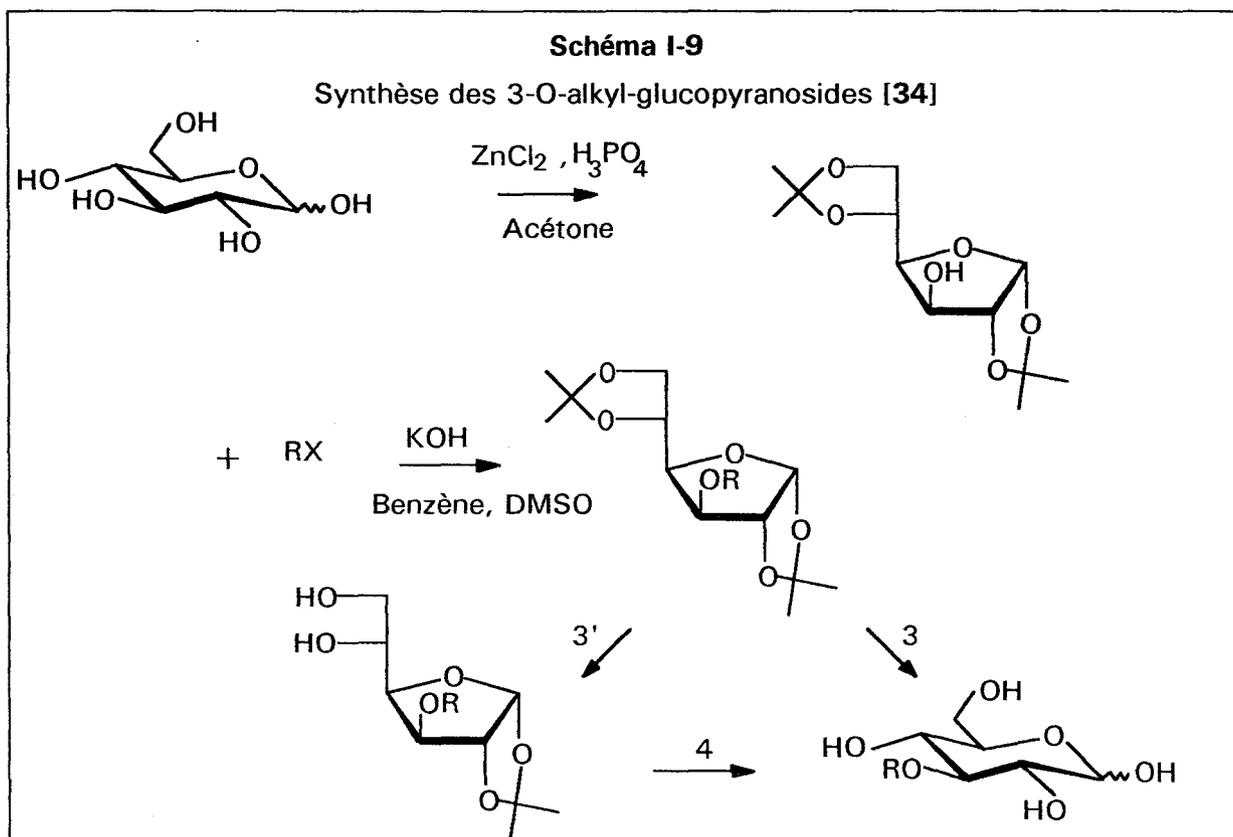
Si on désire réaliser l'alkylation d'un monosaccharide sur une fonction alcool différente de celle du carbone anomérique, il est nécessaire de bloquer cette position très réactive.

Baye et Gabelle [33] ont par exemple utilisé le méthyl- α -D-glucopyranoside pour accéder à des 6-alkyl-méthyl- α -D-glucopyranosides en deux étapes :



Le passage par le dérivé iodé permet d'avoir une étherification sélective : le méthyl 6-désoxy-6-iodo- α -D-glucopyranoside conduit uniquement au 6-O-alkyl glucopyranoside avec un bon rendement (87%).

Villa [34] a choisi pour le glucose les groupements isopropylidènes afin de bloquer toutes les fonctions hydroxyles sauf celle du carbone 3 (schéma I-9). Les dérivés isopropylidéniques sont en effet facilement accessibles par condensation de l'acétone et du monosaccharide. Ensuite, le di-O-isopropylidène-1,2:5,6 α -D-glucopyranoside réagit avec un halogénure d'alkyle dans un mélange constitué d'un solvant aromatique et d'un solvant aprotique apolaire.

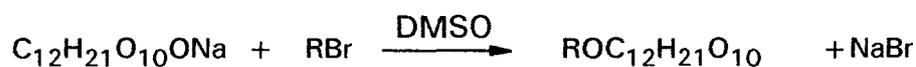
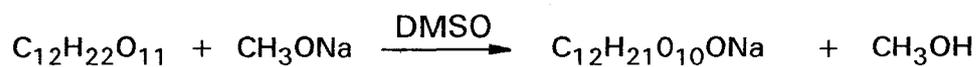


La deuxième étape est poursuivie à température ambiante jusqu'à l'obtention de plus de 90% de rendement (~ 40 h). L'élimination des groupements protecteurs, effectuée sur une résine échangeuse d'ions H^+ en présence d'un mélange alcool/eau est sélective et dépend des conditions de température et de la durée de contact.

Ces deux méthodes produisent des monoéthers purs de structure parfaitement définie. Mais elles présentent les mêmes inconvénients que celle de Koenig-Knorr : des étapes de protection-déprotection coûteuses.

3.3 - Les éthers de saccharose

L'éthérification du saccharose fut accomplie en deux étapes par Gaertner [35] en 1961. Le disaccharide non protégé est tout d'abord transformé en saccharate de sodium, puis réagit avec un dérivé bromé :



La synthèse du saccharate de sodium se fait avec un excès de saccharose afin de limiter la réaction à une monosubstitution. La deuxième étape est réalisée dans les proportions stoechiométriques.

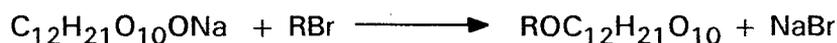
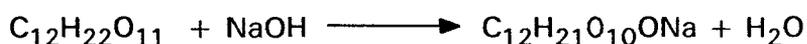
Gaertner ne parvint pas à éliminer totalement le DMSO, il supposa que les produits finaux étaient des monoéthers, mais il ne les a ni séparés ni identifiés.

Ce procédé fut amélioré par Rendre et coll. [36]. Le saccharate de sodium est synthétisé à partir d'hydruure de sodium dans les conditions stoechiométriques. L'étherification est effectuée dans un mélange équimolaire de saccharose, de saccharate de sodium et de bromure d'alkyle préalablement solubilisé dans du DMSO. Par exemple, le dodécylsaccharose est obtenu avec 73% de rendement en 21 heures à 40°C.

La purification des produits est accomplie par précipitation des éthers et du sucre non réactif avec de l'hydroxyde de baryum : procédé basé sur la technique de récupération du sucre dans l'industrie sucrière. Le DMSO et l'hydroxyde de baryum peuvent être recyclés.

Des éthers de saccharose purs ont alors été étudiés. Ils sont solubles dans l'eau quand la longueur de leur chaîne alkyle est inférieure à 16 carbones. Le dodécyléther est composé d'un mélange d'isomères qui n'ont pas été isolés. Par hydrolyse de différentes préparations d'éthers, la position de la chaîne alkyle a été déterminée : 50 à 64% sur la partie glucose et 36 à 50% sur la partie fructose. La mesure des tensions de surface à diverses concentrations donne la valeur de la CMC : $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

El-Nokaly et El-Taraboulsy [37] choisirent d'appliquer la technique de microémulsion mise au point par Osipow et Rosenblatt dans leur synthèse d'esters de saccharose. Le DMF fut remplacé par de l'octadécylate de sodium solubilisé dans du propanediol.



Après 1 h 30 de réaction à 125-130°C, le propanediol a été facilement éliminé par une distillation sous vide, tout comme le bromododécane non réactif. Les produits ont ensuite été extraits par la butanone et correspondaient à 63% de diéther et 34% de monoéther pour une conversion de 43% du saccharose initial.

Dans un autre essai le substrat hydrophobe est le monododécylsulfate, meilleur marché que le dérivé bromé; mais celui-ci réagit avec le sel de sodium émulsifiant.

Pour simplifier le procédé et éviter les sous-produits, l'étherification est réalisée avec uniquement le saccharate de sodium et le monododécylsulfate dissous dans le

propanediol. Le monododécylsulfate est à la fois le substrat et l'agent émulsionnant. Malheureusement la conversion du saccharose ne fut que de 11% et le seul produit formé fut un tétraéther.

Les exemples précédents ont montré que le greffage d'une chaîne aliphatique fut accomplie par des halogénures ou des sulfates d'alkyles. En 1964, Ames [38] a décrit la condensation du saccharose avec des chlorométhyléthers dans le DMF, qui conduit à des alkoxy-méthyléthers. Un mélange de mono et diéthers, dont les proportions variaient selon les conditions, a été obtenu.

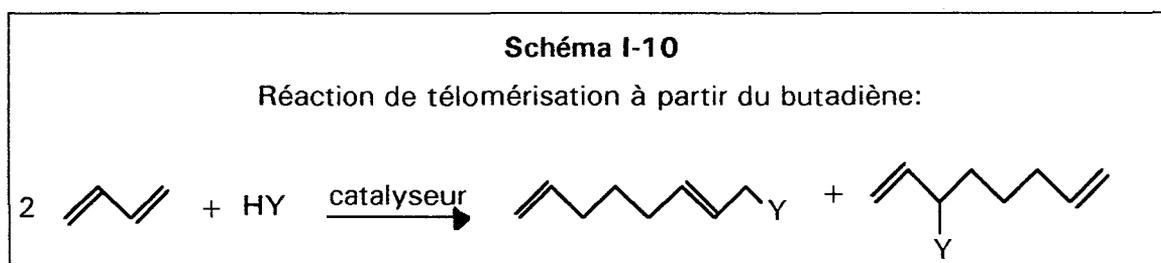
4 - Conclusion

Les méthodes décrites dans cette partie ne constituent qu'une partie de l'abondante littérature publiée dans ce domaine. Elles révèlent néanmoins les difficultés majeures liées à ce type de synthèse. Le premier problème réside dans le choix du solvant : il doit être commun aux sucres et aux substrats, et être facilement éliminable. Le deuxième obstacle est la très faible régiosélectivité : on accède rarement à un monoéther avec des sucres non protégés.

C.- LA REACTION DE TELOMERISATION

1 - Généralités

En catalyse homogène, la réaction de télomérisation est définie comme étant une oligomérisation de diènes conjugués en 1,3 avec incorporation d'un nucléophile.

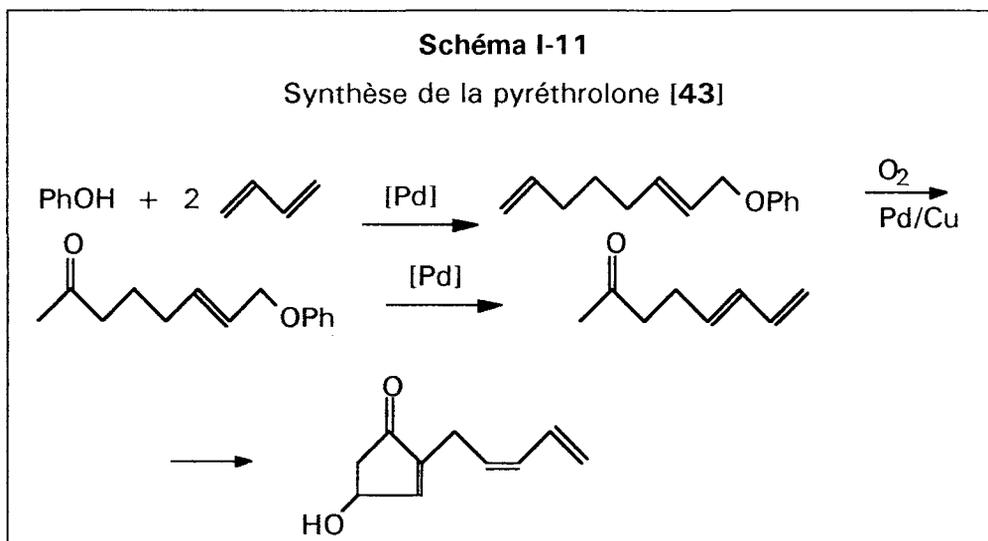


Les produits obtenus, appelés télomères, sont des composés insaturés et fonctionnalisés dont la nature dépend du nucléophile HY, comme l'illustre le tableau I-3.

Tableau I-3
Exemples de télomères

Référence	Télogène HY	Télomères
[39]	H ₂ O	Alcools
[40]	ROH	Ethers
[41]	RCOOH	Esters
[42]	RNH ₂	Amines

Ces télomères peuvent ensuite servir d'intermédiaires à la synthèse de produits naturels : celle de la pyréthrolone est décrite dans le schéma I-11.



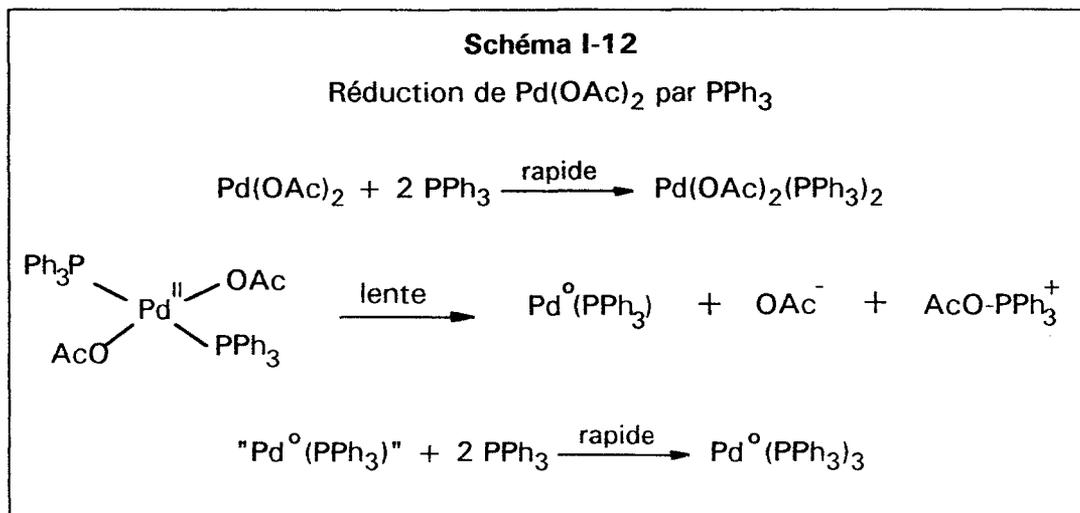
2 - Le système catalytique

Les systèmes catalytiques à base de métaux du groupe VIII (Fe, Co, Ni, Ir, Pt) sont actifs, mais ceux à base de palladium sont les plus efficaces.

L'espèce active est un palladium au degré d'oxydation zéro. Elle peut être obtenue à partir d'un complexe ayant un palladium zérovalent (Pd^0L_n) ou à partir d'un sel de palladium divalent associé à un réducteur et à une phosphine. Dans ce dernier cas, le Pd^{2+} est réduit in situ et stabilisé par le ligand. Il est également possible de ne pas employer de réducteur, son rôle étant alors tenu par la phosphine.

La réduction de l'acétate de palladium par la triphénylphosphine a été mise en évidence par des études RMN du ^{31}P et par voltamétrie cyclique [44]. La vitesse de

formation du palladium zéro-valent est indépendante de la quantité de PPh_3 , la réduction s'est accomplie par une réaction intramoléculaire dans le complexe $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$.



La transformation de AcO-PPh_3^+ en oxyde de triphénylphosphine, détectée dans le milieu réactionnel, reste à expliquer.

Par contre les complexes du type $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sont très stables dans les solvants THF et DMF et n'évoluent pas vers des palladiums zéro-valents [45].

Exemples de complexes de type $\text{Pd}^{\circ}\text{Ln}$:

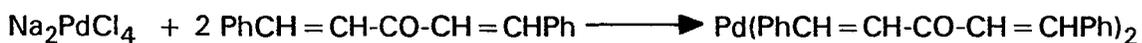
- Le palladium tetrakis(triphénylphosphine) $\text{Pd}^{\circ}(\text{PPh}_3)_4$ est préparé à partir d'un sel de palladium (le palladium dichlorobistriphénylphosphine) et d'un réducteur (l'hydrazine) [46].



A l'état solide, ce complexe s'oxyde lentement à l'air; en solution il se détruit plus rapidement et doit être manipulé sous atmosphère d'azote ou d'argon. Il se dissocie très facilement pour donner des espèces à 16 et 14 électrons qui sont très réactives.



- Le palladium bisdibenzylidèneacétone $\text{Pd}^{\circ}(\text{dba})_2$ est plus stable que $\text{Pd}^{\circ}(\text{PPh}_3)_4$. Il est synthétisé à partir du tetrachloropalladite de sodium Na_2PdCl_4 et du dibenzylidèneacétone [47].

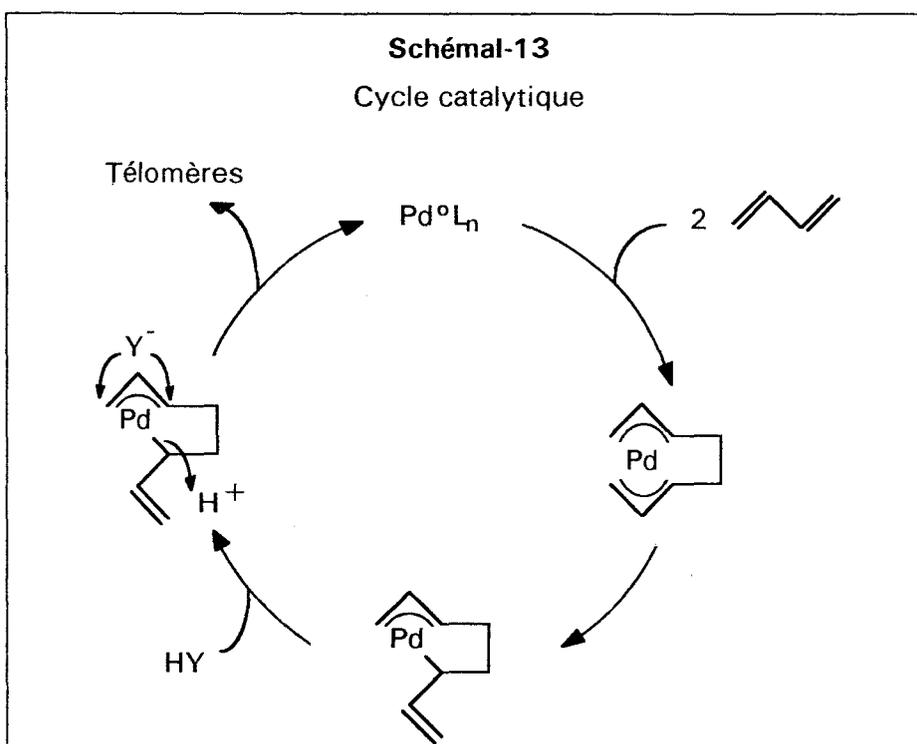


Cycle catalytique :

Lors de l'étude de l'oligomérisation du butadiène par des complexes à base de nickel, des intermédiaires bis π -allyl ont été isolés. Par analogie, Wilke et Hagihara appliquèrent ces résultats au palladium [48,49].



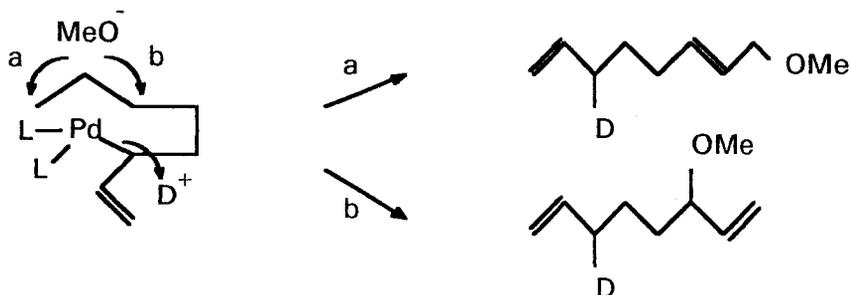
Nous avons donc le cycle catalytique suivant :



Le passage par l'intermédiaire est confirmé par les produits d'une télomérisation avec du méthanol deutérié [50] :

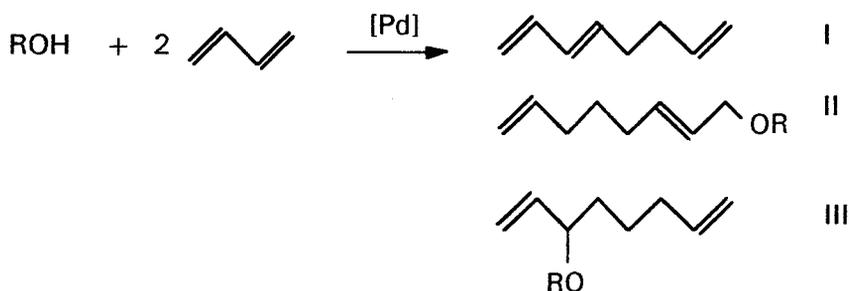
Schéma I-14

Téломérisation entre le butadiène et le méthanol deutérié



3 - La télo-oligomérisation avec les alcools

En 1967, Takahashi et coll. réalisèrent la dimérisation du butadiène dans des solvants alcooliques (méthanol, éthanol et isopropanol) au lieu des solvants habituels (benzène, acétone et tétrahydrofurane). Ils synthétisèrent en plus des octatriènes-1,3,7, des octadiényl-éthers [40]. Même à plus basse température les alcools ont accéléré le processus catalytique. Par exemple, à 70°C avec le palladium anhydride maléique bis(triphénylphosphine) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{AM})$), le rendement en éthers fut de 90% en seulement une heure de réaction.



Toute une gamme d'alcools a été testée en télo-oligomérisation avec le butadiène :

Tableau I-4
Télomérisation butadiène / alcool

	Alcools (ROH/  /Pd)	Système catalytique	Température (°C)	Durée (h)	^b Rendement	^b Rendement	^b Rendement
					I (%)	II (%)	III (%)
[42]	méthanol (4975/2400/1)	Pd(PPh ₃) ₂ (AM)	70	1	3	85	5
		Pd(PPh ₃) ₄	70	1	1	90	8
[42]	éthanol (4975/2400/1)	Pd(PPh ₃) ₂ (AM)	110-115	1	50	33	
[42]	isopropanol (4975/2400/1)	Pd(PPh ₃) ₂ (AM)	100	4	75	Traces	
[51]	alcool benzylique (1300/1570/1)	Pd(OAc) ₂ PPh ₃	75	4	^a 24	52	
[52]	phénol (715/3035/1)	PdCl ₂ PhONa	100			90	5
[51]	t-butanol (1800/1850/1)	Pd(OAc) ₂ PPh ₃	110	7	^a 93		

^aRendement total en dimères : octatriènes et vinylcyclohexène.

^bLes rendements sont calculés par rapport au butadiène.

La synthèse des télomères s'est effectuée très facilement pour le méthanol et le phénol. A l'inverse l'addition nucléophile de l'isopropanol et du t-butanol sur l'intermédiaire octadiénylpalladium fut quasiment inexistante.

Takahashi a étudié l'influence de la nature de l'alcool sur les proportions télomères / dimères.

Tableau I-5

Variation du rapport télomères/dimères selon la nature de l'alcool

Alcool	 /Pd	Durée (h)	ROH/ 	Tel. / Dim.
CH ₃ OH	2400	1	2	30
C ₂ H ₅ OH	2400	1	2	0,66
	2400	6	2	0,71
	1200	3	7	2,7
i-C ₃ H ₇ OH	2400	4	2	0

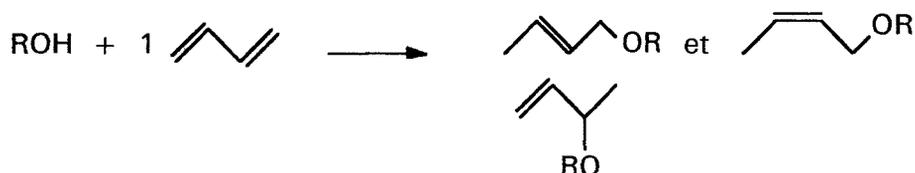
Un excès d'alcool favorise la télomérisation par rapport à la dimérisation, comme nous avons pu le constater avec l'éthanol. Par contre le rapport télomères/dimères est indépendant de la durée de réaction.

La synthèse de télomères est tributaire de deux paramètres : l'encombrement stérique et l'acidité de l'alcool. Le phénol qui est plus acide que l'alcool benzylique est très réactif vis à vis du butadiène malgré son encombrement stérique.

Les télomères formés par l'association d'un alcool à deux unités butadiéniques sont les plus fréquemment rencontrés, mais il existe deux autres groupes de réaction de télomérisation :

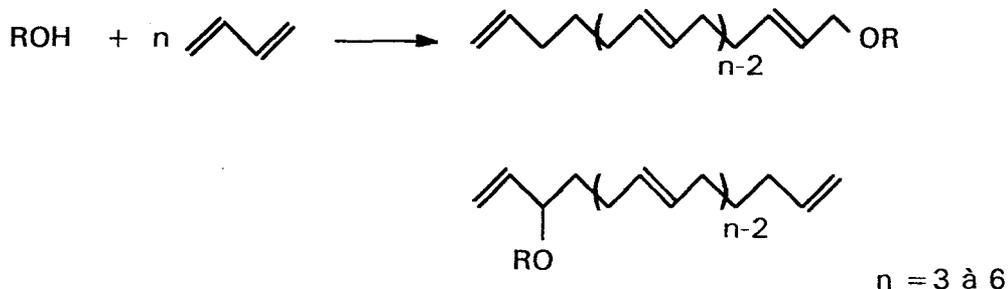
- la télomérisation dégénérée.
- la télomérisation à plus de deux unités butadiéniques.

La télomérisation dégénérée est obtenue lorsque un seul butadiène réagit avec l'alcool :



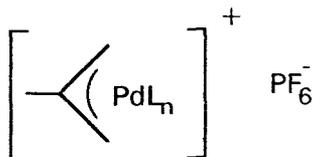
Cette réaction intervient généralement en même temps que la télomérisation classique, mais elle ne représente qu'une faible partie des produits.

Des complexes π -allyliques du palladium ont permis de synthétiser des télomères à plus de deux unités butadiéniques :



D. Medema et coll. ont obtenu la formation d'octadiényl méthyl éther, de dodécatriényl méthyl éther, d'hexadécatétraényl méthyl éther et d'éthers méthyliques plus lourds par réaction du butadiène et du méthanol en présence d'acétate de π -allyl palladium [53].

Ces produits ont également été synthétisés à l'aide de complexes π -allyliques cationiques de type suivant [54]:



L est un ligand parmi : PPh_3 , dba, hmpa, Pn-Bu_3 , COD

(dba = dibenzylidèneacétone, hmpa = hexaméthylphosphotriamide, COD = cyclooctadiène)

Ce type de complexe a été préparé par addition d'un sel allyloxyphosphonium sur un complexe zérovalent du palladium. Par exemple, le tris(dibenzylidène acétone) dipalladium réagi sous atmosphère d'argon sur l'hexafluorophosphate de méthyl-2-allyloxytris(diméthylamino) phosphonium $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})\text{P}(\text{NMe}_2)_3]^+ \text{PF}_6^-$ dans du toluène. Ce complexe a été testé avec différents alcools pour un rapport butadiène/alcool égal à 4 (tableau I-6).

Tableau I-6

Télomérisation avec des complexes π -allyliques cationiques

Alcool	Conversion du butadiène (%)	Dimères (%)	Sélectivité en (%)				
			C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀	C ₂₄
CH ₃ OH	94	5	20	1	34	2	9
C ₂ H ₅ OH	94	5	12	2	22	2	9
iPrOH	79	5	22		18		5
tBuOH	38	4	17				
C ₃ H ₅ OH	45	0	10				
PhOH	97	3	22	12	11		

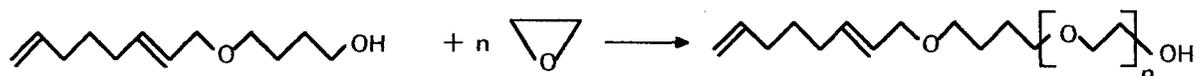
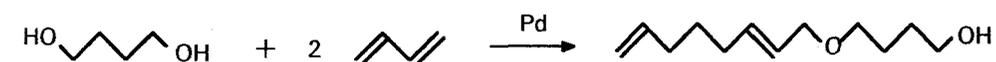
Température : 80°C; durée : 20 h; $\text{C}_4\text{H}_6/\text{Pd} = 1200$

Nous pouvons remarquer que la réactivité des alcools correspond à celle constatée avec des catalyseurs plus classiques : Me ~Et > i-Pr >> t-Bu.

4 - Conclusion

L'intérêt des réactions de télomérisation avec le butadiène est la formation en une seule étape de composés à chaîne linéaire insaturée. La queue hydrophobe d'un agent tensio-actif peut être synthétisée par cette catalyse à partir d'un réactif très accessible.

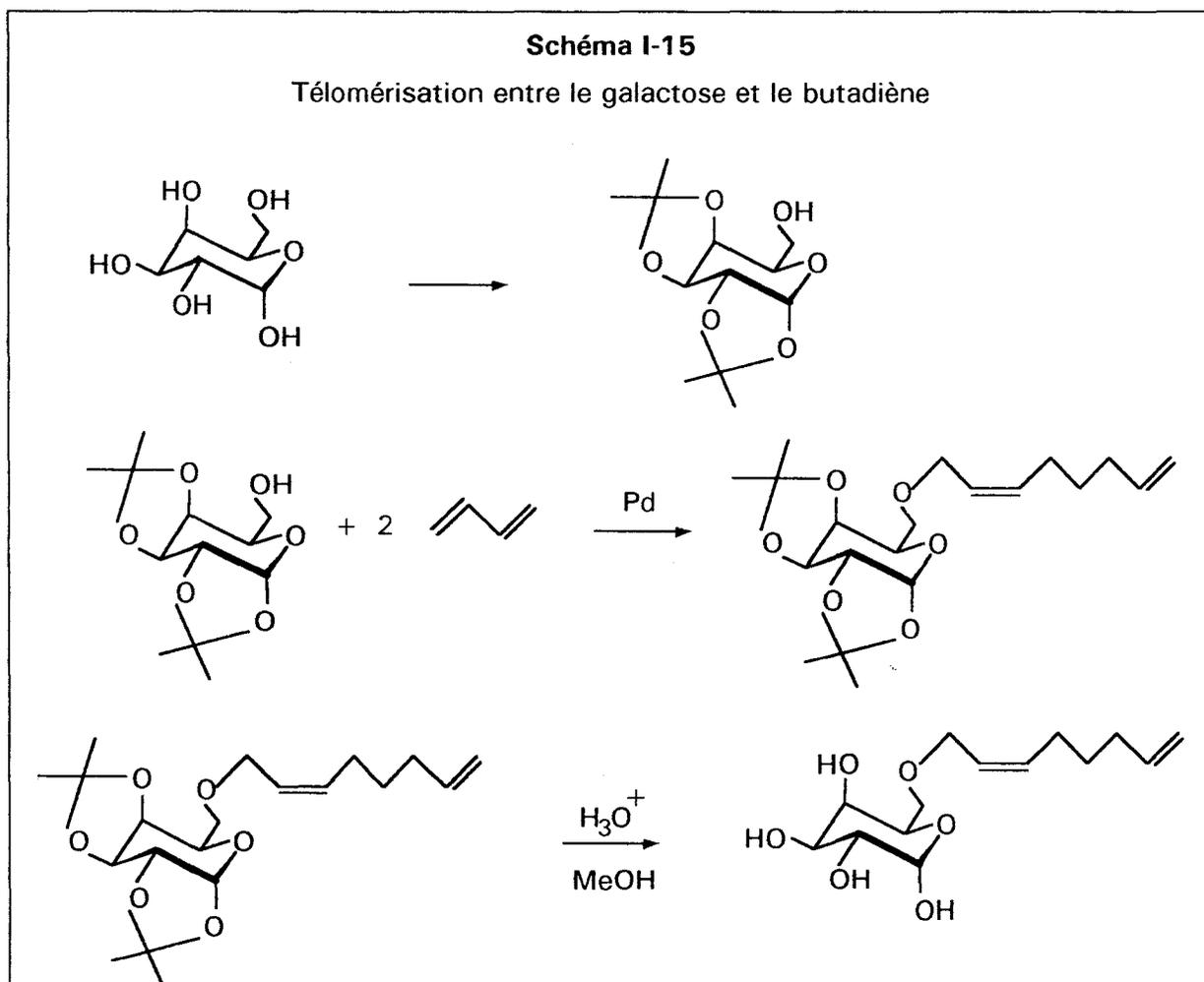
Ainsi un brevet déposé par I.C.I. [55] revendique la synthèse de surfactants par télomérisation de diène avec un diol. La tête polaire est créée et fixée à la fonction alcool restante par condensation avec l'oxyde d'éthylène.



D - LA TELOMERISATION DU BUTADIENE AVEC DES SUCRES

1 - Procédé en 3 étapes

Zakharin [56], en 1986, synthétisa un octadiényl éther de galactose à partir d'un procédé en 3 étapes. Le galactopyranose, monosaccharide réducteur épimère du glucose, possède 5 fonctions alcools dont une primaire. En bloquant 4 fonctions alcools par des groupements isopropyldéniques, seul l'hydroxyle primaire, qui est considéré comme le plus réactif pour cette réaction de catalyse, est laissé accessible.



Conditions expérimentales de l'étape 2 :

- proportions stoechiométriques entre les réactifs
- rapport galactose / palladium = 250
- système catalytique : $\text{Pd}(\text{acac})_2$, PPh_3 , AlEt_3
- température : 80°C
- solvant : toluène

Après une durée de 10 heures, le rendement de la téломérisation est de 73,6% (par rapport au dérivé diisopropyldénique).

Une analyse en RMN ^{13}C et ^1H a montré que seul l'isomère cis a été formé contrairement aux résultats habituels. La bibliographie témoigne de la prépondérance des

composés trans. Par exemple, la télomérisation du phénol [52] conduit à un mélange de 91% de 1-phénoxyoctadiène-2,7 trans, 4% de 1-phénoxyoctadiène-2,7 cis et 5% de 3-phénoxyoctadiène-1,7. Ce phénomène, ainsi que l'absence du dérivé branché 1,7-octadiényl, a été attribué à l'encombrement stérique du diisopropylidène galactose.

Les groupements protecteurs isopropylidéniques rendent possible l'emploi de solvants et de systèmes catalytiques couramment utilisés pour l'oligomérisation du butadiène. De plus, ils limitent la réaction à une monosubstitution, ce qui confère au produit une structure de composé tensio-actif.

Néanmoins, les étapes de protection-déprotection sont onéreuses et le développement industriel d'un tel procédé n'est pas économiquement envisageable.

2 - Procédé en une étape

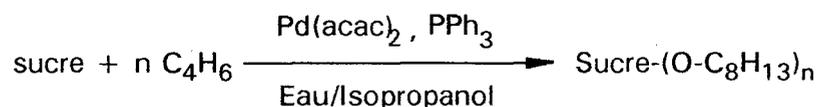
En 1990, la société HENKEL déposa une demande de brevet international [57] revendiquant la télomérisation des diènes conjugués avec une très grande variété de produits : des polyols, des mono et disaccharides, des alkylglycosides, etc...

La réaction de catalyse a été accomplie sur des sucres non protégés. Par conséquent il a été nécessaire de rechercher le solvant le plus approprié pour ces composés hydrophiles. L'étude a porté sur le substrat glycérol et a montré que l'isopropanol était le plus efficace.

Nous avons retenu uniquement les exemples du saccharose (1), du glucose (2), du méthylglucoside (3) et du butylglucoside (4) parmi le large éventail de composés testés par Henkel.

L'isopropanol a donc été choisi pour solubiliser ces 4 sucres, et sauf pour le butylglucoside, un ajout d'eau a été nécessaire.

Le système catalytique est constitué par l'association d'un sel de palladium divalent, l'acétylacétonate de palladium ($\text{Pd}(\text{acac})_2$), avec deux équivalents de triphénylphosphine.



Les résultats des tests catalytiques sont présentés dans le tableau I-7.

Tableau I-7

Résultats obtenus lors de la télomérisation entre le butadiène et des sucres

Sucre	 /Pd (molaire)	Sucre/Pd (molaire)	T (°C)	Durée (h)	Conversion sucre (%)	Conversion diène (%)	Degré moyen N
(1)	10 000	600	65	10	>95	>85	5,5
(2)	9 000	1 000	65	10	>95	>85	2,5
(3)	10 430	1 220	70	10	>95	>85	2,2
(4)	9 300	1 120	70	12	100	>95	2,1

Le degré moyen N est le nombre moyen de substitutions subies par le sucre; il a été déterminé par RMN ^1H . Les télomères des monosaccharides, après transformation en dérivés triméthylsilylés, ont été séparés par chromatographie en phase gaz. Les sélectivités des différents éthers ont été calculées selon les surfaces des pics de GC et sont regroupées dans le tableau I-8.

Tableau I-8

Répartition des éthers de glucose obtenus par télomérisation

Sucre	Monoéthers (%)	Diéthers (%)	Triéthers (%)	Tétraéthers (%)
(2)	6	42	52	trace
(3)	7	52	39	2
(4)	17	61	18	<2

Les éventuels pentaéthers du glucose n'ont pas pu être détectés.

Malgré la faible quantité de catalyseur, la réaction de télomérisation est performante. L'activité est caractérisée par la vitesse de cycle du catalyseur. Celle-ci est définie comme étant le nombre de liaisons éthers créées par mole de catalyseur et par

heure. Elle est égale à 330 h^{-1} pour le saccharose. Les auteurs du brevet estiment donc que la récupération du palladium est inutile.

Néanmoins une partie du butadiène a été perdue par dimérisation ou a réagi avec les solvants pour donner des isopropyloctadiényléthers et des octadiénols. Ces sous-produits n'ont pas été quantifiés.

En 1992, dans une deuxième demande de brevet [58], Henkel a présenté des résultats de tests catalytiques accomplis dans des conditions proches des précédentes : le degré moyen de substitution N a été légèrement modifié (4 pour le saccharose et 2 pour le glucose).

Les télomères de saccharose ont été séparés par HPLC selon leur degré de substitution. Le tableau I-9 regroupe les pourcentages de chaque monoéther calculés en fonction de l'aire des pics.

Tableau I-9

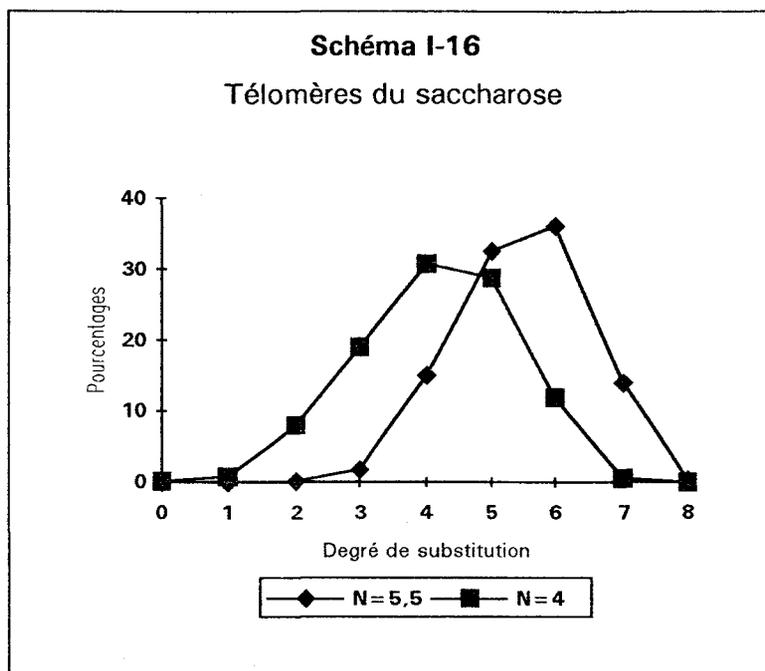
Répartition des éthers de saccharose obtenus par télomérisation

N	Sac (%)	Mono (%)	Di (%)	Tri (%)	Tétra (%)	Penta (%)	Hexa (%)	Hepta (%)	Octa (%)
a) 5,5	0,01	0	0,16	1,82	15,09	32,53	36,05	13,99	0,34
b) 4	0,22	0,83	8,06	19,04	30,75	28,71	11,88	0,51	0

a) résultats du premier brevet

b) Sac/Pd = 1200; $\text{C}_4\text{H}_6/\text{Sac} = 5,4$; durée : 5 h.

Ces résultats sont schématisés sur deux courbes qui ont une structure de courbes de Gauss.



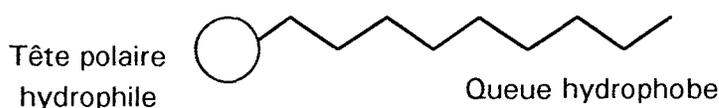
Entre les deux essais catalytiques plusieurs paramètres ont été changés. Mais les modifications ont été réalisées dans un même but : la diminution de la quantité de palladium, de butadiène et une durée de réaction plus courte réduisent les coûts de la catalyse. L'activité du système de ce deuxième test est meilleure : 480 h^{-1} .

Le mélange des télomères a ensuite été hydrogéné sur nickel de Raney dans le but d'accéder aux octyléthers de sucres.

E - OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE

Au cours de nos travaux, nous avons entrepris la synthèse de surfactants non ioniques devant participer à la formulation de détergents. Notre but était d'obtenir des éthers de sucres par un procédé simple et économique permettant un développement industriel.

Pour posséder les propriétés tensio-actives, les éthers doivent avoir une structure en deux parties :



Il est peu probable que les polysubstitutions du saccharose par des chaînes grasses aient lieu du même côté de la molécule. Il est donc nécessaire de synthétiser essentiellement des monoéthers.

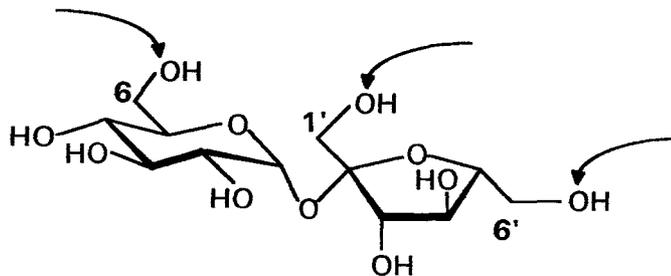
En ce qui concerne la biodégradabilité, le motif sucre est un atout. Il est préférable de lui accrocher des chaînes alkyles linéaires.

Le prix de revient des sucro-surfactants doit être faible pour être compétitifs par rapport aux surfactants dérivés du pétrole. Par conséquent, la monosubstitution ne peut pas être obtenue grâce à des étapes supplémentaires de protection et déprotection du substrat. De plus la longue chaîne alkyle ne doit pas provenir de produits onéreux.

La réaction de télomérisation a l'avantage de répondre aux exigences précédentes. Les éthers sont obtenus à partir de produits économiques : butadiène et saccharose (ou glucose et fructose). Nos recherches ont consisté à adapter cette réaction de catalyse aux sucres. Elles ont débuté avant la publication de la demande de brevet déposée par la société Henkel.

Chapitre II

La télomérisation en milieu organique



Par contre le glucose et le fructose peuvent subir une monosubstitution régiosélective sur leur fonction hydroxyle anomérique, puisque celle-ci est plus réactive que leur fonction alcool primaire.



Dans le cas d'une polysubstitution l'encombrement stérique dû à la première chaîne alkyle peut bouleverser l'ordre de réactivité des autres groupements hydroxyles.

Par conséquent la réaction entre le butadiène et les sucres non protégés va produire une grande quantité de produits. Par exemple le nombre de possibilités d'éthers de saccharose ayant uniquement des chaînes alkyles de 8 carbones est 8^4-1 soit 4095 : chaque fonction hydroxyle peut être liée à une des trois chaînes possibles ou être libre.

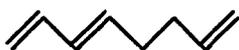
L'étude des divers télomères nécessitait donc un classement par type de composés. Pour chaque molécule nous avons tenté de déterminer les caractéristiques suivantes :

- le degré (n) de substitution de l'ose, c'est à dire le nombre de groupements hydroxyles transformés en éthers.
- la longueur de la chaîne alkyle de chaque fonction éther.
- la nature de cette chaîne : linéaire ou ramifiée, et dans le cas linéaire, l'isomérisie cis ou trans.

2 - Les sous produits

La dimérisation du butadiène est une réaction associée à la télomérisation. La bibliographie a montré que les dimères linéaires étaient obtenus sélectivement. Nous avons cependant essayé de rechercher les autres éventuels dimères présents dans le brut réactionnel.

Dimères linéaires : composés cis et trans



1,3,7- Octatriène
(OT-1,3,7)



1,3,6-Octatriène
(OT-1,3,6)



2,4,6-Octatriène
(OT-2,4,6)

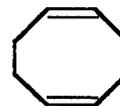
Dimères cycliques :



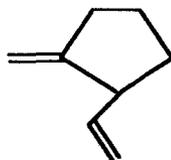
1,4-vinylcyclohexène
(VCH)



1,2-divinylcyclobutane
(DVCB)



cyclooctadiène
(COD)



1,2-méthylène vinylcyclopentane
(MVCP)

B - DEMARCHE ANALYTIQUE

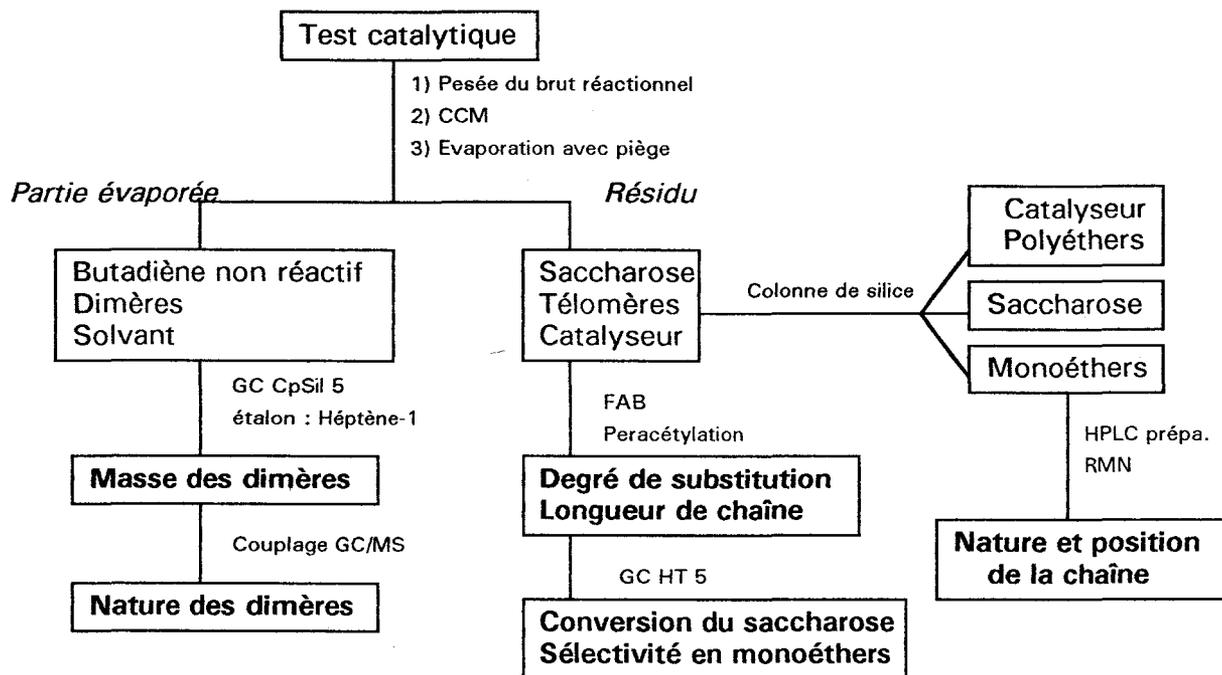
1 - Analyse des tests catalytiques

Au cours de nos travaux de recherche, nous avons mis au point un schéma général pour l'analyse des tests catalytiques.

Nous devons cependant signaler que certains tests catalytiques parmi les plus anciens n'ont pas pu être étudiés selon ce schéma. Effectivement la colonne capillaire HT5 nécessaire à la chromatographie en phase gaz n'a été acquise qu'à la fin de ces travaux. Les premiers tests ont été analysés par chromatographie sur colonne de silice et les résultats fournis sont approximatifs (+/- 5%).

Schéma II-1

Démarche suivie lors de l'analyse des tests avec le saccharose



Parmi ces différentes méthodes nous allons expliciter l'étude des télomères.

2 - Caractéristiques des télomères

2.1 - Degré de substitution

Nous avons indiqué dans le paragraphe A.1. que la première caractéristique des mélanges réactionnels était le degré de substitution des télomères. La spectrométrie de masse nous a permis de détecter ces polyéthers.

Les télomères sont des dérivés polyhydroxylés qui sont des substances non volatiles; de plus, ils peuvent atteindre une masse molaire élevée.

Tableau II-1
Masse molaire des télomères

Degré de substitution	Longueur de la chaîne alkyle	Masse molaire des éthers de saccharose	Masse molaire des éthers de glucose/fructose
1	C ₄	396	234
	C ₈	450	288
	C ₁₂	504	342
	C ₁₆	558	396
	C ₂₀	612	450
	C ₂₄	666	504
2	C ₄ + C ₈	504	342
	C ₈ + C ₈	558	396
	C ₈ + C ₁₆	666	504
	etc...		
3	C ₈	666	504
4	C ₈	774	612
5	C ₈	882	720
6	C ₈	990	
7	C ₈	1098	
8	C ₈	1206	

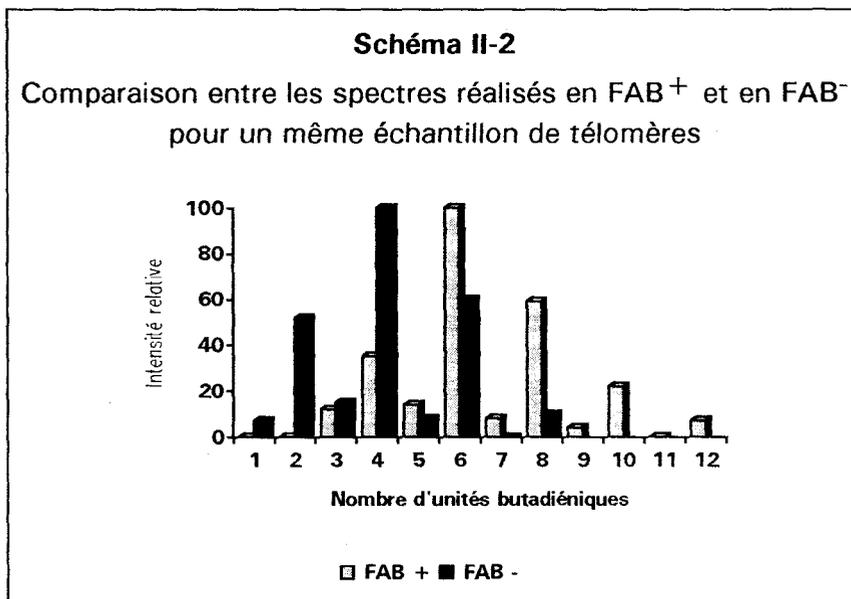
Un seul exemple est donné pour les polyéthers de degré de substitution n supérieur à 3 : il correspond à un télomère possédant uniquement des chaînes alkyles de 8 carbones. Il est évident qu'il existe trop de possibilités de produits pour les citées toutes dans ce tableau.

Pour l'analyse directe de ces composés, nous ne pouvions pas avoir recours aux méthodes traditionnelles d'ionisation de spectrométrie de masse (impact électronique et ionisation chimique). Nous avons alors employé une technique d'ionisation par jet d'atomes neutres : FAB (Fast atom Bombardment). Cette technique permet d'observer les spectres caractéristiques de molécules non volatiles en présentant des ions $(m+H)^+$ en mode positif, des ions $(M-H)^-$ en mode négatif et des ions fragmentaires dans les deux cas.

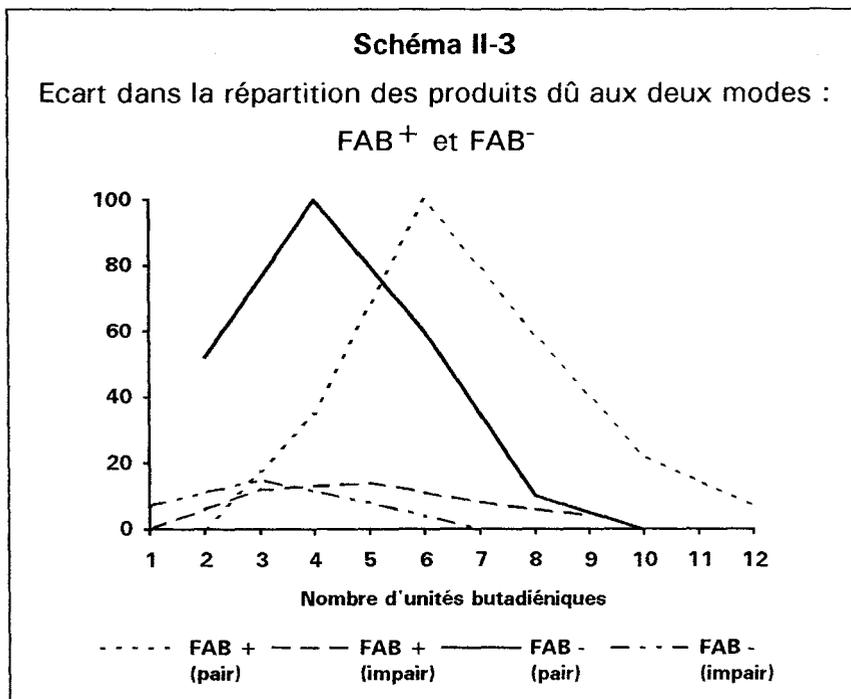
Les échantillons ont été dissous dans du glycérol ou du thioglycérol. Ces matrices assurent le transport mécanique des molécules vers le site d'ionisation et génèrent des ions primaires qui vont ioniser les composés. Il est possible qu'un éther du mélange ne soit pas détecté par cette méthode. Ce phénomène se rencontre, par exemple, quand

l'éther est moins soluble dans la matrice que le reste des télomères. De même les proportions relatives observées en FAB ne correspondent pas toujours à la composition réelle de l'échantillon.

Nous avons analysé un test catalytique en mode positif (matrice : thioglycérol et acétate de sodium) et en mode négatif (matrice : glycérol). Les hauteurs des pics des différents des télomères sont représentées dans le schéma II-2.



Nous avons constaté qu'il y avait un décalage entre les deux spectres. La distribution des éthers est composée de deux courbes semblables à des courbes de Gauss : une pour les nombres d'unités butadiéniques (notés p) pairs et une pour les impairs.



Le mode positif facilite la détection des dérivés les plus substitués. Lorsqu'on calcule la moyenne des valeurs de p pour chaque mode FAB, l'écart est important : $p_{\text{moyen}} = 6,4$ en positif contre $4,2$ en négatif.

Néanmoins, cette technique a rendu possible la détection et donc a prouvé l'existence des différents télomères.

Le tableau II-1 montre qu'une masse molaire peut correspondre à plusieurs produits : 558 est la masse molaire d'un monoéther de saccharose C_{16} et d'un diéther C_8 .

Ainsi l'analyse en spectrométrie de masse du brut réactionnel ne permet pas de distinguer entre ces deux types de télomères. A chaque pic du spectre nous avons associé un composé caractérisé par le nombre de molécules de butadiène fixées p tel que :

$$M = M_s + p \times M_{\text{but}}$$

avec M_s : masse molaire du sucre et M_{but} : masse molaire du butadiène.

Les masses molaires détectées s'interprètent de cette manière :

$$558 \text{ est un sac} + 4 C_4H_6$$

$$774 \text{ est un sac} + 8 C_4H_6$$

Pour distinguer les éthers de même masse molaire, nous les avons transformés en dérivés peracétylés. Il se crée alors un écart de masse entre des éthers de degré de substitution différent. Par exemple le monoéther C_{16} subit l'acétylation sur ses 7 fonctions alcools restantes ($M + 7 \times 42$) alors que la masse du diéther C_8 est majorée de 6×42 . Si n est le degré de substitution du sucre, nous avons une augmentation de masse de $(8-n) \times 42$ pour le saccharose et $(5-n) \times 42$ pour les monosaccharides : la valeur de n est déterminée sans ambiguïté.

Nous avons indiqué que cette technique était utilisée pour la mise en évidence des télomères et non pour une étude quantitative. Avec des bruts réactionnels peracétylés contenant des polyéthers de degré inférieur ou égal à 4, une analyse en chromatographie phase gaz est réalisable grâce à une colonne capillaire "haute température" (HT 5). La phase stationnaire est un polymère siloxane-carborane qui permet de travailler à des températures très élevées : 10°C à 460°C . Les télomères sont séparés selon leur degré de substitution et leur masse est établie par un couplage GC/MS dans lequel l'analyse spectrométrique est accomplie par ionisation chimique.

2.2 - Longueur de la chaîne alkyle

Un spectre de masse FAB du brut réactionnel donne pour chaque éther une valeur M_1 qui correspond à : $M_s + p \times M_{but}$.

Après peracétylation, la masse est $M_2 = M_s + p \times M_{but} + (8-n) \times 42$ pour le saccharose et $M_2 = M_s + p \times M_{but} + (5-n) \times 42$ pour les monosaccharides.

C'est le rapport p/n qui indique la longueur de la chaîne.

Tableau II-2
Longueur de la chaîne selon les rapports p/n

n	p/n	Chaîne
1	1	C ₄
	2	C ₈
	4	C ₁₆
2	1	C ₄ + C ₄
	2	C ₄ + C ₁₂ ou C ₈ + C ₈
	3	C ₄ + C ₂₀ ou C ₈ + C ₁₆ ou C ₁₂ + C ₁₂

Nous remarquons qu'il n'y a pas d'ambiguïté pour les monoéthers. Par contre le nombre des possibilités pour les types de chaînes croit avec le degré de substitution.

Le but de notre étude est la synthèse de télomères de faible degré de substitution, c'est pourquoi nous n'avons pas approfondi l'identification des chaînes des polyéthers.

2.3 - Nature de la chaîne alkyle

La dernière caractéristique des télomères est la nature de leurs chaînes alkyles : linéaires ou ramifiées.

Cette étude n'a été effectuée que sur les monoéthers pour la même raison que précédemment. Les monoéthers isolés du brut réactionnel par une chromatographie sur colonne de silice doivent eux-mêmes être séparés par HPLC. Chaque monoéther est alors analysé en spectrométrie RMN ¹³C. La distinction est réalisée grâce au premier carbone de la chaîne qui du type : -CH₂- pour linéaire et -CH- pour ramifié.

L'étude de cette caractéristique sera plus détaillée lors de l'analyse des monoéthers. En pratique, en raison de sa trop longue durée, elle n'a pas été accomplie

pour tous les tests catalytiques. D'une manière générale l'analyse des échantillons a été menée par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gaz.

C - CHOIX DU SOLVANT ET DU SYSTEME CATALYTIQUE

1 - Choix du solvant organique

Les principaux solvants organiques du saccharose sont rassemblés dans le tableau II-3 :

Tableau II-3
Solubilités du saccharose

Solvant	Solubilité à 100°C (g / 100 g)	Eb (°C)
Diméthylsulfoxyde	58,7	189
Morpholine	45,1	129
Di-n-propylsulphoxyde	42	a) 80
N-Méthyl-2-pyrrolidone	33,5	202
Diméthylformamide	29,6	153
Propane-1,2-diol	11	187
Pyridine	6	115
Ethanol	1,1	78
Propanol	0,4	97

a) sous 2 mm de Hg

La plus grande solubilité du saccharose à haute température est obtenue avec le diméthylsulfoxyde. Toutefois ce solvant a une température d'ébullition élevée et est difficile à éliminer.

Les solvants alcooliques et en général ceux possédant un proton acide peuvent réagir avec le butadiène par télomérisation; et cette réaction concurrente compliquerait encore plus le brut réactionnel.

Nous avons choisi le diméthylformamide qui présente le meilleur compromis entre la solubilité et la température d'ébullition.

Tableau II-4

Solubilité du saccharose dans le DMF en fonction de la température.

Température	30°C	60°C	85°C	100°C
Solubilité du saccharose (g / 100 g)	14,1	16,9	23,6	29,6

L'étude bibliographique a montré que très souvent la télomérisation est réalisée sans solvant, c'est l'alcool qui solubilise le système catalytique. Les solvants habituels de la dimérisation sont le tétrahydrofurane, l'acétone, le benzène [42], l'acétonitrile, le chloroforme [52], etc...

Les substrats osidiques solides nécessitent un ajout de solvant : le DMF a l'avantage de solubiliser correctement le butadiène puisqu'il est employé pour extraire ce diène des coupes C4 [59]. Un essai avec un système catalytique composé de Pd(OAc)₂ et PPh₃ a conduit au mélange des isomères cis et trans de l'octatriène 1,3,7.

Ainsi le choix du DMF semble convenir à la fois aux sucres et au butadiène.

2 - Choix du système catalytique

Le système catalytique doit être pris parmi des complexes de palladium zéro ou parmi des sels de palladium.

Par souci de simplicité nous avons choisi des complexes commerciaux. Trois sels de palladium (Pd(acac)₂, PdCl₂, Pd(OAc)₂) associés à la triphénylphosphine PPh₃ ont été testés avec le substrat saccharose. L'analyse par chromatographie sur couche mince n'a pas révélé de différence entre ces trois complexes. Par la suite nous avons travaillé uniquement avec l'acétate de palladium.

Le tétrakistriphénylphosphine palladium Pd⁰(PPh₃)₄ s'est également révélé actif, mais il est plus onéreux.

La triphénylphosphine, tout comme le sel de palladium, a l'avantage d'être un solide non sensible à l'air : ceci facilitera notre expérimentation. Néanmoins la réduction in situ du palladium sera accomplie sous atmosphère inerte (azote).

D - TELOMERISATION DANS LE DMF

D.1. Essai préliminaire sur le saccharose

La concentration de saccharose dans le DMF est choisie de manière arbitraire (5 g de saccharose dans 50 ml de DMF) et est inférieure à la concentration d'une solution saturée à 20°C (~14 g pour 100 ml de DMF).

Pour un premier essai le saccharose a été totalement dissous dans le DMF à température ambiante et a ensuite été mis en contact avec le système catalytique et le butadiène. Nous avons opté pour une quantité d'acétate de palladium suffisamment importante pour faciliter la réaction :

Test 1 :

$$\text{Pd(OAc)}_2 = 66 \text{ mg (0,3 mmol)}$$

$$\text{PPh}_3 = 310 \text{ mg (1,2 mmol)}$$

$$\text{Saccharose} = 5 \text{ g (14,3 mmol)}$$

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

$$\text{Saccharose/Pd(OAc)}_2 = 50 \quad \text{et} \quad \text{PPh}_3/\text{Pd(OAc)}_2 = 4$$

A titre de comparaison nous rappelons que les proportions $\text{CH}_3\text{OH/Pd}$ étaient proches de 5000 dans les manipulations effectuées par Takahashi [42].

Nous souhaitons synthétiser des monoéthers de saccharose. Les proportions stoechiométriques nous conduiraient à employer deux équivalents de butadiène par saccharose. Cependant, pour favoriser la réaction et compenser les pertes liées à la dimérisation du butadiène, nous avons eu recours à un excès de ce diène :

$$\text{Butadiène} = 4,8 \text{ g (89 mmol)}$$

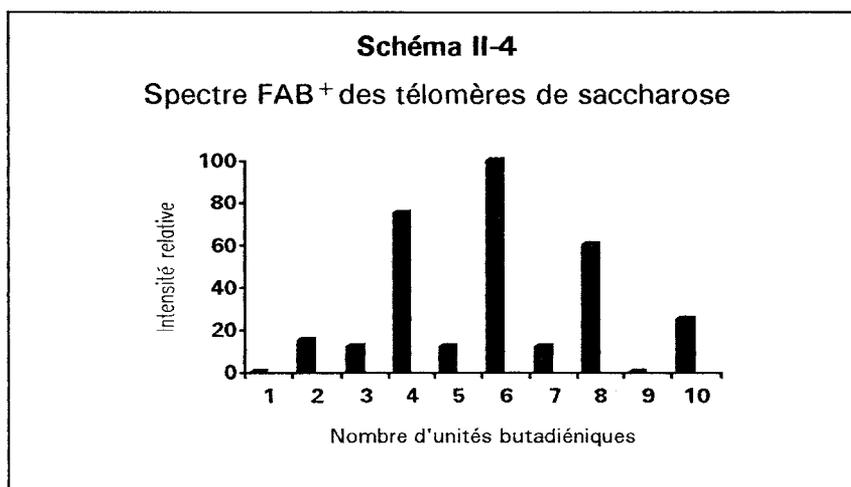
ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

$$\text{Butadiène}/\text{saccharose} = 6 \quad \text{et} \quad \text{Butadiène}/\text{Pd(OAc)}_2 = 300$$

Ce premier test catalytique a été réalisé dans un autoclave de 100 ml à la température de 80°C pendant 20 heures. Nous observons que la pression dans l'autoclave à 80°C est à 3 bars et est inférieure à la pression de vapeur saturante du butadiène à cette température (11 bars). Ce phénomène confirme la bonne solubilité du diène dans le DMF.

Une chromatographie sur couche mince du brut réactionnel montre que des produits ont été formés mais ils ne sont pas résolus avec notre système d'élution ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{H}_2\text{O}$: 40/30/20/10). Le saccharose n'ayant pas réagi est séparé des produits par une chromatographie sur colonne de silice, ce qui permet d'en déduire la conversion : environ 85%.

L'étude des produits, effectuée en spectrométrie de masse FAB a établi l'existence des télomères.



L'analyse de ce premier test n'a pas été plus approfondie. Nous pouvons toutefois en conclure que le système catalytique et le solvant sont correctement adaptés à la réaction entre le saccharose et le butadiène. Comme nous avons pu le prévoir la télomérisation ne se limite pas à une monosubstitution.

2 - Autres manipulations

Le test catalytique précédent a montré que le système présentait une bonne réactivité. Par conséquent nous avons diminué la quantité de palladium. La durée de la réaction a aussi été réduite dans le but de synthétiser des télomères de degré de substitution plus faible et une étude a été réalisée en fonction du temps. Nous n'avons pas pu effectuer des prélèvements car la pression dans l'autoclave est trop faible, nous avons donc réalisé des tests différents pour chaque durée (tableau II-5).

Tableau II-5

Télomérisation dans le DMF : effet du temps réactionnel

Test	Durée (h)	Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	Télomères : Sélectivités (%)	Dimères ^a (%)
2	2	48	27	^b mono C ₈ : 87 mono C ₁₆ : 3 di C ₈ : 10	9
3	4	81	57	^b mono C ₈ : 65 mono C ₁₆ : 8 di C ₈ : 27	21
4	20	85	90	^c mono : 45 di : 40 tri,tetra : 15	40

Pd(OAc)₂ = 22 mg (0,1 mmol), PPh₃ = 100 mg (0,38 mmol)

Saccharose = 5 g (14,6mmol), butadiène = 4,8 g (89 mmol)

Température : 80°C

^a Pourcentages calculés à partir de la quantité initiale de butadiène

^b Pourcentages déterminés par GC (HT5)

^c Pourcentages déterminés par séparation des produits sur colonne de silice.

Les isomères cis et trans de l'octatriène-1,3,7 sont les seuls sous produits. La quantité de butadiène perdue par dimérisation représente environ un tiers de sa consommation totale dans les tests 2 et 3, et près de la moitié pour une manipulation de 20 heures. Cette réaction concurrente n'est donc pas négligeable.

Le tableau II-6 ci après permet une comparaison entre ces résultats et ceux notés dans la littérature en télomérisation avec les alcools :

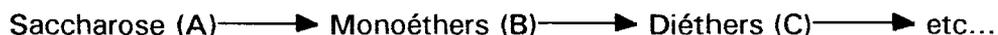
Tableau II-6

Comparaison entre les résultats obtenus avec le saccharose et ceux de la littérature

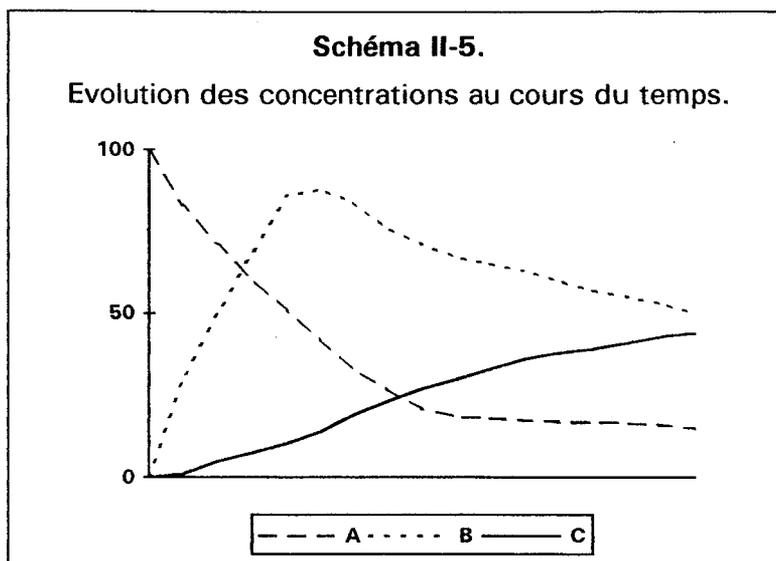
Alcool	Durée (h)	 /Alc	 /OH	Tel./Dim.
Saccharose	2	6	0,75	2
	4	6	0,75	1,7
	20	6	0,75	1,25
CH ₃ OH [42]	1	0,5	0,5	30
C ₂ H ₅ OH [42]	1	0,5	0,5	0,66
	6	0,5	0,5	0,71
	3	0,14	0,14	2,7
alcool benzylique [51]	4	1,22	1,22	2,17

Le comportement du saccharose est donc proche de ceux de l'éthanol et de l'alcool benzylique. L'encombrement stérique au sein du disaccharide n'est pas un handicap trop important. Néanmoins, il peut expliquer la variation au cours de la réaction du rapport télomères/dimères (phénomène non observé pour l'éthanol), en rendant la deuxième substitution plus difficile à réaliser.

La conversion du saccharose a faiblement augmenté entre le test d'une durée de 4 heures et celui de 20 heures. Au terme d'environ 4 heures de réaction, les monoéthers, majoritaires dans le milieu réactionnel, subissent une deuxième substitution. Le rendement en monoéthers passe par un maximum avant de décroître car nous sommes en présence de réactions successives compétitives :



L'évolution des concentrations au cours du temps est représentée dans le schéma II-5.



3 - Analyse des monoéthers de saccharose

Nous avons indiqué dans le schéma II-1, récapitulatif des méthodes d'analyses, que les monoéthers étaient isolés du saccharose, du catalyseur et des autres éthers par une chromatographie sur colonne.

La technique de chromatographie-flash, décrite par Still [60], a l'avantage d'être plus rapide que la méthode classique. Une pression appliquée en haut de la colonne permet d'augmenter la vitesse d'élution; la séparation peut être effectuée sur des composés ayant des différences de R_f supérieures à 0,15 pour une durée d'environ 15 minutes.

La récupération des monoéthers a été réalisée selon cette technique avec l'éluant mis au point pour la CCM : dichlorométhane/éthanol/eau.

Au cours de l'élution les polyéthers migrent en premiers et sont accompagnés par le catalyseur. Les monoéthers éluent après les polyéthers et sont détectés par CCM.

Les réactivités des fonctions alcools du saccharose sont voisines. La substitution peut donc avoir lieu sur n'importe lequel des 8 groupements hydroxyyles. De plus la longueur et la structure de la chaîne alkyle sont variables. Nous avons tenté d'isoler chaque constituant par HPLC pour l'identifier en spectroscopie RMN.

3.1 - Séparation par HPLC

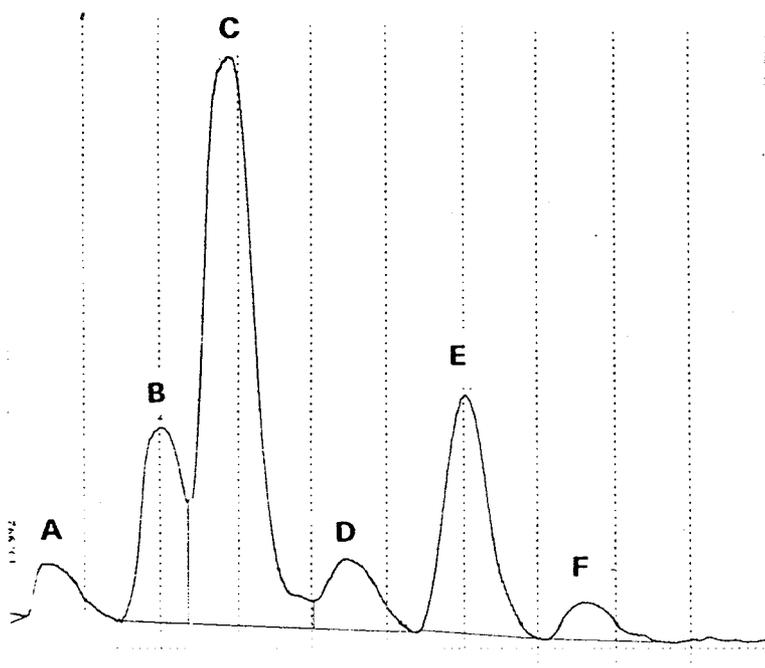
Nous avons travaillé avec des monoéthers issus du test 2. Les produits sont séparés sur une colonne préparative C18 en phase inverse. L'élution est réalisée en isocratique avec un mélange eau-acétonitrile : 80/20. Les produits sont détectés avec un réfractomètre.

Les composés éluent par polarité décroissante. L'échantillon obtenu par chromatographie-flash n'est pas totalement pur. Le saccharose qui le contamine migre en premier et les monoéthers apparaissent ensuite. L'éluant qui est très polaire ne permet pas d'extraire les diéthers et les monoéthers C_{16} éventuellement présents dans l'échantillon. Ils sont retenus sur la colonne qui est nettoyée après les récupérations par l'acétonitrile.

Pour l'échantillon du test 2, nous avons différencié 6 composés (notés A, B, C, D, E et F selon l'ordre de d'élution), comme l'indique le chromatogramme suivant :

Schéma II-6

Chromatogramme HPLC des monoéthers du test 2



Les proportions relatives des 6 produits sont calculées selon l'aire des pics. Nous avons considéré que tous les monoéthers possédaient le même indice de réfraction. Les pourcentages du tableau II-7 sont une moyenne des résultats de chaque injection.

Tableau II-7

Proportions relatives de chaque monoéther

Solvant	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)
DMF	6	14	51	7	19	3

Nous avons alors accumulé une quantité suffisante de chaque monoéther pour effectuer une étude en spectroscopie RMN.

3.2 - Spectroscopie RMN

Nous avons tenté d'identifier les 6 composés à l'aide des spectres ^{13}C , ^{13}C DEPT (Distorsionless Enhancement Polarization Transfer) et ^1H .

La technique ^{13}C DEPT dissocie les spectres en deux parties. Par exemple, les carbones du type $-\text{CH}_2-$ apparaissent sur la partie supérieure et ceux du type $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}-$ sur la partie inférieure. Les carbones quaternaires ne génèrent pas de pics.

La démarche de notre analyse est la suivante :

a) détection des monoéthers C4

Les trois éthers provenant de la télomérisation dégénérée possèdent un groupement $-\text{CH}_3$ sur la chaîne alkyle qui n'existe pas pour les autres longueurs de chaîne.

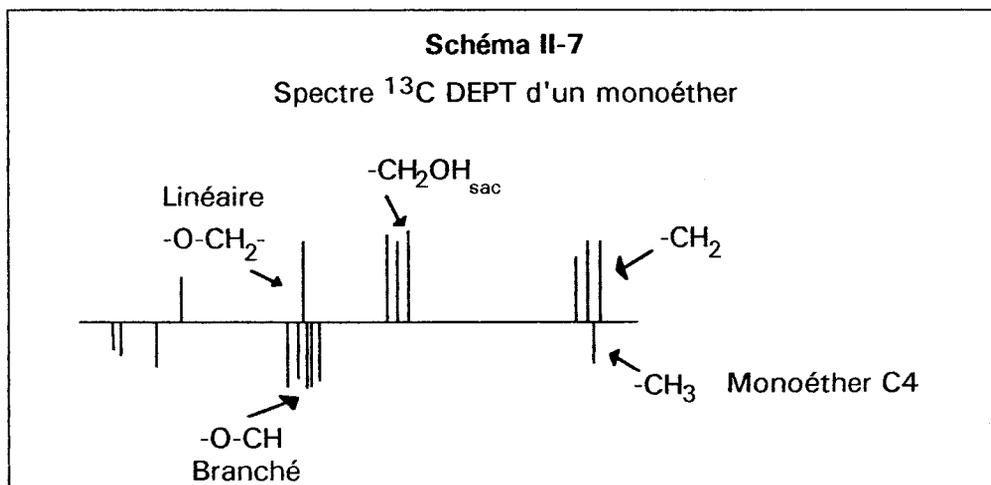


Le pic de ce groupement est facilement détectable en ^{13}C DEPT. Son absence permet de conclure que le composé est un octadiényléther.

b) chaîne branchée ou linéaire

Le saccharose peut être substitué en position 1 (linéaire) ou 3 (ramifié) par la chaîne alkyle. Le carbone de la chaîne lié au sucre par la liaison éther, est secondaire $\text{O}-\text{CH}_2-$ ou tertiaire $\text{O}-\text{CH}-$. Pour la même raison que précédemment, la nature de la chaîne sera déterminée par le spectre ^{13}C DEPT.

Nous avons résumé ces deux méthodes sur le schéma II-7 .

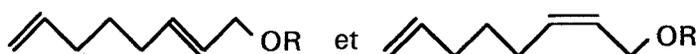


c) position de la chaîne

La position de la chaîne sur le saccharose est obtenue en comparant les déplacements chimiques des éthers par rapport aux valeurs du saccharose pur dans les spectres ^1H et ^{13}C .

3.3 - Structure du monoéther C

Le monoéther C, majoritaire, est le premier identifié. L'absence du pic du carbone $-\text{CH}_3$ sur le spectre ^{13}C DEPT indique que C est un octadiényléther. La chaîne alkyle est linéaire, ce qui correspond aux structures suivantes :

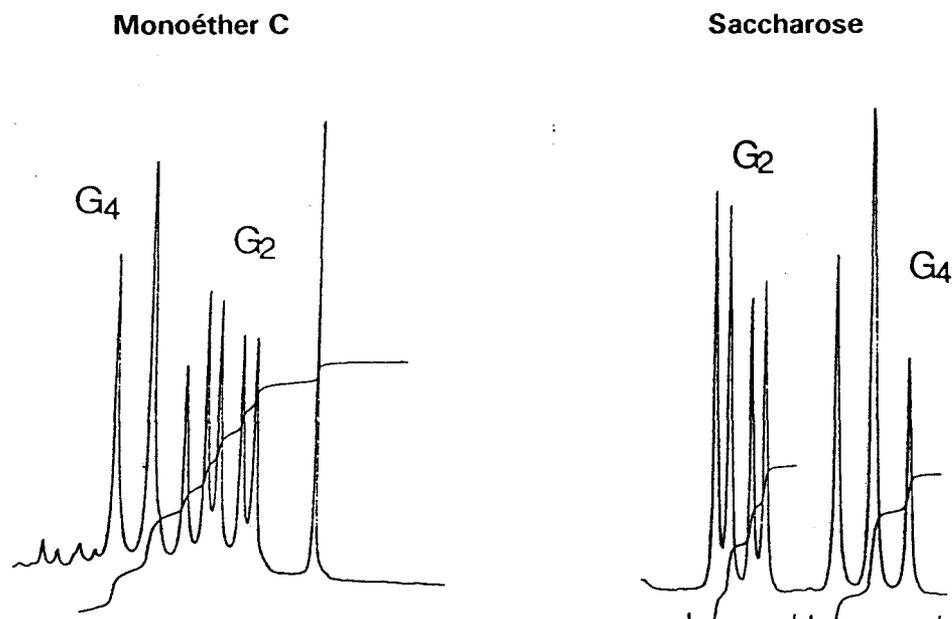


Le caractère cis ou trans de la double liaison n'a pas été étudié. Par la suite les produits seront représentés selon la configuration trans.

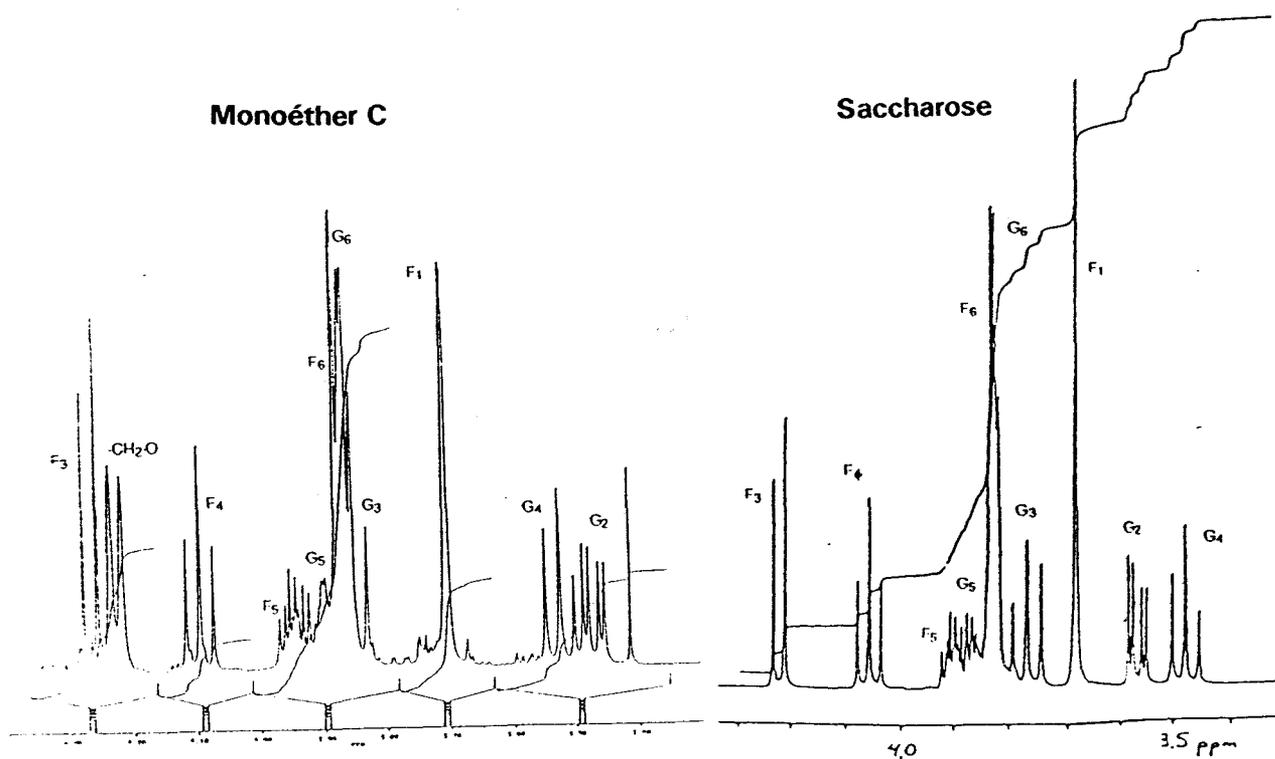
Les déplacements chimiques des carbones liés aux fonctions alcools primaires du saccharoses ne sont pas modifiés. Par conséquent la chaîne est greffée à un hydroxyle secondaire. La position ne peut pas être déterminée uniquement par les spectres ^{13}C car la présence de la chaîne influe sur la plupart des carbones du sucre.

Le spectre ^1H montre que l'hydrogène lié au carbone 2 de la partie glucose, noté G_2 , est plus blindé que dans le spectre du saccharose. Les signaux des protons G_2 et G_4 sont inversés. Ce phénomène est dû à la transformation de l'alcool G_2 en éther.

Extrait des spectres ^1H du saccharose et du monoéther C (δ : 3,4 à 3,6 ppm)

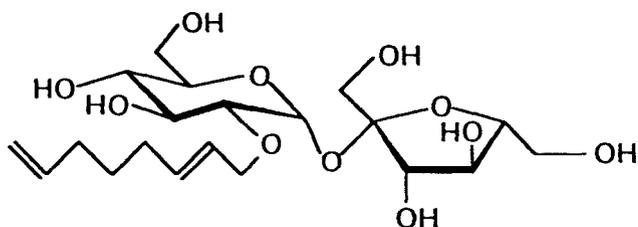


Les autres signaux ne sont modifiés comme le montre ces deux extraits (δ compris entre 3,4 et 4,3 ppm) de spectres qui représentent tous les protons du motif saccharose sauf le proton G_1 ($\delta G_1 = 5,6$ pour le monoéther C et le saccharose). Les spectres ^{13}C et ^1H complets sont présentés en annexe.



Nous en déduisons que le composé C est un monoéther substitué en G₂.

Structure du composé C

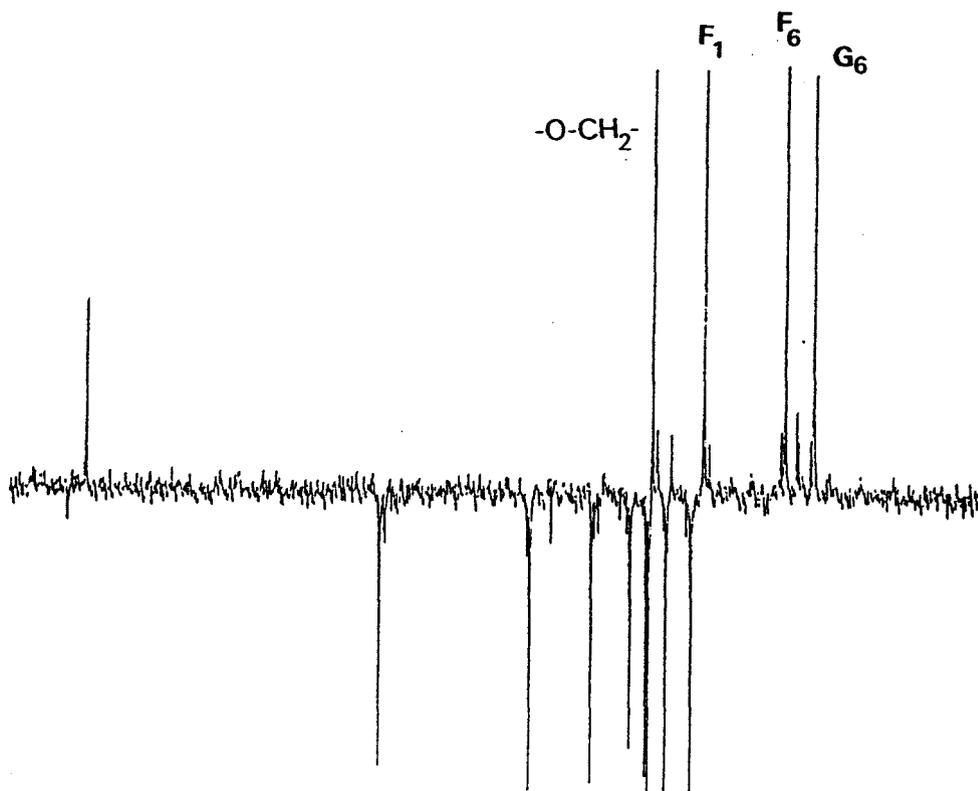


3.4 - Structure du monoéther E

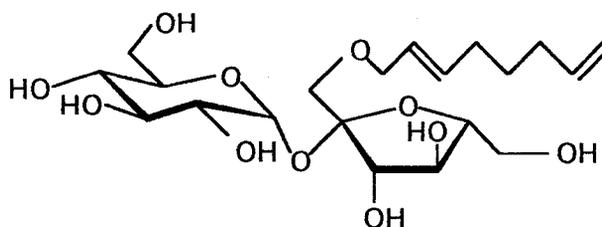
Le monoéther E est un octadiénylether linéaire. Le déblindage (environ 10 ppm) d'un carbone lié à une fonction alcool primaire indique qu'il est voisin d'une liaison éther. La position de ce carbone se trouve sur la partie fructose : F₁.

Spectre RMN ¹³C (dept) du monoéther E

(Extrait : 50 à 110 ppm)



Structure du composé E



3.5 - Structure des autres monoéthers

Les 4 autres monoéthers n'ont pas été entièrement identifiés. Seuls, les deux éthers A et B, qui éluent en premier, ont des chaînes ramifiées.

Les spectres du composé A ne correspondent pas à une unique molécule : la position de la chaîne ne peut pas être déterminée.

Les monoéthers B, D et F n'ont pas donné de meilleurs résultats. Les échantillons n'étaient pas assez purs pour conclure.

Ces résultats peuvent être confirmés et améliorés par une deuxième méthode. Les monoéthers sont transformés en dérivés qui possèdent des spectres de masse caractéristiques.

3.6 - Analyse par dérivatisation

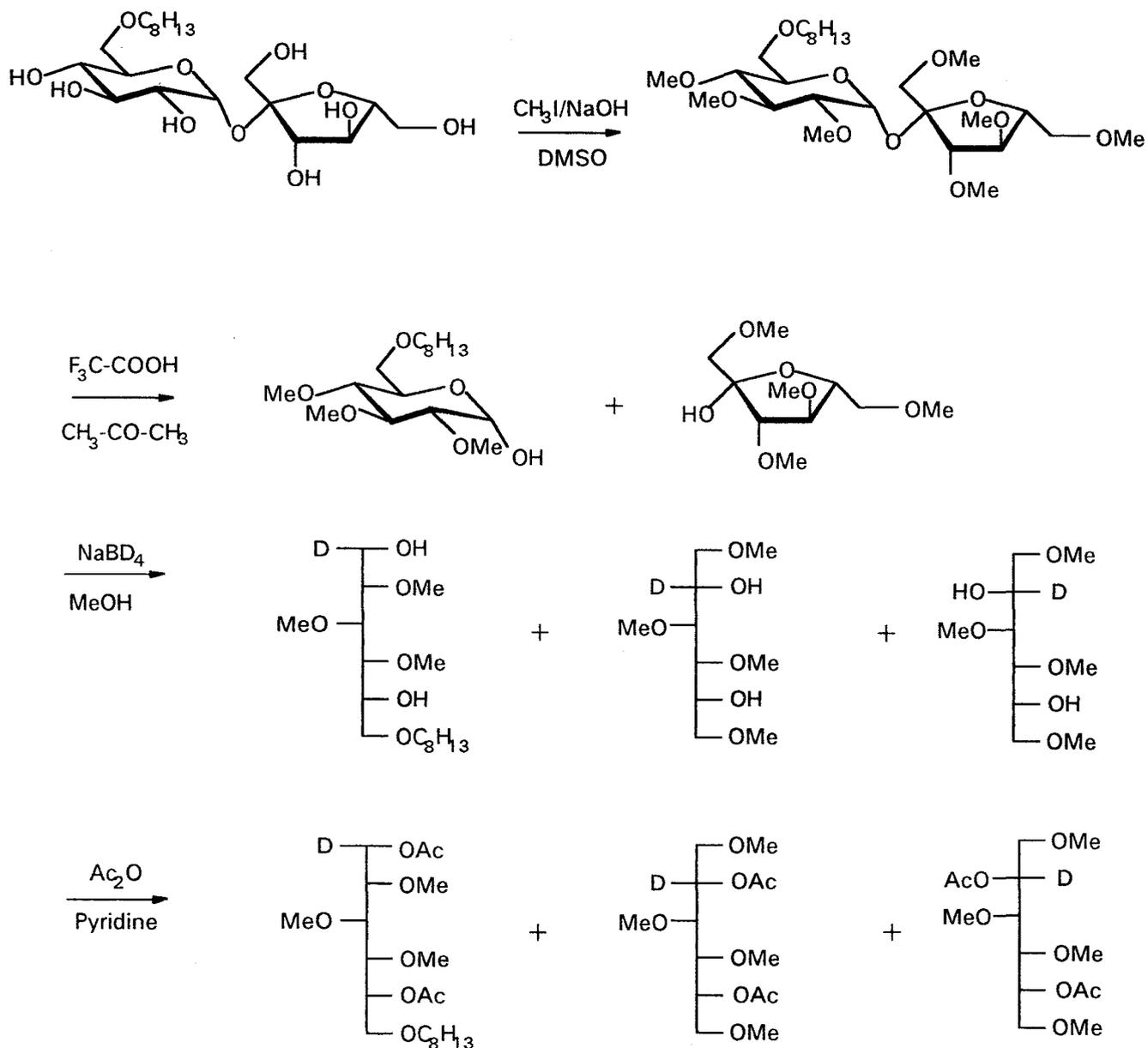
La technique que nous allons décrire dans ce paragraphe a été suggérée par le professeur B. Fournet. Nous tenons à le remercier ainsi que toute son équipe pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

La méthylation est une réaction fréquemment employée pour l'analyse des structures des polysaccharides [61]. Tous les groupements hydroxyles du sucre étudié sont méthylés, les liaisons entre les monosaccharides sont rompues par hydrolyse. L'étude de la position de la fonction hydroxyle libre détermine l'endroit de la liaison glycosidique.

La méthode transposée à nos produits est détaillée dans le schéma II-8. La chaîne alkyle est positionnée arbitrairement en G₆.

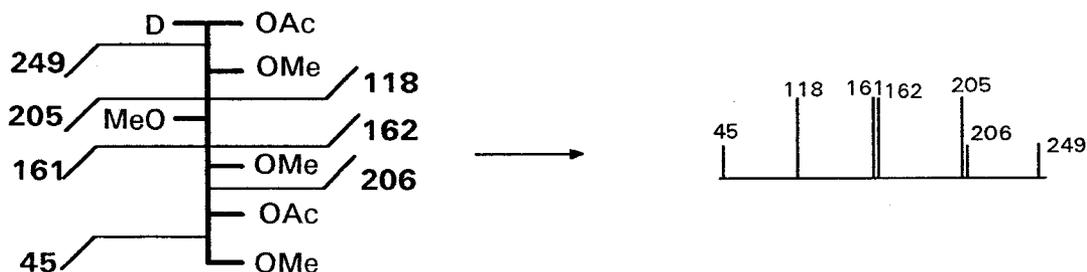
Schéma II-8

Perméthylation-Hydrolyse-Réduction-Peracétylation



La méthylation doit bloquer tous les groupements hydroxyles libres. L'hydrolyse est suivie d'une réduction, et les deux fonctions alcools sont ensuite acétylées. Ces produits sont alors analysés par un couplage GC/MS. Leur fragmentation permet de les identifier.

Exemple: fragmentation du dérivé du glucose



Les fragments qui proviennent d'une coupure entre deux carbones portant des fonctions éthers sont les plus importants. Chaque produit possède un spectre de masse caractéristique puisqu'il dépend du positionnement des liaisons esters par rapport aux liaisons éthers.

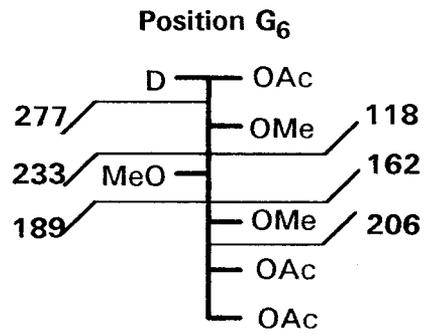
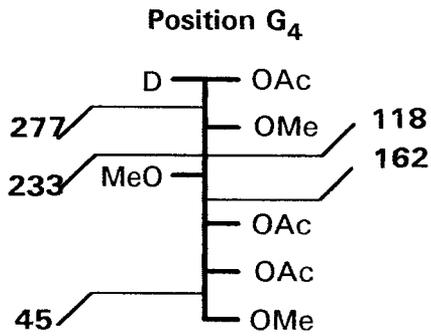
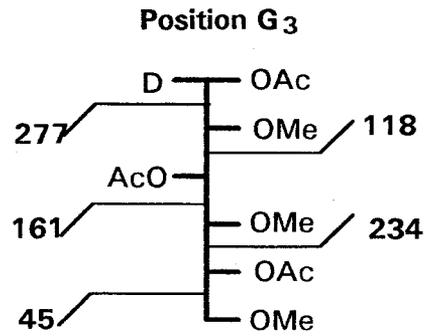
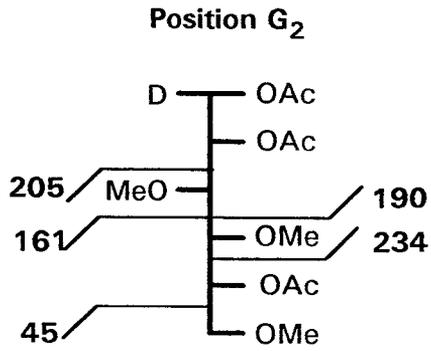
Cette méthode a été appliquée aux monoéthers du test 2. Elle a été réalisée sur un échantillon de quelques milligrammes, qui a été au préalable lyophilisé pour éliminer les traces d'eau.

Après les quatre étapes de transformation, les composés sont injectés en chromatographie phase gaz sur une colonne capillaire OV 101. Les trois premiers pics correspondent aux deux isomères dérivés du fructose et au dérivé du glucose. Ils proviennent de la partie sans chaîne du saccharose. L'intégration nous donne les proportions relatives entre ces deux produits : 42% pour le glucose et 58% pour le fructose. Nous en déduisons que pour 58% des monoéthers, la chaîne est accrochée sur l'unité glucose.

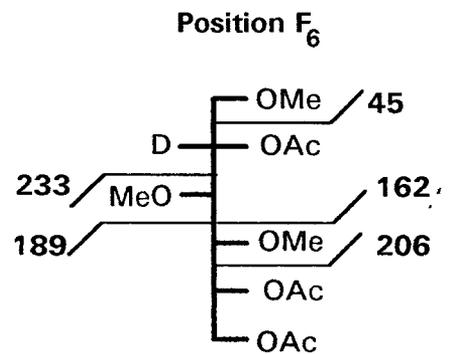
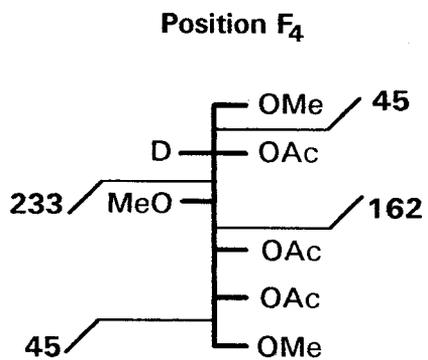
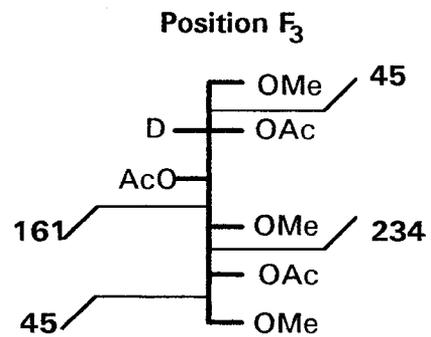
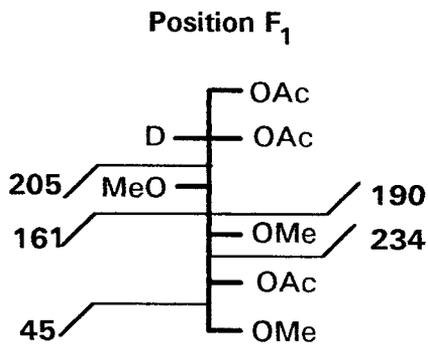
Ce résultat n'est pas en contradiction avec les pourcentages obtenus en HPLC si les monoéthers B et D ont leur chaîne positionnée sur la partie fructose.

L'analyse des spectres de masse montre que la liaison éther de la chaîne aliphatique a été rompue lors de l'hydrolyse.

Nos produits ont donc trois fonctions esters. Nous avons représenté toutes les possibilités pour ces dérivés. La position indiquée correspond à l'emplacement de la chaîne avant son élimination.



Pour les dérivés du fructose nous avons représenté un seul de deux isomères car ils possèdent la même fragmentation.



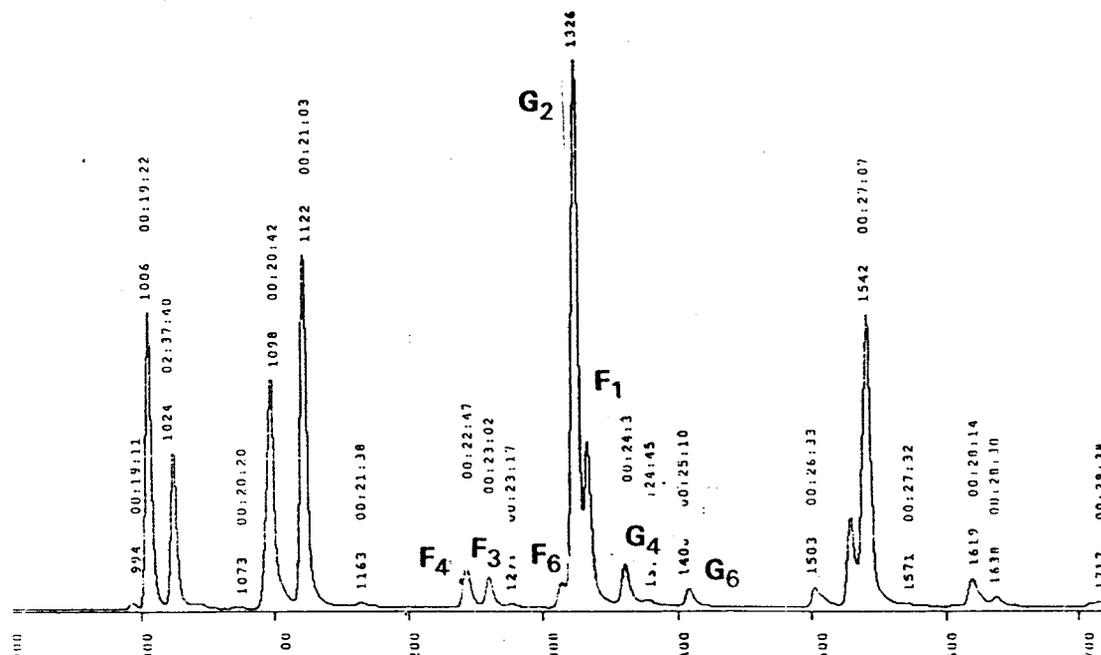
Remarques :

- Les dérivés "position G2" et "position F1" ont la même fragmentation. Ils sont néanmoins différents grâce au deutérium et sont séparés en GC.
- Les dérivés du fructose ont deux isomères. Une position de chaîne peut générer deux pics en GC.
- Avec la coupure de la liaison éther il n'est plus possible de différencier les composés à chaîne linéaire de ceux à chaîne ramifiée.

Les résultats sont indiqués sur le chromatogramme suivant :

(Les pourcentages sont calculés à partir de l'intégration)

$F_4 = 7\%$, $F_3 = 5\%$, $F_6 = 4\%$, $F_1 = 19\%$, $G_2 = 55\%$, $G_4 = 6\%$, $G_6 = 3\%$

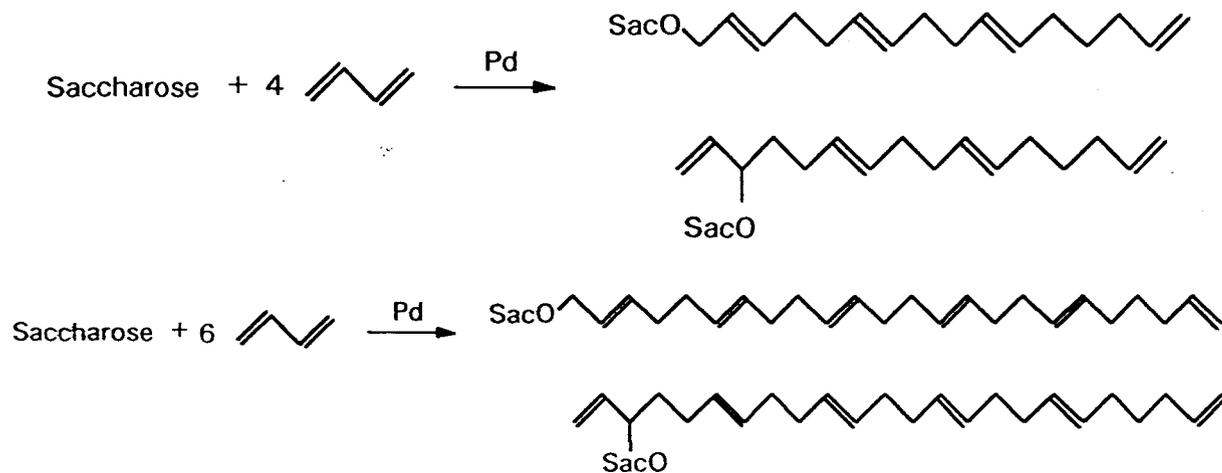


Nous savons que pour 58% des monoéthers, la chaîne est accrochée sur la partie glucose. Il est logique de considérer que les 55% correspondent au monoéther G_2 et les 19% au monoéther F_1 . Ainsi les dérivés "position G" représentent 64%. L'écart entre les deux valeurs est dû à une mauvaise résolution pour F_1 et G_2 .

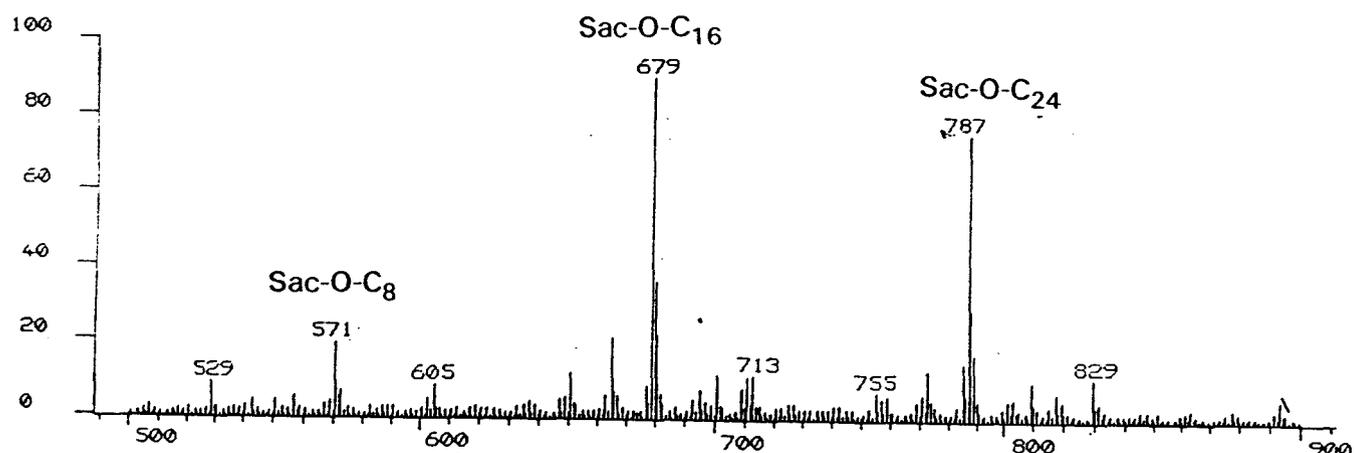
Les deux méthodes d'identification donnent donc des résultats comparables. Le composé majoritaire est le 2-octadiényléther (51 à 57%). Il est présent sous forme linéaire ($C=51\%$) ou ramifié. Le deuxième monoéther est le 1'-octadiényléther qui représente 19% du mélange. Le reste des produits correspond à toutes les autres possibilités de substitution.

3.7 - Détection des éthers à longue chaîne (> 8)

Dans la deuxième méthode d'identification, l'échantillon du test 2 a été perméthylé. Après cette première étape les produits ont été analysés en spectrométrie de masse FAB. Nous avons détectés des monoéthers avec une chaîne alkyle de 16 et 24 carbones qui peuvent être avoir la structure suivante :



Spectre FAB des télomères perméthylés



Ces composés n'ont pas été quantifiés à la fin de l'analyse car leur différence avec les octadiényléthers a disparu lors de l'hydrolyse.

Les monoéthers C₁₆ ont de nouveau été détectés lors du couplage GC/MS réalisé sur des échantillons péracétylés. Leur importance a pu être déterminée à ce moment-là.

4 - Télomérisation avec le glucose

4.1 - Réaction catalytique

Le saccharose a été remplacé par le α -D-glucose en conservant la même concentration molaire (0,292 mol/l), ce qui correspond à 2,63 g de glucose dans 50 ml de DMF. Les conditions expérimentales n'ont pas été modifiées.

Test 5 :

α -D-glucose = 2,63 g (14,6 mmol)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ = 22 mg (0,1 mmol)

PPh_3 = 100 mg (0,38 mmol)

Butadiène = 4,8 g (89 mmol)

Les rapports molaires restent donc les suivants :

$\text{Glu}/\text{Pd} = 150$  $/\text{Glu} = 6$ $\text{PPh}_3/\text{Pd} = 4$  $/\text{Pd} = 900$

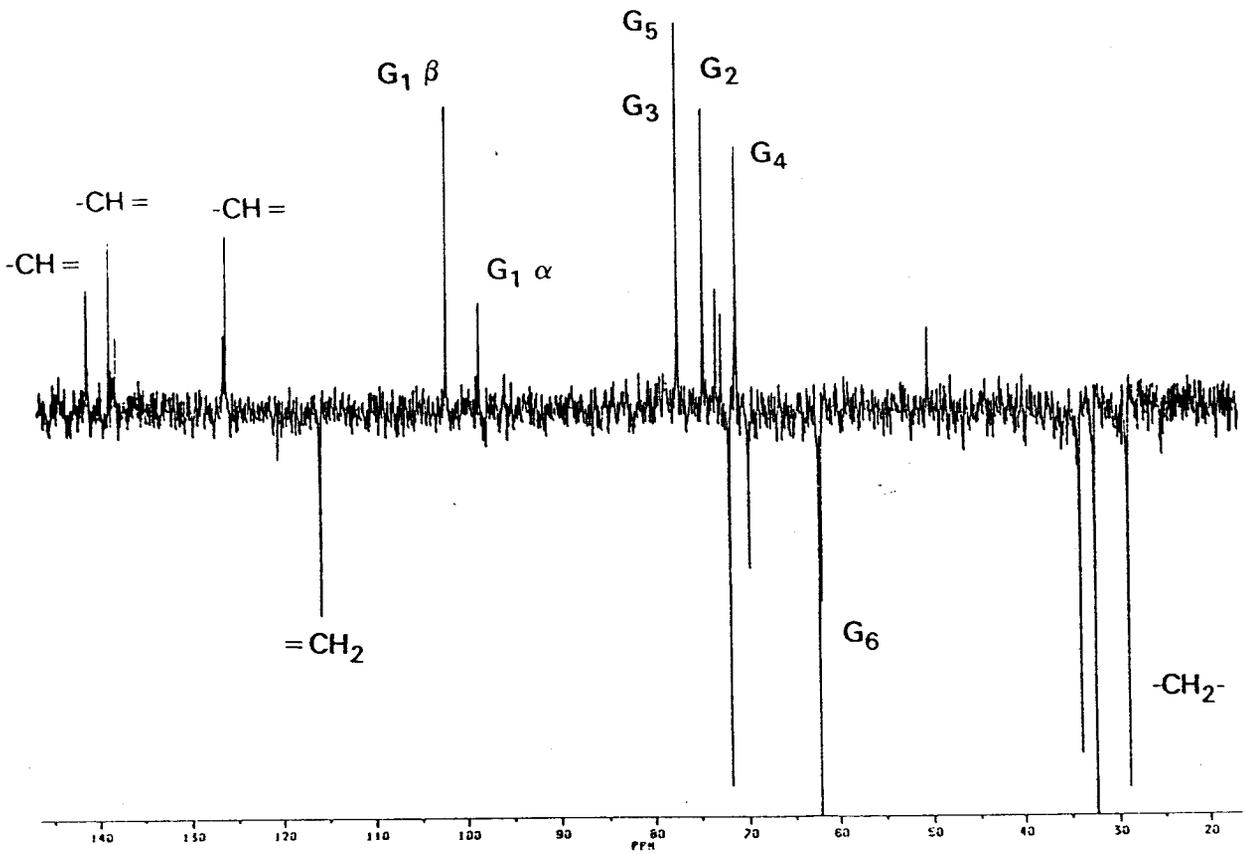
Après 2 h à 80°C les résultats sont proches de ceux du saccharose : 50% de conversion du glucose et 30% de conversion du butadiène.

Les monoéthers de glucose sont obtenus avec une sélectivité voisine de 70%, c'est à dire avec un rendement de 35%. Le rendement en octatriène est de 7%.

4.2 - Analyse des produits

Les monoéthers de glucose sont, comme les monoéthers de saccharose, isolés du brut réactionnel par une chromatographie-flash.

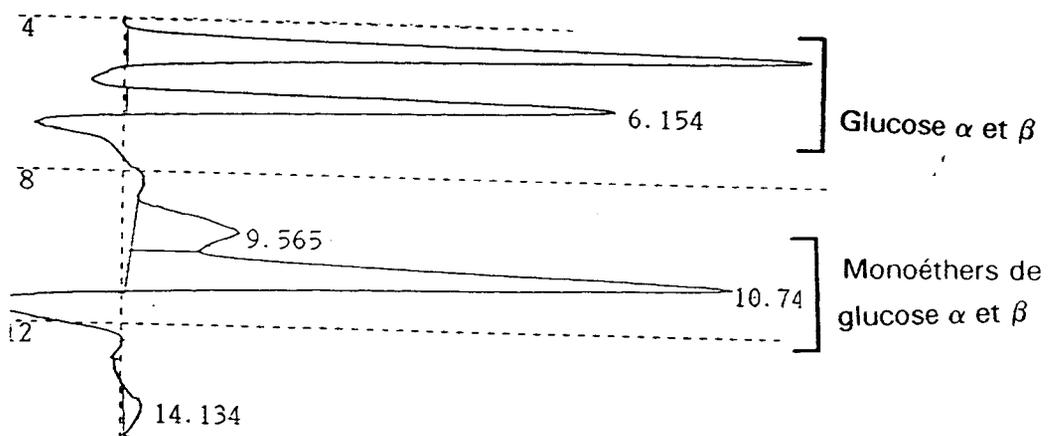
L'analyse RMN ^{13}C montre que le mélange contient deux produits. En effet il y a deux signaux pour le proton G_1 : $\delta = 98,4$ et 102 ppm. Ce sont tous les deux des éthers glucosidiques, les anomères α et β . Il n'y a pas de pic correspondant à des éthers non glucosidiques car les déplacements chimiques du proton G_1 pour un glucose réducteur sont 93,6 et 97,4 ppm.

Spectre RMN ^{13}C (dept) des monoéthers de glucose

L'intégration du spectre RMN ^1H indique que l'anomère β est majoritaire et représente 70%.

Ces résultats sont confirmés par une analyse en HPLC. Les deux produits sont séparés dans les mêmes conditions que celles du saccharose.

Chromatogramme HPLC des monéthers de glucose



La première substitution du glucose est régiosélective car elle n'intervient qu'au niveau de la fonction anomérique. Ce comportement est dû à la grande réactivité de ce groupement hydroxyle.

Nous étions partis du α -D-glucose; par conséquent il y a eu mutarotation avant la réaction. Nous pouvons expliquer ce phénomène par la présence d'eau dans le DMF.

E - CONCLUSION

L'adaptation de la télomérisation aux substrats saccharose et glucose a été menée à bien grâce au DMF et au système catalytique Pd(OAc)₂,4 PPh₃.

L'utilisation de sucres non protégés a présenté deux inconvénients majeurs : l'absence de sélectivité lors de la première substitution (sauf pour le glucose) et la non limitation à une monosubstitution.

L'analyse des tests catalytiques s'est heurtée au problème de l'élimination du solvant. Le DMF a été en grande partie évaporé sous pression réduite, cependant les produits restaient contaminés.

Or nous avons constaté que la présence de l'eau ne posait pas de problème pour la catalyse. Nous avons alors voulu transposer cette réaction au milieu aqueux. Cette démarche suit la même progression que les travaux sur les esters et éthers de saccharose décrits dans l'étude bibliographique (Cf § I-B.2 et I-B.3).

Chapitre III

La télomérisation en milieu aqueux

A - LES COMPLEXES HYDROSOLUBLES

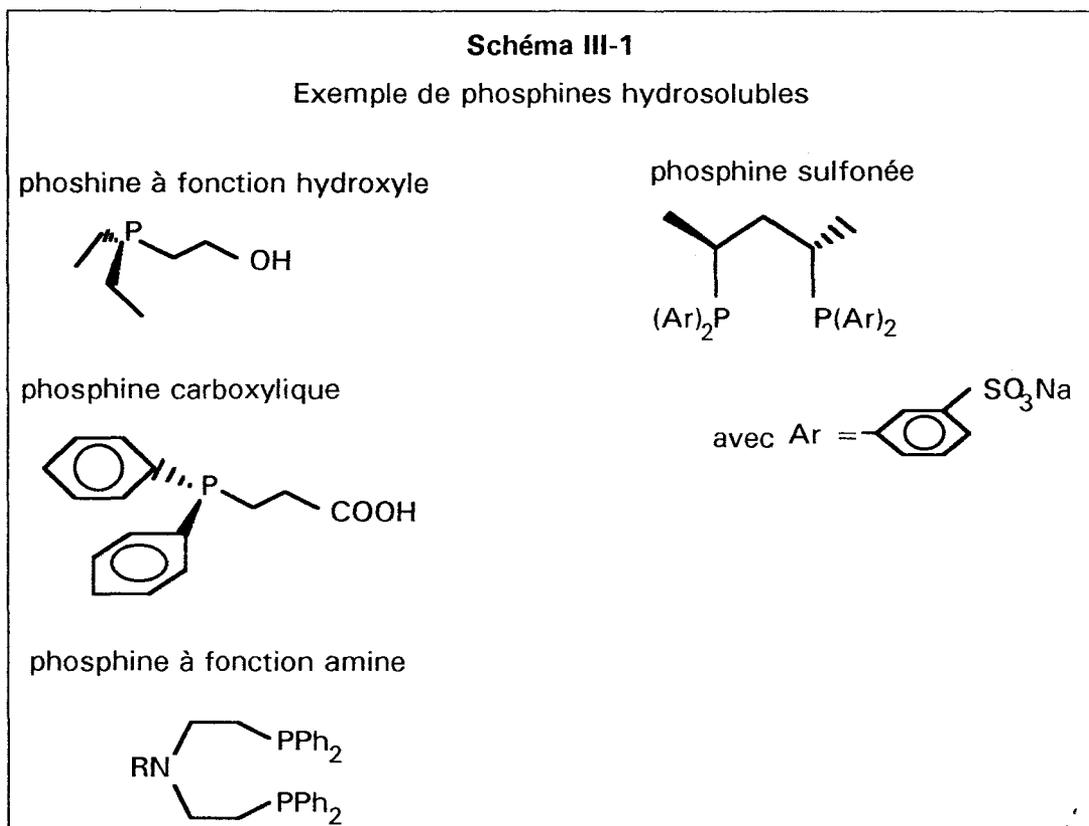
La transposition de la télomérisation au milieu aqueux nécessite un changement de système catalytique : le complexe palladié doit être solubilisé dans l'eau pour être actif. Cette condition est réalisée grâce aux ligands hydrosolubles.

Plusieurs catégories de phosphines solubles dans l'eau ont été synthétisées.

1 - Les phosphines hydrosolubles

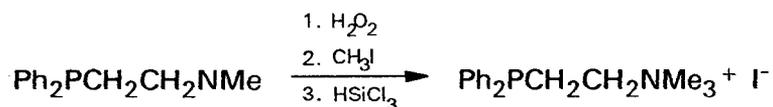
L'hydrosolubilité des phosphines est assurée par l'introduction dans la molécule de fonctions fortement polaires telles que $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$.

La synthèse de phosphines hydrosolubles est actuellement en plein essor. Le choix du groupement polaire permet de créer une multitude de molécules qui sont ensuite testées comme ligands en catalyse homogène en solution aqueuse ou en système biphasique [62]. Des exemples sont représentés dans le schéma III-1.



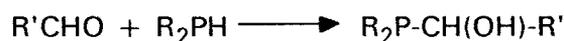
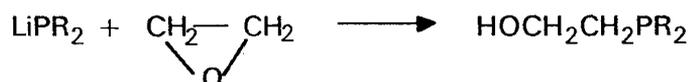
Les phosphines à fonction amine, transformées en sel d'ammonium quaternaire ne sont solubles que dans des solutions aqueuses acides. Ainsi, la (diphénylphosphino-2

éthyl) diméthylamine conduit à l'"amphos", c'est à dire à l'iodure de diphenylphosphino-2 éthyl triméthyl ammonium [63].



Le ligand amphos a été utilisé pour des réactions d'hydrogénation et d'hydroformylation catalysées par des complexes à base de rhodium [64].

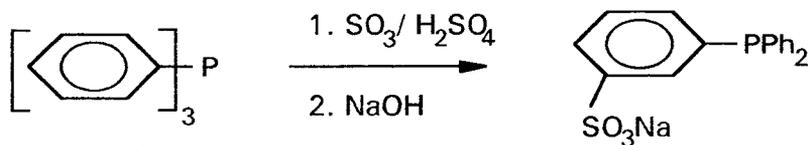
Deux voies de synthèse permettent d'obtenir des hydroxyalkylphosphines [65,66] :



Pour réaliser la télomérisation du saccharose dans l'eau nous nous sommes intéressés aux phosphines sulfonées.

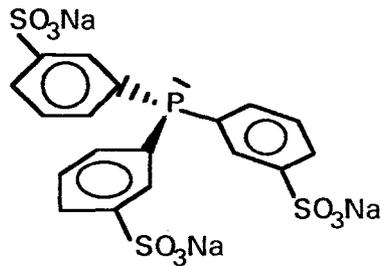
2 - Les phosphines sulfonées

J. Chatt et coll. [67] ont synthétisé dès 1958 la m-sulfophényldiphényl phosphine (dpm) par sulfonation directe de la triphénylphosphine dans un mélange oléum-acide sulfurique.



Ce ligand a été testé en 1974 avec le ruthénium et le rhodium pour hydrogéner l'acide pyruvique [68]. Cependant l'introduction d'un seul groupement polaire est insuffisante car sa solubilité dans l'eau n'est que de 80 g/l.

La sulfonation sur chacun des noyaux benzéniques de PPh_3 a été réussie par E. Kuntz [69]. La tris (m-sulfophényl)phosphine (TPPTS) est très soluble dans l'eau (1100 g/l) sous forme de sulfonates :



La TPPTS a permis de solubiliser dans l'eau des métaux de transition du groupe VIII (Ni, Pd, Pt) et du groupe Ib (Cu, Ag, Au) [70]. E. Kuntz a montré que lorsque le complexe $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ était dissous dans du benzène, une solution aqueuse de TPPTS parvient à extraire le nickel.

L'hydroformylation du propène catalysée par du rhodium associé à la TPPTS est très performante en milieu aqueux. Le produit de la réaction, le butanal, se sépare facilement de l'eau sans laisser de dépôt métallique entre les deux phases. La très faible perte de métal rend possible le recyclage du catalyseur. Ce procédé a été développé industriellement par Ruhrchemie [71].

B - TELOMERISATION EN MILIEU AQUEUX

Le nouveau système catalytique que nous allons désormais prendre est le sel de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ associé à la phosphine TPPTS.

1 - Etude en solution diluée

1.1 - Solutions de sucre à 9% massique

Les premiers tests catalytiques effectués dans l'eau sont réalisés avec la même concentration de sucre que les tests du milieu organique : 2,5 g de saccharose dans 25 ml d'eau (9% massique).

Par contre la quantité de butadiène a été augmentée pour avoir un rapport molaire butadiène/saccharose égal à 18 (à cause de la moins bonne solubilité du butadiène dans ce nouveau solvant).

Les quantités des produits de départ ainsi que les rapports molaires sont les suivants :

Test 6 :

$\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 30 \text{ mg (0,13 mmol)}$

TPPTS = 310 mg (0,55 mmol)

Saccharose = 2,5 g (7,3 mmol)

Butadiène = 7,2 g (133 mmol)

soit TPPTS/Pd = 4 Sac/Pd = 55 /Pd = 1000 /Sac = 18

Le test catalytique a duré 27 heures à la température de 80°C.

Un fort dégagement de butadiène lors de la récupération des produits nous laisse prévoir une faible conversion du butadiène : l'analyse par CCM du milieu réactionnel confirme la mauvaise performance de la catalyse. Le saccharose est largement majoritaire; seule une trace de monoéther est détectée. La conversion du sucre est inférieure à 10%. L'étude en spectrométrie de masse FAB en mode négatif révèle la présence des télomères du type :



Ce premier essai a permis de montrer que la télomérisation était possible dans l'eau avec la TPPTS. Malheureusement à cette concentration en saccharose, le rendement en télomère est insignifiant.

1.2 - Solutions de sucre à 46% massique

Nous avons ensuite travaillé avec des solutions plus concentrées. Nous sommes partis de 8,5 g de saccharose solubilisés dans 10 ml d'eau, ce qui correspond à une concentration massique de 46%.

Les nouvelles quantités de produits de départ sont les suivantes :

Test 7 :

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 200 mg (0,35 mmol)

Saccharose = 8,5 g (25 mmol)

Butadiène = 16,2 g (300 mmol)

ce qui correspond aux rapports molaires :

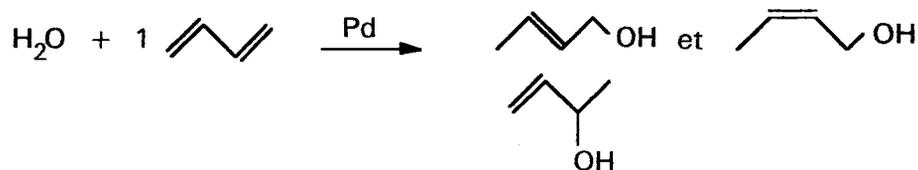
TPPTS/Pd = 4 Sac/Pd = 280 /Pd = 3300 /sac = 12

Après un temps réactionnel de 30 heures à 80°C, une CCM indique qu'il n'y a pas de différence sensible entre les tests 6 et 7. Le spectre de masse est semblable au précédent.

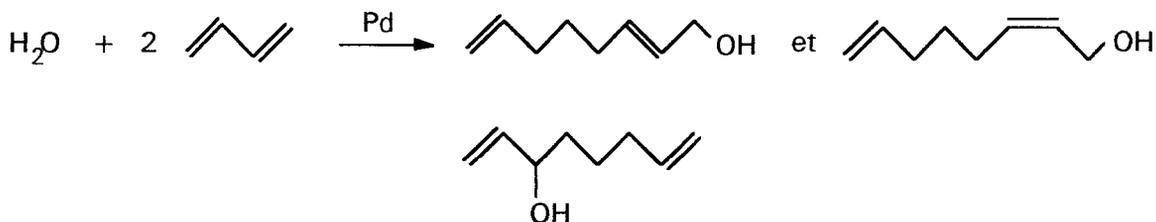
La conversion du saccharose est également voisine de 10%; 1% du butadiène initial a été perdu par dimérisation.

Alors qu'en milieu organique les seuls dimères du butadiène étaient les isomères cis et trans de l'octatriène-1,3,7, les dimères cycliques VCH et MVCP sont majoritaires dans le test 7 : VCH = 50%; MVCP = 42% et OT-1,3,7 = 8%.

Nous détectons également lors de la récupération des dimères (Cf § II-B) des traces d'éthers provenant d'une réaction de télomérisation dégénérée avec l'eau :



Par contre les octadiénols n'ont pas été mis en évidence.



Une concentration massique de 46% n'améliore donc pas les résultats. La vitesse reste très faible malgré une augmentation de la quantité de substrat.

Au cours d'un test catalytique le milieu réactionnel est constitué de deux phases : la phase aqueuse qui contient le catalyseur Pd^0L_n (synthétisé in situ) et le saccharose; le butadiène formant l'autre phase. En effet le butadiène est très peu soluble dans l'eau; une partie du diène est gazeuse, mais le reste est liquide. Nous pouvons le vérifier par la pression de l'autoclave qui est à 11 bars c'est à dire à la pression de vapeur saturante du gaz. Contrairement au DMF, la quantité de butadiène qui parvient jusqu'au palladium est faible et ce phénomène freine la catalyse.

L'activité du système dépend de la solubilité du butadiène. Pour donner au milieu réactionnel un caractère plus lipophile, nous avons eu recours à des solutions saturées de saccharose.

2 - Etude en solutions saturées de sucre

A 25°C on peut dissoudre 2,07 kg de saccharose dans 1 kg d' H_2O , ce qui correspond à une concentration massique de 67%. A 80°C les solutions saturées ont une concentration massique de 78,7% [72].

Nous avons travaillé avec des sirops : 8 g (23,4 mmol) de saccharose avec 2 g d' H_2O (111 mmol). Chaque molécule de saccharose est entourée par 4 à 5 molécules d' H_2O . Cette solution saturée se rapproche des conditions généralement utilisées lors de la télomérisation avec le méthanol ou l'éthanol. Le substrat est quasiment le solvant de la catalyse puisque nous prenons la quantité minimale d'eau pour créer une solution à la

température de réaction. Dans cette situation, la phase aqueuse peut avoir des propriétés plus "organiques" pour solubiliser le butadiène.

2.1 - Essai préliminaire

Dans le premier essai, les quantités de palladium et de ligand sont les mêmes que lors du test 7. La quantité de butadiène est légèrement diminuée pour conserver un rapport molaire avec le saccharose égal à 12.

Test 8 :

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 200 mg (0,35 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

Eau = 2 g (111 mmol)

ce qui correspond aux rapports molaires :

TPPTS/Pd = 4 Sac/Pd = 260 /Pd = 3050 /sac = 12

La pression de l'autoclave est à 11 bars au début de la réaction et diminue à 8 bar après 24 heures de catalyse. Cette baisse est prometteuse car elle correspond soit à une grande solubilisation, soit à une consommation importante du butadiène. La pesée du brut réactionnel confirme l'excellente réactivité du diène.

Auparavant il n'était pas possible d'évaluer la quantité du butadiène réactif en comparant la masse des produits de départ (avant l'introduction du butadiène) et la masse finale. En effet, dans le DMF une partie du diène restait présente même après le dégazage de l'autoclave. Cette fois il ne peut y avoir qu'une très faible quantité de butadiène dans les 2 ml d'H₂O et donc l'augmentation de masse correspond à la masse de diène qui a réagi en télomérisation ou dimérisation.

Le bilan massique du test 8 indique une consommation de 43% de butadiène dont 2% par perte en dimères : OT-1,3,7 = 52%, MVCP = 26%, VCH = 22%.

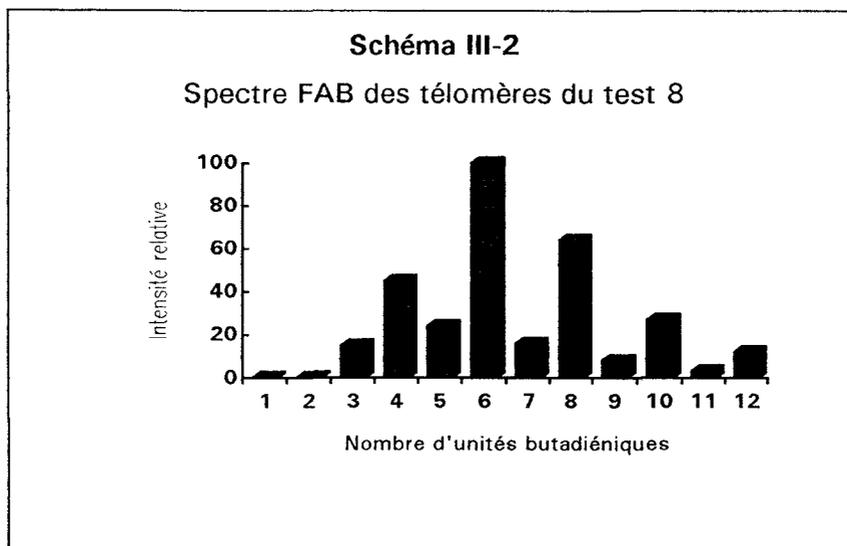
La CCM est voisine de celle obtenue avec le DMF pour une durée de 24 heures. La conversion du saccharose calculée après une séparation en chromatographie sur silice, est supérieure à 90%.

Nous pouvons en conclure qu'environ 40% de diène a réagi avec 90% du sucre initial. Puisque nous sommes partis de 12 équivalents de diène par sucre, la réaction a utilisée 5,3 unités diéniques par saccharose. Cette proportion ne permet pas cependant de connaître exactement le degré moyen de substitution N. Nous pouvons néanmoins

considérer que $N=2,6$ en faisant l'hypothèse que les octadiényléthers sont très majoritaires.

Les différents éthers ont été détecté en spectrométrie de masse FAB en mode positif. Ils sont du type $\text{pac} + \text{p C}_4\text{H}_6$ avec $p=3$ à 12.

Nous avons représenté dans le schéma III-2 les proportions relatives des éthers obtenues en FAB à titre indicatif puisque nous avons montré qu'elles ne correspondaient pas exactement à la réalité.



Avec la même hypothèse que celle du bilan massique, le degré N est, selon l'étude en FAB, proche de 3,3.

Le mode positif de l'étude en masse accentue l'importance des produits les plus substitués; ainsi le degré N est obtenu par excès. A l'inverse le bilan massique donne un nombre par défaut qui dépend de la masse finale et donc de la plus ou moins grande facilité à récupérer les produits. Nous en déduisons que N est compris entre 2,6 et 3,3.

Le test catalytique dans une solution saturée permet ainsi de retrouver la réactivité du milieu organique. Les monoéthers n'ont pas été détectés car la durée de la réaction était trop grande. Nous avons alors réalisé des tests de durée réduite.

2.2 - Influence du temps réactionnel

Les quantités des produits de départ sont identiques à celles du test 8. Nous avons regroupé nos résultats dans le tableau III-1.

Tableau III-1

Télomérisation en solutions saturées de sucre : influence du temps réactionnel.

Test	Durée (h)	Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	Dimères du butadiène (%)	N (bilan massique)
9	2	10	n.d.	n.d.	n.d.
10	2	<5	n.d.	n.d.	n.d.
11	5	65	14	1	1,2
12	5	<10	n.d.	n.d.	n.d.
13	10	90	33	2	2,1
8	24	90	43	2	2,6

Les tests présentant une faible conversion n'ont pas été analysés.

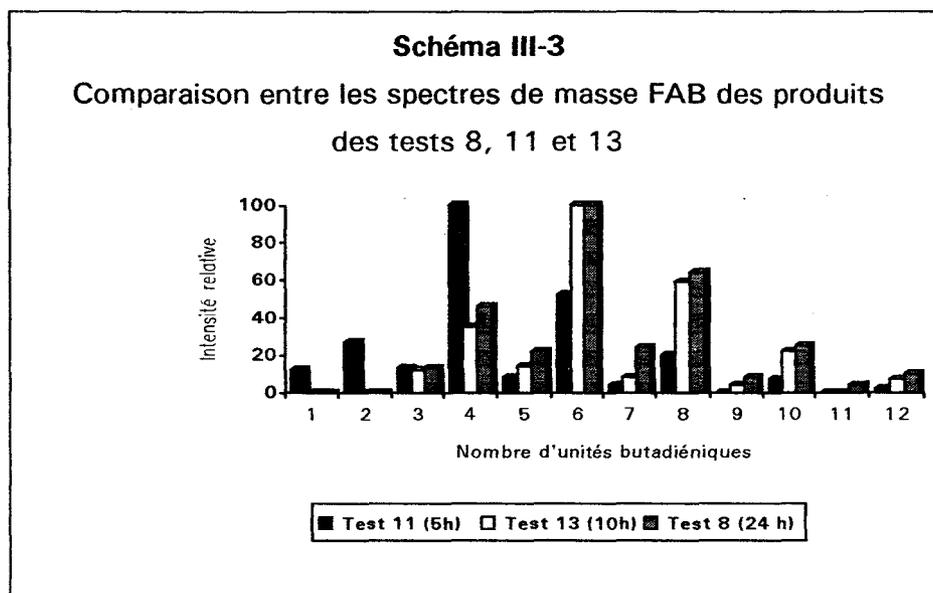
Conditions : Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol), TPPTS = 200 mg (0,35 mmol), Saccharose = 8 g (23,4 mmol), Butadiène = 15 g (278 mmol), Eau = 2 g (111 mmol).

Nous constatons que la réaction est quasi inexistante durant les deux premières heures et que les tests catalytiques ne sont pas reproductibles.

Il semble que l'agitation soit à l'origine de ce phénomène. Effectivement, lors de la réalisation d'un test catalytique, le saccharose n'est pas préalablement dissout dans l'eau. Il faudrait chauffer l'autoclave à 80°C, alors que nous devons le refroidir pour introduire le butadiène. La dissolution a lieu durant la chauffe rapide et grâce à une agitation magnétique. Il est fort probable que cette opération présente des difficultés. Dans ces circonstances, nous n'aboutissons plus au sirop de saccharose et la catalyse est freinée.

La différence de résultats obtenue pour les tests 11 et 12 peut être interprétée par une gêne dans l'agitation du test 12 due à un mauvais positionnement du barreau aimanté au sein des 8 g de sucre.

Les produits des tests 11 et 13 ont été analysés en spectrométrie de masse FAB (mode positif) et comparés avec le test 8.



Le degré moyen N déterminé par cette méthode est respectivement égal à 2,3 et 3,2 pour les tests 11 et 13.

La chromatographie en phase gaz des télomères peracétylés permet de caractériser les différents éthers dont les proportions relatives sont présentée dans le tableau III-2.

Tableau III-2

Répartition des éthers de saccharose dans les tests 11 (5 h) et 13 (10 h)

Tests	Mono C8 (%)	Mono C16 (%)	Di C8 (%)	Tri C8 (%)	Tétra C8 (%)	N
11	32	4	48	16		1,8
13	8	1,5	37	44,5	9	2,5

Nous pouvons calculer par ce biais une nouvelle valeur de N comparée avec les précédentes dans le tableau III-3.

Tableau III-3

Degrés moyens de substitution comparés par bilans massiques, spectrométrie de masse et chromatographie

Tests	Bilan massique	FAB	GC HT5
11 (5 h)	1,2	2,3	1,8
13 (10 h)	2,2	3,2	2,5
8 (24 h)	2,6	3,3	n.d.

Les valeurs obtenues par GC semblent être les plus proches de la réalité. Lorsque l'avancement de la réaction est plus faible, la récupération des produits est délicate car ceux-ci se trouvent sous forme pâteuse. C'est pourquoi le bilan massique du test 11 sous estime nettement N.

Néanmoins, l'analyse par chromatographie en phase gaz des télomères peracétylés n'est réalisable qu'avec des éthers ayant un degré de substitution inférieur ou égal à 4. Les pentaéthers détectés en FAB sont absents, car trop lourds, en GC. Nous pouvons considérer que le calcul par GC minore N pour le test 13.

Par conséquent, le degré moyen de substitution ne peut pas être déterminé par une méthode unique, mais par un ensemble d'analyses adaptées à chaque cas.

2.3 - Conclusion

Le problème de dissolution du saccharose ralentit considérablement la réaction. La télomérisation est, de ce fait, plus lente dans l'eau que dans le DMF.

Pour une conversion du sucre inférieure à 80%, la répartition des éthers dépend du solvant. Le monoéther est largement majoritaire dans le cas du DMF (90% et 73% pour des conversions respectives de 48% et 81%). Par contre, dans l'eau les diéthers représentent déjà 48% des télomères pour une conversion de 65%. Le monoéther, produit recherché, est donc malheureusement plus réactif en milieu aqueux.

L'activité du système catalytique dans les solutions saturées est correcte et justifie sans conteste l'abandon du solvant organique. Le remplacement du DMF est important au point de vue industriel. La TPPTS, brevetée par Rhône Poulenc, est plus coûteuse que PPh₃. Nous avons tenté d'utiliser PPh₃ avec les solutions saturées de saccharose dans

les conditions expérimentales habituelles. Les seuls produits obtenus ont été des dimères : 1% avec 76% d'OT-1,3,7 et 24% de VCH. Dans ce cas la phosphine solubilise le palladium dans la phase organique constituée par le butadiène.

Nous avons poursuivi nos manipulations avec la TPPTS en essayant d'améliorer la dissolution du saccharose.

C - ADDITION DE SOUDE

L'addition de soude augmente la solubilité du saccharose dans l'eau. Ce phénomène aurait pu nous permettre d'utiliser des concentrations encore plus grandes, mais nous avons préféré garder des sirops analogues (solutions à 80% massique) : la présence de soude facilitera la dissolution.

1 - Influence de la concentration en soude

Le premier test catalytique a été réalisé en remplaçant les 2 ml d'H₂O par 2 ml d'une solution de soude à 0,1 N.

Nous rappelons les quantités des produits de départ :

Test 14 :

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 200 mg (0,35 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

TPPTS/Pd = 4 Sac/Pd = 262 /Pd = 3100 /sac = 12

Il est difficile de vérifier que l'introduction de soude améliore la dissolution du saccharose dans l'eau et par suite celle du butadiène dans le sirop. Il faudrait, comme dans le cas du DMF, avoir dans l'autoclave au début de la réaction une pression inférieure à la pression de vapeur saturante pour constater un progrès. Or nous travaillons avec une très faible quantité de solvant par rapport au volume du gaz à dissoudre. C'est pourquoi nous n'avons pas observé de changement pour la pression.

Après 2 h 30 de réaction, nous constatons une baisse de pression supérieure à celle du test 8 d'une durée de 24 h (6 bar au lieu de 8).

Deux autres tests d'une durée de 2 h 30 ont été effectués avec des concentrations en soude égales à 1 N et 2 N. L'activité du système a été suivie par la baisse de pression du diène. Le tableau III-4 indique les conversions du butadiène calculées par le bilan massique.

Tableau III-4
Influence de la concentration en soude sur la consommation de butadiène

Test	14	15	16
Soude	0,1 N	1 N	2 N
Conversion totale du butadiène (%)	46	77	82

Conditions : Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol); TPPTS = 200 mg (0,35 mmol);
Saccharose = 8 g (23,4 mmol); Butadiène = 15 g (278 mmol); solvant = 2 ml

Le résultat du test 14 est proche de celui du test 8 (consommation du butadiène : 43%) comme l'indiquait la diminution de pression : l'effet de la soude est indiscutable. Un milieu basique permet d'accélérer la catalyse.

L'importante consommation en butadiène correspond réellement à la synthèse des télomères puisque la perte par dimérisation reste faible : 1% et 3% pour respectivement les tests 14 et 15.

Nous avons vérifié que les tests 14 et 15 étaient reproductibles. Les problèmes d'agitation sont résolus. La dissolution du saccharose s'effectue plus rapidement, ce qui facilite la solubilisation du butadiène et donc la catalyse.

Ces conditions réactionnelles nous permettent de réaliser des réactions sans problème de reproductibilité, nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de la réaction en fonction de la nature du système catalytique à base de palladium.

2 - Influence du système catalytique

Nous avons comparé deux systèmes catalytiques : un palladium divalent Pd(OAc)₂/TPPTS et un palladium zérovalent (Cf § I-C-2) Pd(dba)₂/TPPTS; et nous avons fait varier les quantités de phosphine. Les autres conditions expérimentales sont maintenues.

Nous avons tout d'abord travaillé avec des solutions de soude 0,1 N. Les activités des catalyseurs estimées par la consommation du butadiène sont reportées dans le tableau III-5.

Tableau III-5
Influence du système catalytique en solutions de soude 0,1 N

Tests	Pd	L/Pd	Conversion du butadiène (%)
17	Pd(OAc) ₂	2	37
18		3	45
14		4	46
19	Pd(dba) ₂	2	67
20		4	43

Conditions : Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol) ou Pd(dba)₂ = 50 mg (0,09 mmol);
Saccharose = 8 g (23,4 mmol); Butadiène = 15 g (278 mmol); solvant = 2 ml

Trois équivalents de ligands sont nécessaires au palladium divalent pour la réduction et la stabilisation. Nous utiliserons désormais ce rapport molaire.

L'excès de phosphine diminue l'activité du Pd(dba)₂ probablement par le fait que le palladium ne peut pas se coordonner au butadiène.

Dans cette étude la réduction du palladium ralentit la catalyse. Nous nous sommes demandé si ce phénomène persistait dans les solutions de soude 1 N.

Tableau III-6

Influence du système catalytique en solutions de soude 1 N

Tests	Pd	L/Pd	Conversion du butadiène (%)
21	Pd(OAc) ₂	3	83
22	Pd(dba) ₂	2	78

Conditions : Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol) ou Pd(dba)₂ = 50 mg (0,09 mmol);
Saccharose = 8 g (23,4 mmol); Butadiène = 15 g (278 mmol); solvant = 2 ml

Les solutions de soude 1 N améliorent nettement la réactivité. Nous conserverons donc l'association Pd^{II}-TPPTS/NaOH 1N pour les manipulations suivantes.

3 - Influence de divers paramètres

3.1-Influence des quantités relatives butadiène/saccharose

Les tests catalytiques sont réalisés avec 12 équivalents de butadiène par saccharose. Or 17% de la quantité initiale de diène suffisent à transformer tout le sucre en monooctadiényléthers. Les conditions que nous avons utilisées sont excessives et nécessitent une optimisation.

Nous avons tenté de travailler avec un rapport stoechiométrique (2/1) entre les deux substrats. Le test 23 a été effectué avec une réduction de la quantité de butadiène :

Test 23 :

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 150 mg (0,35 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 2,5 g (278 mmol)

NaOH (1 N) = 2 ml

ce qui correspond aux rapports molaires :

TPPTS/Pd = 3 Sac/Pd = 262 /Pd = 520 /sac = 2

La quantité de butadiène est trop faible pour que la pression de l'autoclave atteigne à 80°C la pression de vapeur saturante : la pression atteint 5,5 bar au lieu de 11.

La consommation du diène est constatée à la fin de la réaction (2 h 30) par une baisse de pression de 4 bar.

Le bilan massique est moins précis puisque nous utilisons une petite quantité de diène. Il indique une conversion d'environ 40% du butadiène, dont 5% en dimères (uniquement des octatriènes 1,3,7). L'importance de ces produits est plus grande que dans les tests précédents.

L'étude en GC HT5 montre que seulement 19% du saccharose ont réagi pour donner 54% de monoéthers, 38% de diéthers et 8% de triéthers.

Il semble nécessaire de conserver une quantité suffisante de diène pour atteindre 11 bar. Nous avons essayé alors d'augmenter la masse de saccharose en conservant la même quantité de butadiène. Des tentatives avec 24 g (/sac = 4) ont donné des résultats non reproductibles : 26, 20 et 12% de butadiène consommé. La quantité de saccharose devient trop importante dans l'autoclave et nous retrouvons le problème d'une agitation non homogène.

Compte tenu de ces difficultés, nous n'avons pas continué les essais dans cette direction. Nous nous sommes plutôt intéressé à deux paramètres économiquement importants : le catalyseur et la température.

3.2 - Effets de la température et de la concentration en catalyseur

Dans un premier temps, nous avons réduit la quantité de catalyseur. Nous avons divisé par 3 les masses de palladium et de phosphines, les autres paramètres du test 21 étant conservés.

Le bon comportement du système catalytique nous permet également d'envisager une diminution de la température de réaction. L'abaissement de la température a été étudiée pour des solutions de soude 1 N dans les mêmes conditions expérimentales que le test 21. Les résultats de ces deux études sont présentés dans le tableau III-7.

Tableau III-7

Effets de la température et de la concentration en catalyseur

(Durée de réaction : 2 h 30)

Test	Sac/Pd	Température (°C)	Consommation du butadiène (%)
a) 24	850	80	63
b) 25	262	60	72
b) 26	262	50	56
b) 27	262	40	5

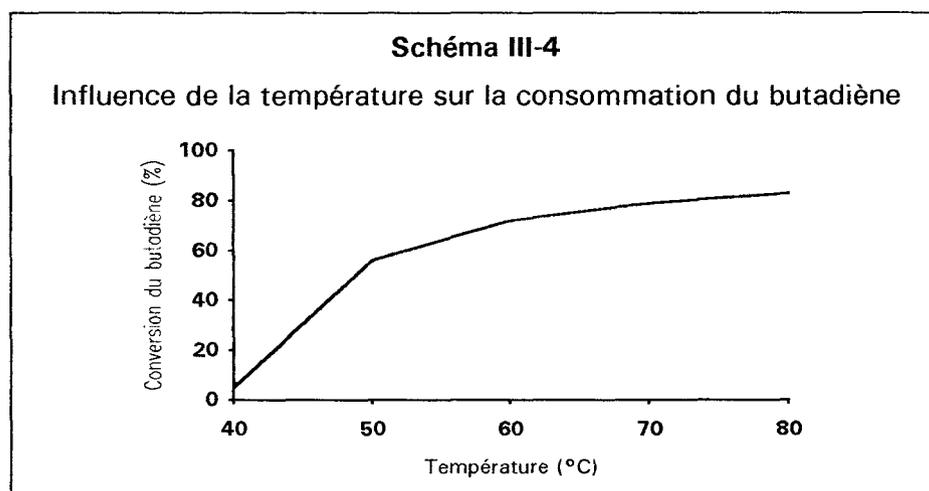
Conditions : a) Pd(OAc)₂ = 6 mg (0,03 mmol); TPPTS = 49 mg (0,09 mmol);

Saccharose = 8 g (23,4 mmol); Butadiène = 15 g (278 mmol); solvant = 2 ml

b) Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol); TPPTS = 150 mg (0,27 mmol);

Saccharose = 8 g (23,4 mmol); Butadiène = 15 g (278 mmol); solvant = 2 ml

L'influence de la température de réaction sur la consommation en butadiène est représentée dans le schéma III-4 :



Cette courbe montre que les tests catalytiques peuvent être réalisés à des températures comprises entre 50 et 80°C.

Les résultats du test effectué à 50°C sont intéressants. Le degré moyen de substitution N est évalué à 3,2 par le bilan massique et à 3,1 par chromatographie GC HT5. La répartition des produits est détaillée dans le tableau III-8.

Tableau III-8

Test catalytique réalisé à 50°C dans une solution de soude 1 N.

Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	Dimères du butadiène (%)	Monoéthers (%)	Diéthers (%)	Triéthers (%)	Tétraéthers (%)
98	56	53	C ₈ = 3 C ₁₆ = 5	C ₈ = 12,5 C ₈ ,C ₁₆ = 9	22,5	48

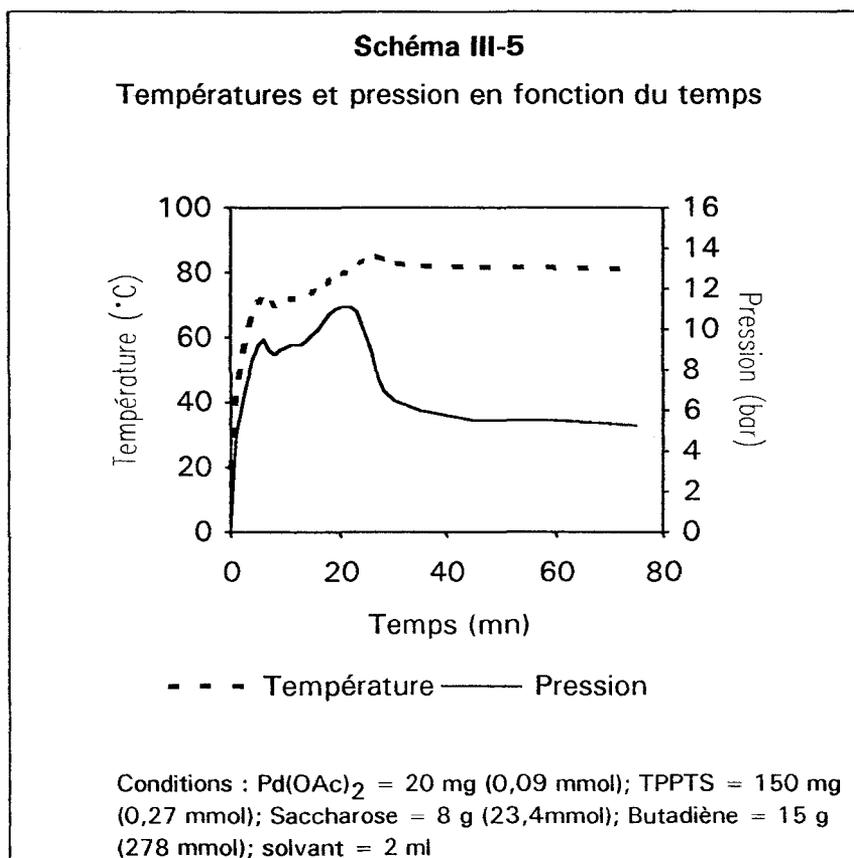
Conditions : Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol); TPPTS = 150 mg (0,27 mmol); Saccharose = 8 g (23,4mmol); Butadiène = 15 g (278 mmol); solvant = 2 ml

L'importance des tétraéthers laisse prévoir l'existence de penta et hexaéthers qui ne sont pas détectables dans nos conditions. La valeur de N est sous-estimée et les pourcentages des produits sont fortement inexacts. L'analyse en GC ne peut être appliquée que pour des tests où la consommation du butadiène est inférieure à 50%, où la probabilité de production des penta et hexaéthers devient faible.

4 - Evolution de la réaction au cours du temps

Dans tous les cas précédents, la durée de la réaction est trop importante pour recueillir une quantité significative de monoéthers. Durant un test catalytique, la consommation du butadiène peut être suivie par la baisse de pression dans l'autoclave. A 80°C, la pression due au diène non totalement solubilisé, est égale à 11 bar. Elle baisse à 5 bar après 2 h 30 de réaction.

Dans les solutions de soude 1 N, l'activité est si grande qu'elle ne permet pas de séparer la période de chauffe du début de la catalyse. La période de chauffe de l'autoclave par une circulation d'eau préchauffée à 80°C a été comptabilisée dans la durée de réaction. Nous avons représenté l'évolution de la température et de la pression dans le schéma III-5.



Les courbes de températures et de pressions présentent au cours des 10 premières minutes un phénomène endothermique qui peut correspondre à la dissolution du saccharose dans l'eau. L'extrême rapidité de la réaction permet pour la première fois de déceler le caractère exothermique de la synthèse de la liaison éther.

Sur la courbe de la pression nous observons un plateau qui correspond à la pression de vapeur saturante. Durant cette période le butadiène liquide est consommé très rapidement; ensuite la baisse de pression traduit la disparition du butadiène gaz.

La consommation en butadiène de 4 tests dont les durées de réaction sont comprises entre 20 et 30 minutes est indiquée dans le tableau III-9.

Tableau III-9

Evolution de la réaction au cours du temps.

Test	Durée (mn)	Pression finale (bar)	Consommation du butadiène (%)
28	20	11	< 5
29	23	10	19
30	26	9	36
31	30	7	41
21	150	5	83

Conditions : Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol); TPPTS = 150 mg (0,27 mmol);
Saccharose = 8 g (23,4mmol); Butadiène = 15 g (278 mmol); solvant = 2 ml

La réaction débute au bout d'environ 20 minutes : temps nécessaire à la montée en température et à la dissolution du sucre. Ensuite, en 3 minutes 17% du butadiène (c'est à dire une chaîne octadiényle par saccharose) se sont transformés en télomères ou dimères. Sur cette période nous pouvons calculer l'activité du système catalytique : 270 rotations du cycle en 3 minutes, soit 5400 tours par atome de palladium et par heure. Entre 26 et 30 minutes, la réaction est plus lente : le saccharose est déjà fortement encombré par des chaînes alkyles, comme le montre le tableau III-10.

Tableau III-10

Evolution dans la répartition des télomères au cours du temps.

Test	Conversion du saccharose (%)	N						
			C ₈	C ₁₆	2 C ₈	C ₈ +C ₁₆	3 C ₈	4 C ₈
29	85	1,7	38	5	43	1,5	12,5	
30	87	2,4	14	7	27	7	28	17
31	87	2,7	8	6	24	8	27	27

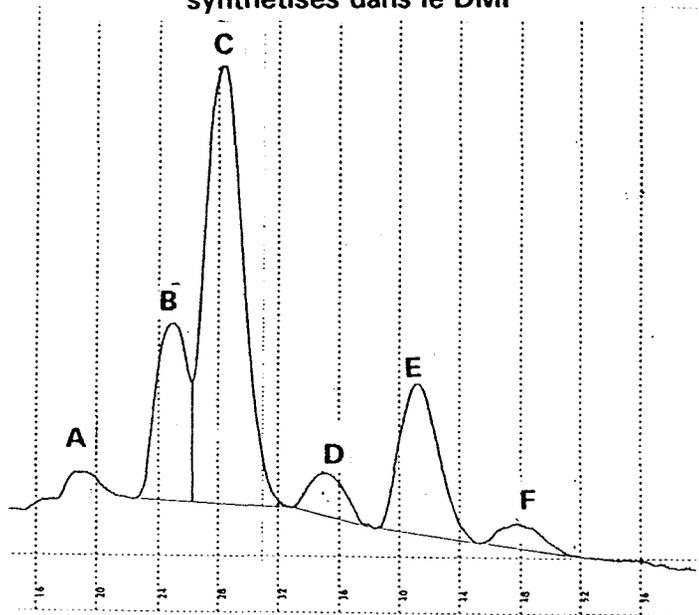
5 - Analyse des monoéthers de saccharose

5.1 - Séparation par HPLC

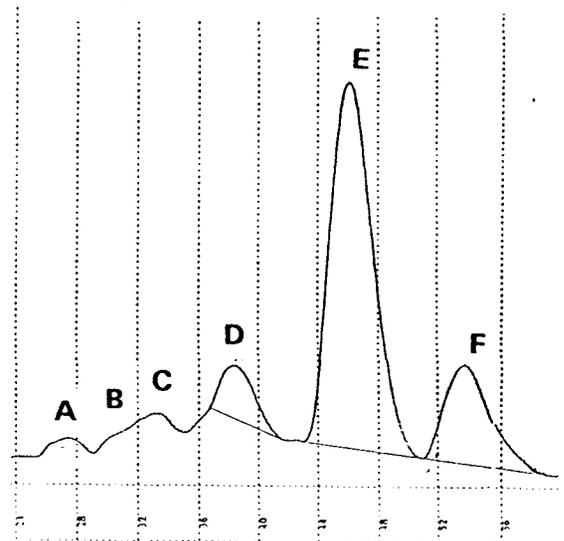
Les monoéthers de saccharose sont isolés du brut réactionnel par une chromatographie-flash dans les mêmes conditions que celles utilisées avec les produits synthétisés dans le DMF. Cependant, dans ce cas, le catalyseur ne migre plus avec les polyéthers mais est retenu sur la colonne jusqu'à l'addition de solvants plus polaires.

Les monoéthers issus des solutions aqueuses sont injectés en HPLC et nous constatons que le produit E devient majoritaire.

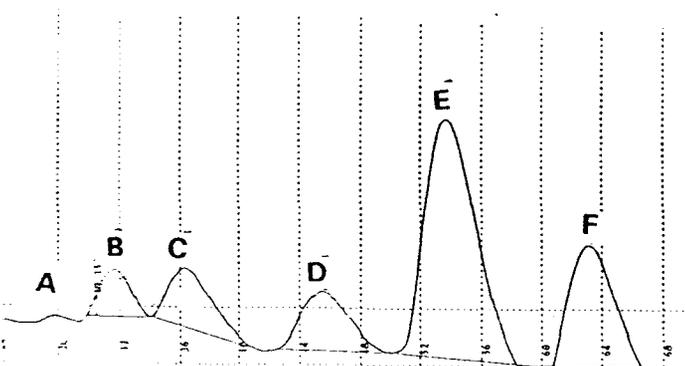
Chromatogramme HPLC des monoéthers synthétisés dans le DMF



Chromatogramme HPLC des monoéthers synthétisés dans la soude 1 N



Chromatogramme HPLC des monoéthers synthétisés dans l'eau



Nous avons comparé les proportions relatives des 6 produits pour les 3 milieux réactionnels (Tableau III-11).

Tableau III-11

Séparation des monoéthers de saccharose par HPLC : influence du solvant sur la répartition des produits.

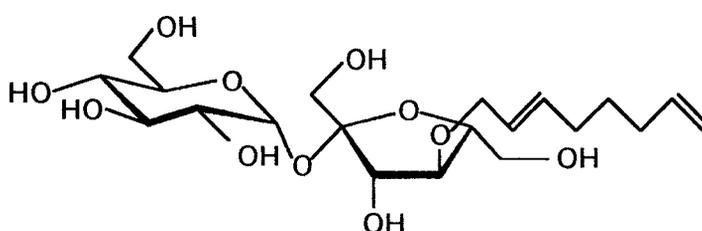
Solvant	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)
DMF	6	14	51	7	19	3
H ₂ O	1	5	9	10	47	28
NaOH (1 N)	1	3	5	8	65	18

Les monoéthers C et E sont déjà identifiés à partir d'échantillons issus des synthèses dans le DMF. Les tests réalisés en milieu aqueux permettent de récupérer une quantité suffisante de monoéther F pour une analyse en spectroscopie RMN.

5.2 - Structure du monoéther F

L'identification du monoéther F est obtenue à partir du spectre ¹H (Cf annexes). La chaîne alkyle est positionnée sur la partie fructose : F₄

Structure du composé F



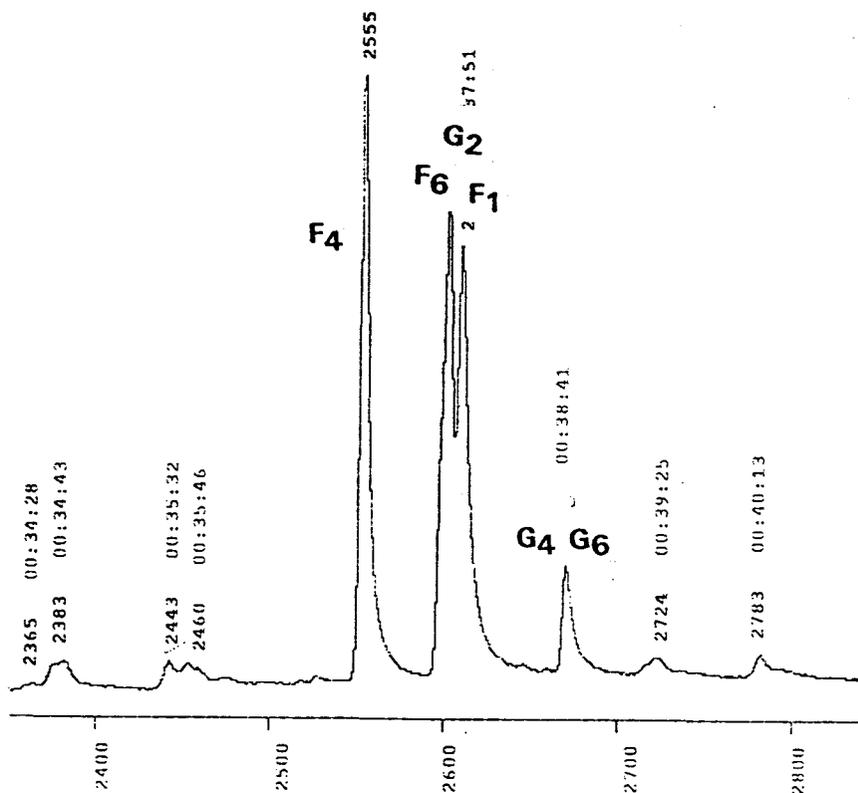
Cette structure peut être confirmée par une analyse de l'ensemble des monoéthers selon la méthode de dérivation décrite dans le chapitre précédent.

Pour l'échantillon des monoéthers du test 2 (DMF) l'étape d'hydrolyse avait rompue la liaison éther entre la chaîne alkyle et le saccharose. Cette rupture peut être liée à la présence de la double liaison de la chaîne. Nous avons alors réalisé l'analyse sur un échantillon hydrogéné de monoéthers. Nous avons alors hydrogéné un échantillon de monoéther et recommencé l'analyse. Les monoéthers sont extraits d'un test réalisé dans la soude 0,1

Nous avons fait subir à notre échantillon les 4 réactions qui conduisent aux dérivés méthylés et acétylés. L'étude en chromatographie gaz a montré que 65% des monoéthers ont une chaîne alkyle greffée sur la partie fructose (contre 42% pour les monoéthers du DMF).

Ce résultat confirme que les réactivités des fonctions alcools du saccharose dépendent du solvant. La partie fructose est plus réactive en milieu aqueux.

Le chromatogramme suivant correspond à des dérivés qui ont conservés la chaîne alkyle. La mauvaise résolution ne nous a pas permis d'identifier tous les produits.



Seul le monoéther F₄ qui a le temps de rétention le plus faible a été identifié. Il représente 33% du mélange.

L'étude réalisée en HPLC indiquait que le monoéther F₁ était majoritaire. Il semble présent dans notre échantillon. Le manque de résolution au niveau du deuxième pic empêche l'interprétation complète de cette analyse. Nous avons uniquement vérifié la synthèse du monoéther F₄.

D - TELOMERISATION AVEC LES MONOSACCHARIDES

En milieu organique le glucose présentait sensiblement la même réactivité que le saccharose vis à vis du butadiène. Nous avons voulu connaître son comportement en milieu aqueux et en milieu basique.

1 - Monosaccharides réducteurs

A 80°C les solutions saturées de α -D-glucose ont une concentration massique voisine de 80% [73]. Par conséquent nous avons travaillé avec la même masse de glucose que de saccharose.

Test 32 :

$\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 20 \text{ mg (0,09 mmol)}$

TPPTS = 150 mg (0,27 mmol)

α -D-glucose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

$\text{H}_2\text{O} = 2 \text{ g}$

ce qui correspond aux rapports molaires :

$\text{TPPTS/Pd} = 3$ $\text{Glu/Pd} = 475$ $\text{BD/Pd} = 3100$ $\text{BD/glu} = 6,25$

Le rapport entre les deux substrats est plus faible, mais le nombre de molécules de butadiène par fonction alcool varie peu : 1,25 pour le glucose et 1,5 pour le saccharose.

Le test 32 a été effectué à 80°C et après 24 h de réaction aucune baisse de pression n'est constatée. Le bilan massique et une CCM ont montré qu'il n'y avait pas eu formation d'éthers.

Deux tests (33, 34) réalisés avec des solutions de soude 0,1 N et 1 N ne se sont pas révélés plus performants. Une faible quantité de monoéthers a été détectée par CCM dans le test 34.

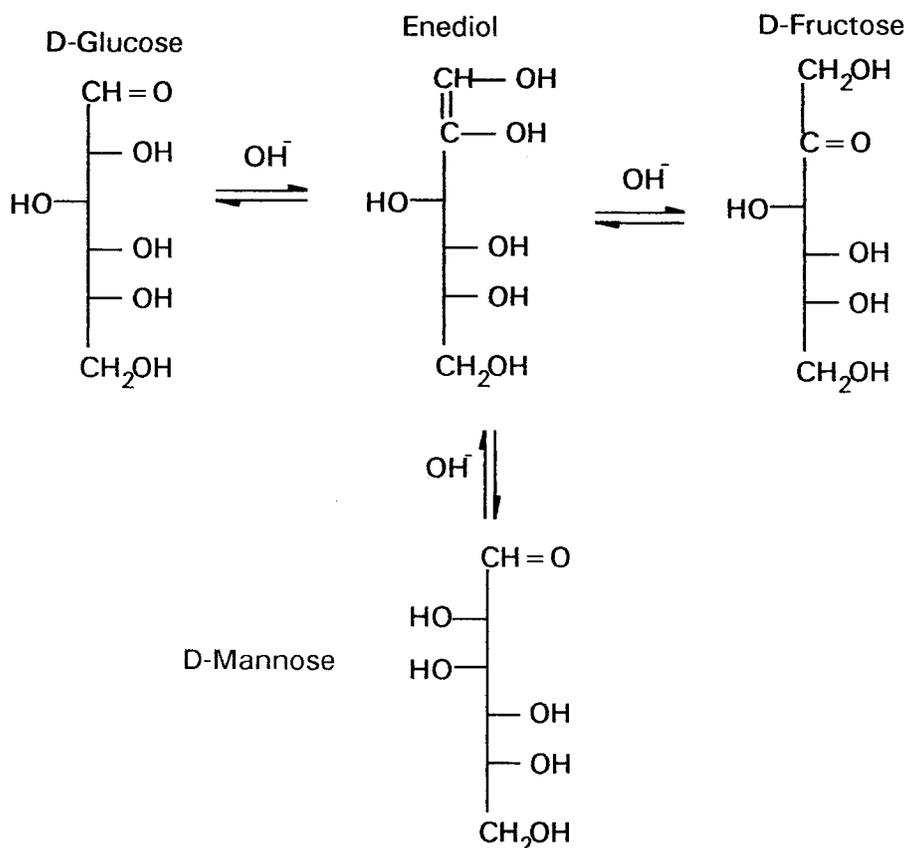
Nous avons remplacé l' α -D-glucose par du D-fructose (test 35) pour un test en milieu basique (1 N), mais le résultat s'est avéré identique.

Ces deux monosaccharides sont réducteurs et subissent le phénomène de mutarotation en milieu aqueux.

De plus, en milieu basique ils s'isomérisent par une réaction d'oxydation-réduction interne [74]. Il se forme un ène-diol instable qui se tautomérise en glucose, fructose ou mannose.

Schéma III-6

Réarrangement du glucose en milieu basique



Il est possible que lors de nos tests les équilibres d'isomérisation prédominent et bloquent la réaction catalytique, ou que la présence de la fonction aldéhydique soit inhibitrice du catalyseur.

2 - Monosaccharide non réducteur

L'isomérisation est évitée lorsqu'un groupement protecteur est additionné sur l'hydroxyle anomérique. Par exemple le méthyl-D-glucopyranoside est un monosaccharide non réducteur dont l'ouverture du cycle est bloquée.

Le test 36 a été réalisé dans la soude 1 N dans les conditions suivantes :

Test 36 :

$\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 20 \text{ mg (0,09 mmol)}$

$\text{TPPTS} = 150 \text{ mg (0,27 mmol)}$

Méthyl-D-glucoside = 8 g (41,2 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

$\text{NaOH} = 2 \text{ ml}$

ce qui correspond aux rapports molaires :



Tout le méthylglucoside est transformé en télomères avec une consommation de butadiène très importante : 87%. Le degré moyen de substitution est égal à 2,9.

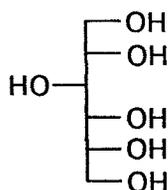
L'excellente réactivité de ce monosaccharide non réducteur prouve que les équilibres d'isomérisation sont responsables des échecs des tests avec le glucose et le fructose.

L'impossibilité de synthétiser des octadiényléthers de glucose en milieu basique est particulièrement décevante, car les dérivés du glucose ont des propriétés tensio-actives supérieures aux éthers de saccharose. En effet une chaîne alkyle comportant 8 carbones est un peu courte pour un disaccharide, mais convient parfaitement aux monosaccharides. L'hydrogénation des octadiénylglucosides conduit aux octylglucosides qui sont actuellement commercialisés et utilisés en biochimie.

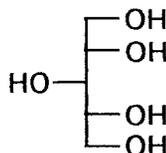
Nous avons par conséquent testé différents composés dont l'hydrophilie s'adapte à la longueur de la chaîne.

E. EXTENSION AUX POLYOLS

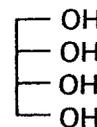
Nous avons utilisé des polyols provenant de l'hydrogénation de sucres : sorbitol, xylitol, erythritol, maltitol, lactitol et palatinit.



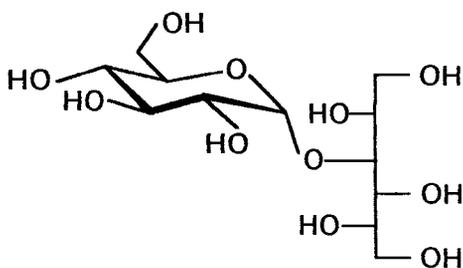
Sorbitol



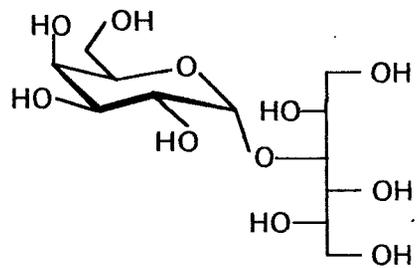
Xylitol



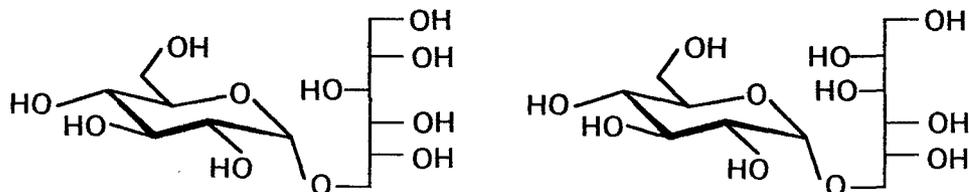
Erythritol



Maltitol



Lactitol



Palatinit (mélange 50/50)

Tous ces produits ont été testé dans les conditions habituelles sans tenir compte de la solubilité de chacun.

Conditions expérimentales : durée 30 mn, température 80°C

Pd(OAc)₂ = 20 mg

TPPTS = 150 mg

Polyols = 8 g

Butadiène = 15 g

NaOH (1 N) = 2 ml

Les résultats sont regroupés dans le tableau III-12.

Tableau III-12

Télomérisation de divers polyols

Test	Polyol	 /Poly	 /OH	conversion du butadiène (%)	*Degré de substitution moyen
37	sorbitol	6,3	1,05	53	1,7
38	xylitol	5,3	1,06	79	2
39	erythritol	4,2	1,05	74	1,6
40	maltitol	12	1,33	38	2,3
41	lactitol	12	1,33	47	2,8
42	palatinit	12	1,33	44	2,6

*Degré estimé par le rapport $\frac{\text{nombre de moles de butadiène consommées}}{2 \times \text{nombre de moles de polyols}}$

Les télomères ont été analysés de la même manière que les dérivés du saccharose :

- la perte de butadiène en dimères reste négligeable : 1% pour le test 33.
- des éthers C₁₆ ont été détectés en spectrométrie de masse FAB.
- les octadiénols sont absents.

Les polyols sont très réactifs. Les dérivés de disaccharides réagissent avec le butadiène dans des proportions semblables à celle du saccharose : dans le test 31, la consommation de butadiène est de 41%, pour les polyols elle est proche de 40%.

Les tests de détergence de ces télomères seront présentés dans le chapitre V.



F - COMPARAISON AVEC LE BREVET HENKEL

Nous avons reproduit le test catalytique concernant le saccharose, décrit dans le brevet Henkel. Il a été adapté à un autoclave de 100 ml.

Test 43 : durée 10 h, température 65°C

$\text{Pd}(\text{acac})_2 = 15 \text{ mg (0,05 mmol)}$

$\text{PPh}_3 = 27 \text{ mg (0,1 mmol)}$

Saccharose = 10,2 g (30 mmol)

Butadiène = 27 g (500 mmol)

$\text{H}_2\text{O} = 2,2 \text{ g (122 mmol)}$

Isopropanol = 16,5 g (275 mmol)

ce qui correspond aux rapports molaires :

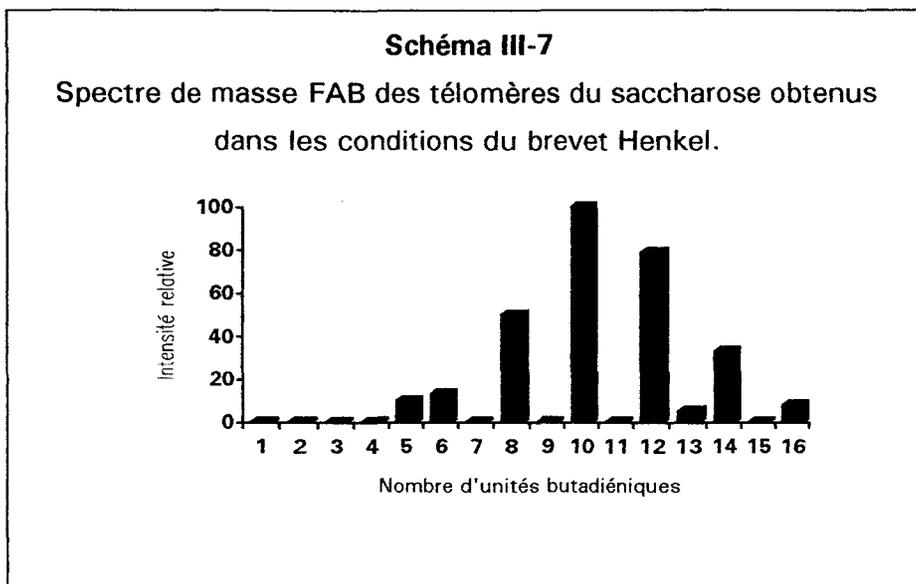
$\text{PPh}_3/\text{Pd} = 2$ $\text{Sac}/\text{Pd} = 600$ $\text{C}_4\text{H}_6/\text{Pd} = 10000$ $\text{C}_4\text{H}_6/\text{sac} = 16,8$

Ce test a été analysé avec nos méthodes habituelles.

En raison de la solubilisation du butadiène dans l'isopropanol, le bilan massique donne une surestimation de la consommation de ce réactif. L'augmentation de masse est égale à 23,6 g. Cette quantité correspond à une consommation de 87% du butadiène initial et est proche du résultat du brevet (conversion > 85%).

Nous avons évalué l'importance des sous produits. Les dimères représentent 14% du butadiène initial (octatriènes-1,3,7 uniquement).

Le spectre de masse FAB indique que le degré de substitution est élevé (Schéma III-7).



Le degré de substitution des télomères est trop élevé pour une analyse en chromatographie phase gaz. Le spectre de masse FAB confirme la valeur de N du brevet. Le saccharose est lié en moyenne à 10,5 unités butadiéniques. Avec notre hypothèse habituelle nous obtenons : $N = 5,25$ (brevet $N = 5,5$).

La réactivité obtenue avec l'association eau-isopropanol est intéressante. Pour la comparer avec notre système nous devons réaliser des tests dans des conditions identiques.

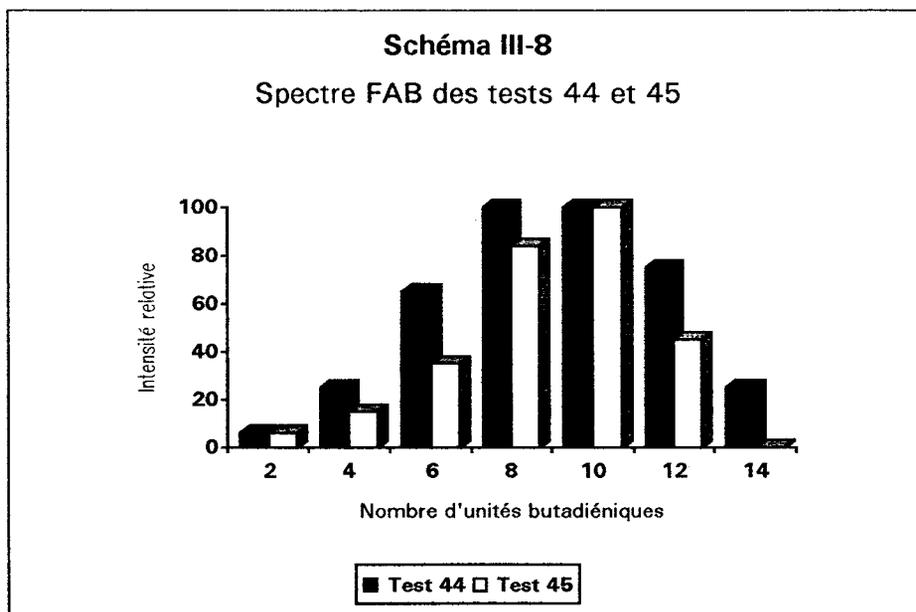
Les tests seront effectués à 65°C avec les proportions suivantes :

Sac/Pd = 600 $\text{---}/\text{Pd} = 10000$ $\text{---}/\text{sac} = 16,8$

Tableau III-13

	Test 44	Test 45
Solvant	NaOH 1 N 2 g	H ₂ O : 2,2 g Isopropanol : 16,5 g
Pd	Pd(OAc) ₂ : 8,7 mg	Pd(acac) ₂ : 15 mg
L	TPPTS : 66 mg	PPh ₃ : 27 mg
sucre	saccharose : 8 g	saccharose : 10,2 g
diène	butadiène : 21,2 g	butadiène : 27 g

Les télomères ont été étudiés en spectrométrie de masse FAB.



Les degrés moyens de substitution N déterminés à l'aide du spectre FAB sont très proches : 4,5 pour le test 44 et 4,4 pour le test 45. Ces valeurs indiquent que l'analyse en chromatographie phase gazeuse est encore impossible.

Les produits ont été peracétylés et nous avons détectés dans les deux cas des éthers ayant des chaînes grasses de 16 carbones.

La quantité de dimères est plus importante dans le mélange eau/isopropanol : 4% du butadiène initial. Les éthers provenant de la télomérisation avec l'isopropanol sont

également présents (1%) et nous avons détecté des traces octadiénols. Dans la soude la perte en butadiène est inférieure à 1% et il n'y a pas d'autres sous-produits.

Les test 44 et 45 montrent que les deux systèmes ont des activités analogues. La soude permet néanmoins de limiter la production de sous-produits.

G - CONCLUSION

Nous sommes parvenu à éliminer les problèmes de purification des produits en remplaçant le DMF par de l'eau.

La catalyse en milieu aqueux n'est possible qu'avec des solutions saturées ou très concentrées de sucres non réducteurs. Pour ces sirops, un ajout de soude facilite la dissolution des sucres et améliore ainsi très nettement la réactivité du système.

En milieu basique le saccharose se trouve en grande partie sous forme saccharate. En raison de l'effet inductif des oxygènes nombreux dans la molécule, les fonctions alcools de ce sucre sont plus acides ($pK_a \approx 12$) que les alcools ordinaires. Or l'étude bibliographique (Cf § I-C-3) a montré que le phénol était plus réactif que l'alcool benzylique à cause de son acidité. En effet, dans le cycle catalytique c'est la forme alcoolate qui réagit sur le complexe. Ainsi plus la quantité de saccharate est importante plus l'activité est élevée.

Néanmoins nous nous heurtons toujours à la même difficulté : les réactions successives compétitives. Le monoéther est plus réactif dans les sirops basiques que dans le DMF. Il n'est pas possible de s'arrêter aux monoéthers et le degré moyen de substitution dépend beaucoup de la durée de la réaction. Il a été remarqué qu'à faible temps réactionnel, la sélectivité en monoéthers peut être importante, mais au détriment de la conversion en saccharose. Les essais qui suivent vont viser à tenter de palier cette difficulté par l'utilisation de techniques d'extraction en cours de catalyse. Il a été remarqué qu'à faible temps réactionnel, la sélectivité en monoéthers peut être importante, mais au détriment de la conversion en saccharose. Les essais qui suivent vont tenter de palier cette difficulté par l'utilisation de techniques d'extraction au cours de la catalyse.

Chapitre IV

La télomérisation en milieu biphasique

A - INTERET DU SYSTEME BIPHASIQUE

Pour mettre à profit la bonne activité rencontrée en milieu basique, il faudrait extraire du milieu réactionnel le monoéther au fur et à mesure de sa formation.

L'addition d'un solvant non miscible avec l'eau doit permettre de réaliser la catalyse en milieu aqueux et de récupérer le monoéther dans la phase organique.

La séparation biphasique eau-solvant organique est de ce fait à l'origine du développement des phosphines hydrosolubles, la récupération du métal représente un enjeu économique important. Parmi toutes les solutions envisageables [75], la catalyse en système biphasique est la plus intéressante puisqu'elle permet d'isoler le catalyseur par une simple décantation. Les produits étant le plus souvent solubles dans la phase organique, les recherches se sont orientées vers la synthèse de ligands capables de solubiliser les complexes organométalliques dans l'eau.

Nous avons vu dans le paragraphe III.A.2., que lors de l'hydroformylation du propène, le produit se séparait de la phase aqueuse spontanément. Il en est de même pour la télomérisation du méthanol en milieu aqueux [76]. Le milieu réactionnel devient progressivement biphasique, la deuxième phase est créée par les télomères.

1 - Régime discontinu ou continu

L'utilisation d'un système biphasique peut se faire de façon continue ou discontinue.

En mode discontinu, la réaction est stoppée après une faible conversion du saccharose, le monoéther est extrait par un solvant, et ensuite la solution basique est recyclée. Dans notre cas, il est difficile de déterminer l'instant le plus adéquat pour l'arrêt de la manipulation. Les tests 28 et 29 ont montré que la réaction était très rapide : en 3 minutes une grande partie du saccharose a réagi, tout comme les monoéthers qui ne sont plus majoritaires. L'interruption doit être réalisée dans un intervalle très court : entre 20 et 23 minutes de réaction.

Nous pouvons cependant envisager de ralentir volontairement la catalyse pour mieux contrôler la synthèse des monoéthers et connaître avec plus d'exactitude la durée de réaction qui conduit à une bonne sélectivité. La réduction de la quantité de catalyseur et l'abaissement de la température à 50 °C répondent à ce critère. La variation de ces deux paramètres est, de plus, économiquement avantageuse. Cependant, l'inconvénient majeur du mode discontinu concerne la récupération des télomères. Elle doit s'effectuer sous atmosphère inerte pour ne pas détruire l'espèce catalytique active Pd^0L_n .

Nous n'avons donc pas examiné ce type de procédé. Nous lui avons préféré le régime continu dans lequel un solvant organique est additionné à la solution basique au début de la réaction.

La catalyse serait réalisée dans la phase aqueuse jusqu'à une consommation quasi totale du saccharose. Au cours de la manipulation, les monoéthers migreraient dans la phase organique, une décantation permettant de les récupérer.

En travaillant sous atmosphère inerte, le palladium zérovalent peut être réintroduit dans de nouveaux sirops de saccharose.

Le régime continu et le mode discontinu devraient ainsi avoir l'avantage de séparer les télomères du catalyseur. En principe, les éthers ne seraient plus pollués par le palladium et pourraient se prêter à utilisation en cosmétologie, dans l'agro-alimentaire, etc...

2 - Choix du solvant organique

Le solvant organique nécessaire à la création d'un milieu biphasique doit posséder les propriétés suivantes :

- a) être non miscible avec l'eau
- b) solubiliser les monoéthers de saccharose
- c) ne pas solubiliser trop de butadiène
- d) ne pas réagir avec le butadiène par télomérisation

Lors de l'étude des télomères, nous avons constaté que les monoéthers étaient très solubles dans l'éthanol et le méthanol. Ces solvants ne conviennent pas car ils ne vérifient pas les caractéristiques a) et d).

La solubilité des télomères dépend de leur degré de substitution. Les triéthers et les éthers plus substitués se présentent sous forme d'huiles solubles dans des solvants peu polaires tels que le chloroforme et l'éther. Si nous utilisons le chloroforme, les télomères ne seront extraits qu'après avoir subi plusieurs substitutions car les monoéthers préféreront rester dans la solution basique et pourront réagir à leur tour. En effet, l'extraction des monoéthers, qui possèdent plus de fonctions alcools, nécessite des solvants très polaires.

Il nous faut donc choisir des solvants ayant la plus grande polarité tout en respectant les 4 exigences précédentes.

Nous avons relevé dans la bibliographie deux solvants utilisés pour la récupération des éthers de sucres : l'acétate d'éthyle et la butanone.

Brown et ses collaborateurs [25] ont synthétisé des α -D-alkylglucosides qu'ils ont ensuite séparés du glucose par addition d'eau et d'acétate d'éthyle. Les éthers glycosidiques se solubilisent dans la phase organique et sont ainsi isolés du mélange réactionnel.

El-Nokaly [37] a aussi employé la butanone pour extraire les dodécyléthers de saccharose. Ce solvant a permis de récupérer un mélange contenant 63% de diéthers, 34% de monoéthers et 3% de saccharose.

Nos premiers essais ont donc été accomplis avec ces deux solvants.

B - ADDITION D'ACETATE D'ETHYLE

1 - Mélange H₂O/EtOAc

Nous avons voulu dans un premier temps utiliser un autoclave à agitation mécanique pour améliorer le contact entre les deux solvants.

Le test catalytique 46 a été réalisé sans soude. Nous avons additionné à notre mélange habituel une quantité arbitraire d'acétate d'éthyle : 10 ml.

Test 46 : (durée : 24 h, température : 80°C)

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 150 mg (0,35 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

H₂O = 2 ml

Acétate d'éthyle = 10 ml

ce qui correspond aux rapports molaires :

TPPTS/Pd = 3 Sac/Pd = 262 /Pd = 3100 /sac = 12

Notre milieu réactionnel présente en réalité 3 phases. La phase aqueuse contient le système catalytique (Pd(OAc)₂, TPPTS) et le saccharose. La deuxième phase correspond à l'acétate d'éthyle et la troisième au butadiène.

Ce premier essai n'a pas abouti. L'agitation mécanique en est peut-être la cause. Le saccharose, qui n'est pas au préalable dissous, se trouve au fond de l'autoclave et les

pales de l'agitateur l'atteignent avec difficultés. La formation du sirop est très lente. Ainsi le catalyseur n'étant plus placé dans des conditions appropriées est inactif.

Nous avons multiplié les quantités de catalyseur, de sucre et d'eau par 6. Ces deux derniers produits occupent un important volume dans l'autoclave, ce qui ne permet pas une augmentation de volume des autres constituants. Le test 47 a donc été réalisé dans les conditions stoechiométriques :

Test 47 : (durée : 24 h, température : 80°C)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 120 \text{ mg (0,54 mmol)}$

TPPTS = 900 mg (1,6 mmol)

Saccharose = 48 g (140 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

$\text{H}_2\text{O} = 6 \text{ ml}$

Acétate d'éthyle = 10 ml

ce qui correspond aux rapports molaires :

TPPTS/Pd = 3 Sac/Pd = 260 /Pd = 520 /sac = 2

Le test 47 a également échoué. Nous en concluons que l'introduction de l'acétate d'éthyle inhibe la catalyse.

2 - Mélange NaOH/EtOAc

Nous avons tenté de faire démarrer la réaction en introduisant de la soude. La manipulation est réalisée dans l'autoclave à agitation magnétique. Nous avons utilisé les quantités des conditions expérimentales du test 21 auxquelles nous avons ajouté 5 ml d'acétate d'éthyle :

Test 48 : (durée : 20 h, température : 80°C)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 20 \text{ mg (0,09 mmol)}$

TPPTS = 150 mg (0,35 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

NaOH (1 N) = 2 ml

Acétate d'éthyle = 5 ml

ce qui correspond aux rapports molaires :

TPPTS/Pd = 3 Sac/Pd = 262 /Pd = 3100 /sac = 12

Nous avons constaté que la pression au début de la réaction n'est que de 8 bar. Ce phénomène s'explique par la solubilisation du butadiène à la fois dans le sirop et le solvant organique.

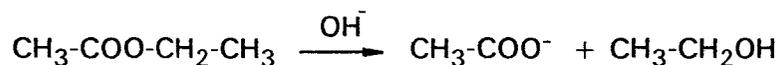
Malheureusement les résultats du test 48 ne sont pas meilleurs. Dans la phase aqueuse nous n'avons détecté par CCM que des traces de monoéthers. Par contre il n'y a pas de télomères dans la partie organique (rappelons que dans les mêmes conditions, cf § III-C-4, une conversion de 87%, en 30 minutes, est observée sans acétate d'éthyle).

L'addition de 5 ml d'acétate d'éthyle freine donc considérablement la catalyse. Pourtant un test catalytique réalisé avec uniquement ce solvant (catalyseur $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3) montre que la télomérisation peut s'accomplir sur la petite quantité de saccharose qui parvient à se dissoudre dans EtOAc. En raison de la faible concentration de sucre la réaction est lente. Les monoéthers deviennent facilement majoritaires et se transforment en produits plus substitués. Par conséquent, même avec une très faible conversion de saccharose, la sélectivité est absente. Nous pouvons en déduire que l'acétate d'éthyle n'est certes pas un poison pour le catalyseur, mais est impropre à notre objectif.

Pour expliquer l'influence de EtOAc nous pouvons considérer que ce solvant crée une barrière entre le butadiène et le sirop de sucre. Il solubilise le diène comme l'indique la pression dans l'autoclave, ce qui diminue fortement la concentration du diène dans le sirop et par suite la vitesse de la réaction.

3 - Conclusion

Nous avons constaté que l'addition de soude améliorerait légèrement les résultats. L'efficacité du système pourrait être augmentée avec des solutions encore plus basiques. Toutefois il faut tenir compte de la réaction de saponification qui se produit entre EtOAc et NaOH en milieu basique :



Cette réaction génère de l'éthanol qui peut réagir en télomérisation avec le butadiène. L'acétate d'éthyle ne peut donc pas être employé avec une solution trop concentrée de soude.

Puisque la réactivité dans les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOAc}$ est quasi inexistante, nous devons choisir un autre solvant organique.

La deuxième remarque importante de ces essais concerne la répartition des produits entre les deux solvants. Car même si l'activité catalytique était conservée, le solvant ne convient pas : il n'est pas parvenu à extraire les monoéthers de la solution basique.

L'acétate d'éthyle était utilisé pour extraire des octylglycosides qui ont un HLB estimé à 12,3 (Cf I-A.3.). La valeur du HLB des mono-octadiényléthers de saccharose est supérieure. Le test 48 a prouvé que l'acétate d'éthyle n'était pas un solvant assez polaire pour séparer les monoéthers.

C - ADDITION DE BUTANONE

1 - Mélange NaOH/butanone = 2/5

Nous avons remplacé pour le test 49 l'acétate d'éthyle par la butanone :

Test 49 : (durée : 30 mn, température : 80°C)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 20 \text{ mg (0,09 mmol)}$

TPPTS = 150 mg (0,35 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

NaOH (1 N) = 2 ml

Butanone = 5 ml

ce qui correspond aux rapports molaires :

$\text{TPPTS/Pd} = 3$ $\text{Sac/Pd} = 262$ $\text{C}_4\text{H}_6/\text{Pd} = 3100$ $\text{C}_4\text{H}_6/\text{sac} = 12$

Comme précédemment la pression au début de la réaction est de 8 bar. Mais assez rapidement nous constatons une baisse de pression qui s'accompagne d'une légère augmentation de température : la butanone ne semble pas modifier l'activité habituelle des solutions de soude 1 N.

Cette observation nous conduit à limiter la durée du test à 30 mn pour le comparer avec le test 31.

Après réaction, la pression finale est de 5 bar. Nous avons constaté avec surprise que le brut réactionnel était monophasique : les propriétés tensio-actives des éthers de saccharose sont à l'origine de ce phénomène car elles abaissent les tensions interfaciales de ces deux solvants.

Le bilan massique montre que la solution a consommé 64% du butadiène initial. Ce pourcentage ne correspond plus à la consommation réelle du diène car une partie reste

solubilisée, même après dégazage, dans la butanone. La perte du butadiène en dimère n'augmente pas : 1,5% (OT-1,3,7 : 86%, VCH : 14%).

La conversion du saccharose est pour la première fois totale. L'analyse en GC HT5 des télomères peracétylés permet de calculer les proportions de chaque éthers et de les comparer avec les résultats du test 31 dans le tableau IV-1 :

Tableau IV-1

Comparaison entre les produits obtenus en milieu basique et ceux obtenus avec le système biphasique soude-butanone

Test	Conversion du saccharose (%)	Monoéthers (%)	Diéthers (%)	Triéthers (%)	Tétraéthers (%)
31	87	C ₈ : 8 C ₁₆ : 6	C ₈ : 24 C ₈ ,C ₁₆ : 8	27	27
49	100	C ₈ : 0 C ₁₆ : 4,5	C ₈ : 15 C ₈ ,C ₁₆ : 14	43,5	23

Remarque : tout comme le test 31, les pourcentages des télomères du test 49 ne sont qu'une estimation de la réalité puisque la quantité des tétraéthers laisse prévoir l'existence de pentaéthers non détectables dans nos conditions.

Nous avons évalué le degré moyen de substitution N à 3 contre 2,7 pour le test 31. Le comportement de la butanone n'est pas comparable avec celui de l'acétate d'éthyle. L'introduction de la cétone conserve et même améliore légèrement l'efficacité du système en milieu basique.

Cependant, la butanone n'a pas pu tenir son rôle de solvant d'extraction. Ce phénomène est lié à la nature des produits de la télomérisation. Nous avons synthétisé une trop grande quantité d'éthers tensio-actifs par rapport aux volumes des deux solvants. Pour conserver un système biphasique, nous avons limité la quantité de surfactants, ce qui revient à abaisser la concentration initiale en sucre.

2 - Mélange NaOH/butanone = 1/3

Nous avons choisi arbitrairement de travailler avec 2 g de saccharose, 10 ml de soude et 30 ml de butanone. Sachant que dans ces conditions, les propriétés "activantes" des solutions saturées sont perdues, le temps réactionnel a été augmenté à 3 h.

Test 50 : (durée : 3 h)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 20 \text{ mg (0,09 mmol)}$

TPPTS = 150 mg (0,35 mmol)

Saccharose = 2 g (5,8 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

NaOH (1 N) = 10 ml

Butanone = 30 ml

ce qui correspond aux rapports molaires :

TPPTS/Pd = 3 Sac/Pd = 47,5 /Pd = 3100 /Sac = 48

Les 30 ml de butanone solubilisent une plus grande quantité de butadiène que précédemment. Par conséquent la pression initiale est plus faible : 5 bar. Elle n'évolue pas au cours de la réaction.

Cette fois nous avons obtenu un brut réactionnel biphasique. La phase aqueuse contient 1 g de saccharose et des traces de monoéthers. La partie organique est composée de télomères, de traces de saccharose et de dimères du butadiène (1%). La conversion du sucre est donc de 50%.

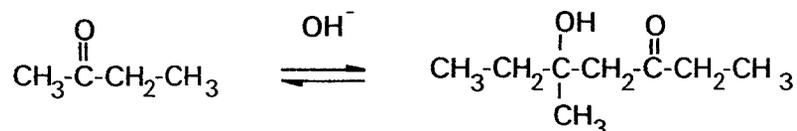
Le chromatogramme en GC HT5 des télomères est proche de celui du test 49. Dans le spectre de masse FAB⁺, deux éthers sont majoritaires : les triéthers et les tétraéthers.

C.3. Conclusion

Les propriétés tensio-actives des télomères nous obligent à travailler avec des solutions peu concentrées. L'activité est de ce fait diminuée.

L'extraction des télomères au cours de la réaction s'est effectuée sur des polyéthers : di, tri et tétra. Le monoéther est trop polaire pour être extrait, par la butanone, il subit une deuxième substitution avant de migrer de la solution basique vers le solvant organique. Il réagit mieux que le saccharose puisqu'il n'est présent que sous forme de traces dans la phase aqueuse.

Le deuxième inconvénient de la butanone concerne la réaction de crotonisation : la condensation est catalysée par les ions OH⁻.



Nous avons remplacé ce solvant par une cétone plus encombrée et moins crotonisable : la 4-méthyl-2-pentanone.

D - ADDITION DE 4-METHYL-2-PENTANONE

Dans le test catalytique précédent, la concentration de saccharose était abaissée dans le but d'obtenir un mélange biphasique. Nous avons souhaité néanmoins employer une quantité de sucre plus importante : 4 g dans 10 ml de soude. La proportion volumique entre les deux solvants n'a pas été modifiée : soude/cétone = 1/3.

Tests 51, 52, 53 :

Pd(OAc)₂ = 10 mg (0,045 mmol)

TPPTS = 75 mg (0,13 mmol)

Saccharose = 4 g (11,7 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

NaOH (1 N) = 10 ml

Butanone = 30 ml

ce qui correspond aux rapports molaires :

TPPTS/Pd = 3 Sac/Pd = 262 /Pd = 6200 /sac = 24

L'évolution de la réaction a été étudiée par la réalisation de trois tests catalytiques de durées 1 h, 2 h et 3 h. Dans les trois cas le mélange réactionnel est resté biphasique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2

Evolution de la télomérisation en milieu soude/méthylpentanone
au cours du temps

Test	Durée (h)	Conversion du saccharose (%)	^a Dimères du butadiène (%)
51	1	30	1
52	2	52	1,8
53	3	60	2,1

^a Dimères : OT-1,3,7 (71%), VCH (21%), MVCP (8%)

La phase aqueuse contient du saccharose qui n'a pas réagi et des traces de monoéthers. La partie organique, après évaporation du solvant, a été analysée par GC HT5. Les chromatogrammes des 3 essais sont identiques et permettent d'établir les proportions de chaque éther.

Tableau IV-3

Effet du temps réactionnel sur la répartition des éthers de saccharose
en milieu soude/méthylpentanone

Test	Monoéthers (%)	Diéthers (%)	Triéthers (%)	Tétraéthers (%)	N
51	C ₈ : 7 C ₁₆ : 8	45	37	3	2,3
52	C ₈ : 5 C ₁₆ : 9	39	44	3	2,4
53	C ₈ : 2 C ₁₆ : 8	34	48	8	2,5

Nous pouvons faire plusieurs remarques :

- Les diéthers et les triéthers sont majoritaires. Ils représentent à eux deux plus de 80% des télomères.

- Les pourcentages évoluent très légèrement en fonction de la durée de la réaction. Il se produit un décalage vers les composés plus substitués comme l'indique la faible variation du degré N.

- Contrairement au test avec la butanone, une petite quantité de monoéther réussit à migrer dans la phase organique.

- La vitesse de consommation du saccharose diminue avec le temps réactionnel. En effet, la solution s'appauvrit, et cette baisse de concentration influe sur la réactivité.

- Les pourcentages de butadiène transformé en télomères ne sont pas importants : 6%, 11% et 13% (pourcentages calculés à partir des résultats des tableaux IV-2 et IV-3).

La phase organique a été étudiée en spectroscopie RMN ^{31}P . L'absence de signaux après une longue accumulation montre que la TPPTS et par conséquent le complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_x$ ne sont pas, même en partie, solubilisés dans la cétone.

E - CONCLUSION

La réalisation d'un système biphasique conduisant à une meilleure sélectivité en monoéthers est confrontée à des problèmes liés au choix du solvant organique.

Tout d'abord, le solvant ne doit pas freiner la diffusion du butadiène dans le sirop. Mais surtout, il faut éviter les réactions secondaires entre le solvant et la soude (saponification, crotonisation ou télomérisation).

Par conséquent il est très difficile de trouver un solvant capable de répondre à toutes ces exigences.

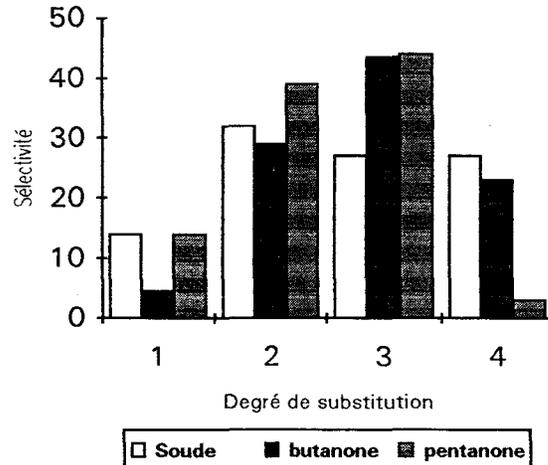
La 4-méthyl-2-pentanone permet d'obtenir un mélange de diéthers et de triéthers dont les proportions sont quasiment constantes au cours de la réaction. Ceci est un avantage important par rapport à la même réaction en solution basique sans solvant extractant.

Nous avons représenté la répartition des produits obtenus dans les trois solvants suivants :

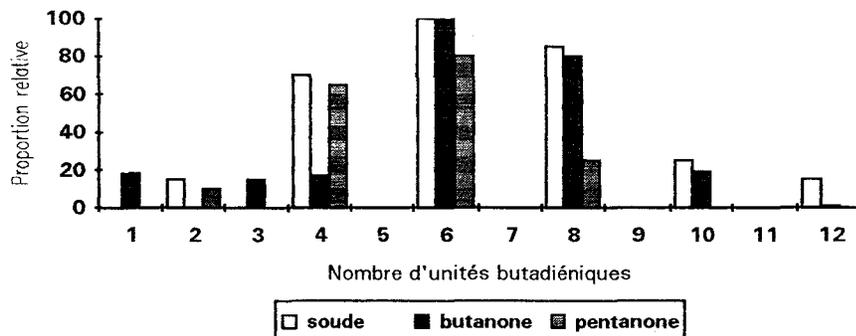
- Solution de soude 1 N (test 31)
- Système biphasique NaOH 1 N/butanone (test 49)
- Système biphasique NaOH 1 N/méthylpentanone (test 52)

Ces tests sont comparés à partir des sélectivités calculées par GC HT5 et à partir des spectres FAB.

Sélectivités calculées par GC HT5



Spectres de masse FAB



Ces deux histogrammes montrent que les tests réalisés dans la soude sont les moins sélectifs : la gamme des télomères est la plus étendue. Le décalage vers des produits moins substitués quand on remplace la butanone par la méthylpentanone est également mis en évidence.

Le système biphasique NaOH/méthylpentanone est donc très intéressant pour l'amélioration de la sélectivité. Néanmoins, l'activité faiblit en raison de la diminution de la concentration de saccharose : il conviendrait d'alimenter l'autoclave en continu pour améliorer les rendements.

Chapitre V

Structure et propriétés des télomères

A - STRUCTURE DES MONOETHERS

Dans les chapitres II et III nous avons montré que la composition des monoéthers de saccharose dépendait du solvant des tests catalytique.

En milieu organique le produit majoritaire est le 2-octadiényléther. La position de la chaîne sur une fonction alcool secondaire est inattendue car la télomérisation favorise habituellement les alcools primaires.

La réactivité des groupements hydroxyles a été étudiée par Reinefeld [77] lors de l'alkylation du saccharose par le bromure de benzyle. L'ordre de réactivité est le suivant : 2-OH > 3'-OH > 1'-OH > 3-OH. La fonction alcool du carbone G₂ est secondaire, mais c'est la fonction la plus acide car elle se situe à proximité de la liaison osidique.

Ainsi, pour la télomérisation dans le DMF, l'accrochage de la chaîne a lieu sur la position la plus acide. L'encombrement stérique n'intervient pas.

Par contre en milieu aqueux, cette logique n'est plus confirmée. La conformation du saccharose dans l'eau est controversée [78, 79] : la persistance de la liaison hydrogène intramoléculaire entre OH de F₁ et O de G₂ de la structure cristalline du saccharose est discutée.

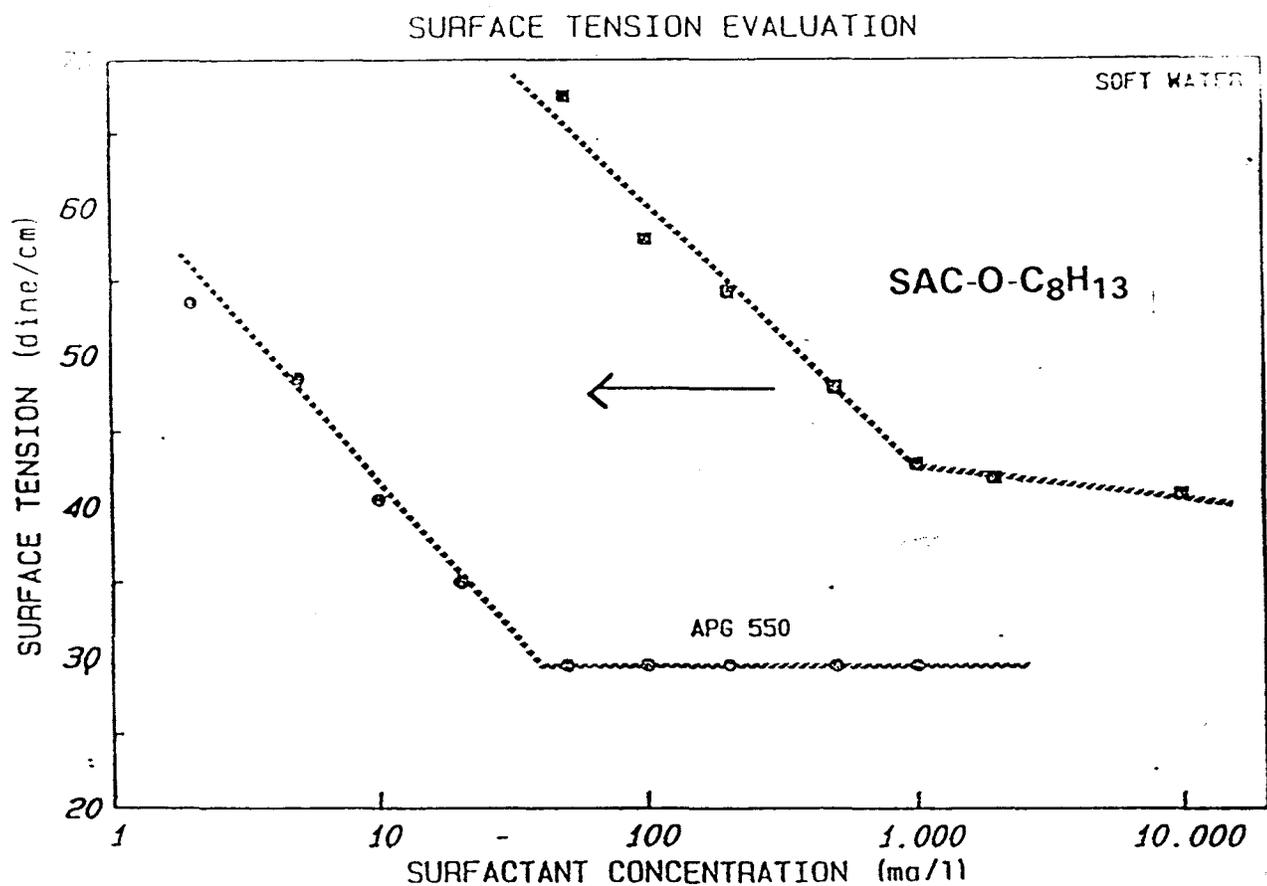
En milieu basique le saccharose (pK_{a1} = 12,7 et pK_{a2} = 13,1) se trouve sous forme saccharate. L'encombrement stérique a donc une influence plus grande.

La télomérisation entre le glucose et le butadiène n'a pu être réalisée qu'en milieu organique. Dans ce cas la réaction est régiosélective et génère des dérivés glucosidiques. Ce comportement est conforme aux résultats décrits dans la littérature.

B - PROPRIETES DES TELOMERES

La détermination de la concentration micellaire critique des monoéthers de saccharose a été réalisée sur un échantillon obtenu dans le DMF.

Ces télomères ont été comparés avec les alkylpolyglucosides (APG 550) précédemment décrits (Cf § I-B.3.1).



Nous désirons synthétiser des surfactants qui ont une concentration micellaire critique comprise entre 1 mg/l et 500 mg/l, leur tension de surface étant d'environ 25-35 mN/m.

L'octadiénylesaccharose ne convient donc pas. La chaîne alkyle n'est pas assez longue.

Nous avons également déterminé la CMC d'autres télomères. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-1.

Tableau V-1
Détermination des CMC des télomères

Télomères	CMC (mg/l)	Tension de surface (mN/m)
Diéthers/Triéthers (50/50) de saccharose	1,5	32,2
Maltitol	3	33
Lactitol	2,3	30
Palatinit	1,5	30,5

Température : 60°C

Contrairement aux octadiénylesaccharoses, ces télomères sont trop hydrophobes.

Nous avons calculé les valeurs HLB de différents éthers de saccharose selon la formule décrite dans le paragraphe I-A-3 :

- Dodécylsaccharose = 13,4
- Octadiénylesaccharose = 15,2
- Héxadécatétraénylesaccharose = 12,2
- Mélange dioctadiényl/trioctadiényl (50/50) saccharose = 11,2
- Mélange monoctadiényl/dioctadiényl (50/50) saccharose = 13,7
- Mélange monoctadiényl/héxadécatétraényl (50/50) saccharose = 13,7

D'après les résultats de la littérature, une chaîne grasse de 12 carbones convient parfaitement au saccharose. Pour obtenir le même indice HLB que le dodécylsaccharose il faudrait avoir un mélange de télomères du type : monoéthers C₈/diéthers C₈ = 50/50 ou monoéthers C₈/monoéthers C₁₆ = 50/50.

Le premier mélange pourrait être synthétisé dans un système biphasique avec un solvant organique plus performant que la méthylpentanone. Les monoéthers à longue chaîne ne seront formés en quantité suffisante que si nous changeons de système catalytique.

Chapitre VI

Partie expérimentale

A - PRODUITS ET REACTIFS

1 - Les solvants

Les solvants qui proviennent de différentes sociétés (DMF : Janssen, EtOAc : SDS, butanone et 4-méthyl-2-pentanone : Aldrich) n'ont subi aucun traitement de purification et peuvent contenir un certain pourcentage d'eau.

2 - Les réactifs

- Le saccharose que nous avons utilisé est le sucre en poudre commercialisé par la société Béghin-Say.

- Les autres sucres (α -D-glucose, D-fructose et méthyl- α -D-glucose) proviennent de la société Aldrich.

- Les polyols nous ont été fournis par la société Cerestar.

- Le butadiène N25 de l'Air Liquide est utilisé sans purification préalable.

- La triphénylphosphine, les sels de palladium et les complexes Pd⁰ sont des produits commerciaux employés sans purification.

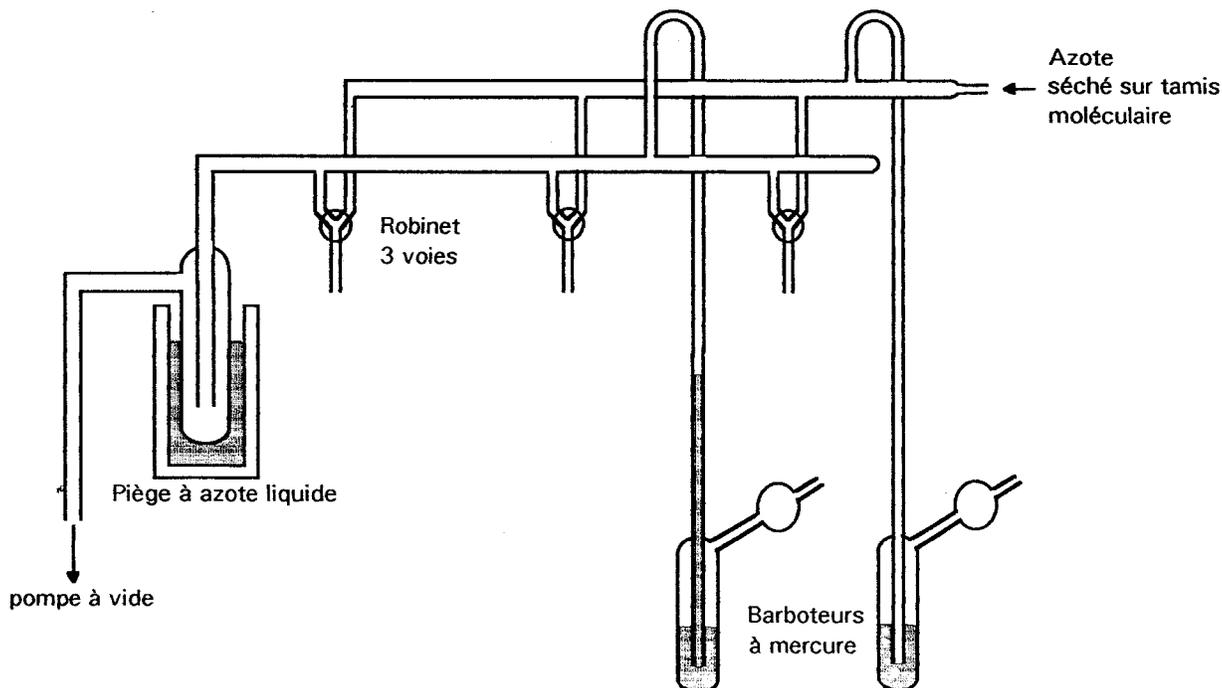
- La TPPTS est un mélange de 90% de triphénylphosphine trisulfonée et 10% de triphénylphosphine disulfonée.

B - TESTS DE TELOMERISATION

1 - Rampe

Lors de la mise en oeuvre d'une réaction, l'introduction des solvants et du butadiène est effectuée sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte en verre composée d'une ligne à azote et d'une ligne à vide (schéma VI-1).

Schéma VI-1
Rampe mixte vide-azote



2 - Autoclave

La majorité des tests a été effectuée dans un autoclave en acier inoxydable à double enveloppe d'une capacité de 100 ml et muni d'une agitation magnétique. Ce réacteur est équipé d'un manomètre 0-40 bar, d'une prise de température, d'une arrivée de gaz, d'un orifice permettant l'introduction de produits et d'une pastille de sécurité. Le chauffage est assuré par une circulation d'eau.

Les tests en milieu biphasique $H_2O/EtOAc$ ont été réalisés dans un autoclave à agitation mécanique, d'une capacité de 100 ml et muni d'un manomètre 0-160 bar. Le chauffage a été assuré par un four électrique.

3 - Mode opératoire

Le mode opératoire est le même pour tous les essais catalytiques; les quantités de produits ont été indiquées pour chaque test. Lors des réactions en milieu biphasique nous avons introduit en premier l'eau, puis le solvant organique.

Le sucre, le palladium et la phosphine sont introduits dans l'autoclave contenant un barreau aimanté. L'air est éliminé par trois purges "vide-azote". Le solvant, préalablement dégazé, est ajouté sous atmosphère d'azote. L'autoclave est aussitôt refroidi à $-10^{\circ}C$

par un cryostat. Le butadiène est piégé dans un tube de Schlenck refroidi à - 40°C dans un Dewar contenant un mélange acétone/azote liquide; il est ensuite transféré sous atmosphère d'azote dans l'autoclave. L'agitation magnétique est déclenchée en même temps que le chauffage par circulation d'eau préchauffée à 80°C.

Avec l'autoclave à double enveloppe la période de chauffe est courte : 10 à 15 minutes. Pour les premiers tests réalisés dans le DMF ou dans l'eau cette période n'est pas comptabilisée dans la durée de réaction. Par contre les essais en milieu basique étant plus rapides, le début de la manipulation correspond au déclenchement du chauffage et de l'agitation.

Lorsque le test est terminé, l'autoclave est refroidi par circulation d'eau froide et l'ouverture d'une vanne permet d'évacuer le butadiène qui n'a pas réagi.

C - METHODES D'ANALYSES

1 - La chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince est la première analyse qualitative effectuée sur les produits de la réaction. L'adsorbant est du gel de silice déposé sur feuilles d'aluminium (Merck : Kieselgel 60 F₂₅₄). Nous avons utilisé différents éluants :

- éluant A : chloroforme 40 ml, méthanol 30 ml, acétone 20 ml, eau 10 ml.
- éluant B : dichlorométhane 65 ml, éthanol 35 ml, eau 5 ml.
- éluant C : dichlorométhane 80 ml, éthanol 20 ml, eau 1,5 ml.

Les éluants A et B conviennent aux dérivés du saccharose, l'éluant C est le plus approprié pour les éthers des monosaccharides.

Deux produits commerciaux , l'octylglucopyranoside et le dodécylglucopyranoside (Fluka), sont utilisés comme référence pour les tests du glucose.

Les produits sont révélés en plongeant les plaques dans une solution d'acide sulfurique à 10% dans l'éthanol, puis en les chauffant. Les composés sont carbonisés et apparaissent sous forme de tâches noires.

2 - Analyse des sous-produits

Le solvant, le butadiène et les sous-produits sont séparés du brut réactionnel par une distillation sous vide. Ils sont récupérés dans un tube de Schlenck refroidi par de l'azote liquide.

Pour les essais en milieu aqueux les sous-produits sont solubilisés dans l'éther. Pour les tests en système biphasique la distillation est réalisée sur la phase organique.

L'analyse des produits évaporés est effectuée par chromatographie en phase gaz :

Appareillage :

- Chromatographe GIRDEL série 30
- Détecteur à ionisation de flamme
- Intégrateur INTERSMAT ICR-1B

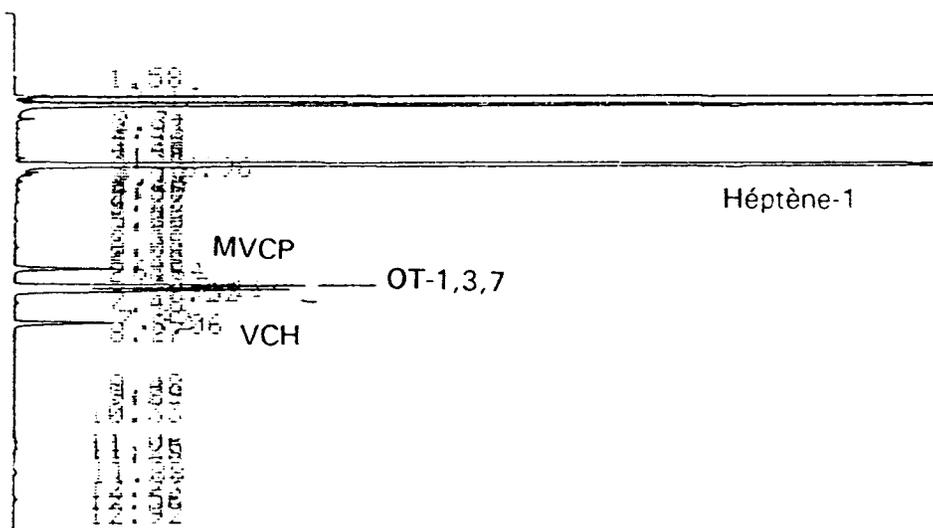
Conditions :

- Colonne capillaire Cp Sil 5 CB (longueur : 25 m, diamètre : 0,32)
- Gaz vecteur : azote (0,4 bar)
- Température injecteur et détecteur : 250°C
- Température four : isotherme 50°C

Nous ajoutons à la solution un étalon : l'héptène-1. Le coefficient de réponse des produits est calculé par la méthode décrite par G. Untz [80]. La réponse molaire des dimères relative à l'héptène-1 est 1,116.

Les éventuels octadiénols sont détectés avec une programmation en température qui débute après l'élution des dimères : 50°C à 150°C (10°C/mn).

Schéma VI-2
Exemple de chromatogramme
(test en milieu aqueux)



Les dimères ont été identifiés par un couplage GC/MS. Les spectres de masse ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre RIBERMAG R10-10B quadripolaire. L'ionisation a été réalisée par impact d'électrons.

3 - Spectrométrie de masse FAB

Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil CONCEPT II H-H (Kratos Analytical Ltd) en utilisant la technique Fast Atom Bombardment (FAB).

Les produits solubilisés dans l'éthanol sont déposés sur la canne d'injection et séchés. On ajoute une matrice qui peut être du glycérol ou du thioglycérol. L'acétate de sodium additionné au thioglycérol améliore la réponse des échantillons. Les masses correspondent alors à $M + 23$.

4 - Peracétylation

La peracétylation est réalisée sur des échantillons de 10 mg dont le solvant a été évaporé. Nous ajoutons 0,5 ml de pyridine et 2 ml d'anhydride acétique. La solution est laissée 12 heures à température ambiante. Les réactifs sont éliminés, après addition de toluène, en tirant sous vide.

5 - Chromatographie phase gaz des télomères

Les dérivés peracétylés du saccharose sont séparés en chromatographie phase gaz.

Appareillage :

- Chromatographe GIRDEL série 30
- Détecteur à ionisation de flamme
- Intégrateur INTERSMAT ICR-1B

Conditions :

- Colonne capillaire HT5 (phase stationnaire en siloxane-carborane), longueur 25 m, diamètre 0,22 mm)
- Gaz vecteur : azote (1 bar)
- Température injecteur et détecteur : 350°C
- Programmation : 200°C à 350°C (3°C/mn)

La réponse molaire de chaque éther est calculée par la même méthode que celle des dimères. Les coefficients sont les suivants:

- Sac(OAc)₈ = 15
- Sac(OAc)₇(OC₈H₁₃) = 21,05; Sac(OAc)₇(OC₁₆H₂₅) = 28,85
- Sac(OAc)₆(OC₈H₁₃)₂ = 27,1; Sac(OAc)₆(OC₈H₁₃)(OC₁₆H₂₅) = 34,9
- Sac(OAc)₅(OC₈H₁₃)₃ = 33,15
- Sac(OAc)₄(OC₈H₁₃)₄ = 39,20

Couplage CG/MS:

Les produits ont été identifiés par un couplage avec la spectrométrie de masse. Le couplage a été effectué sur les télomères peracétylés du test 26.

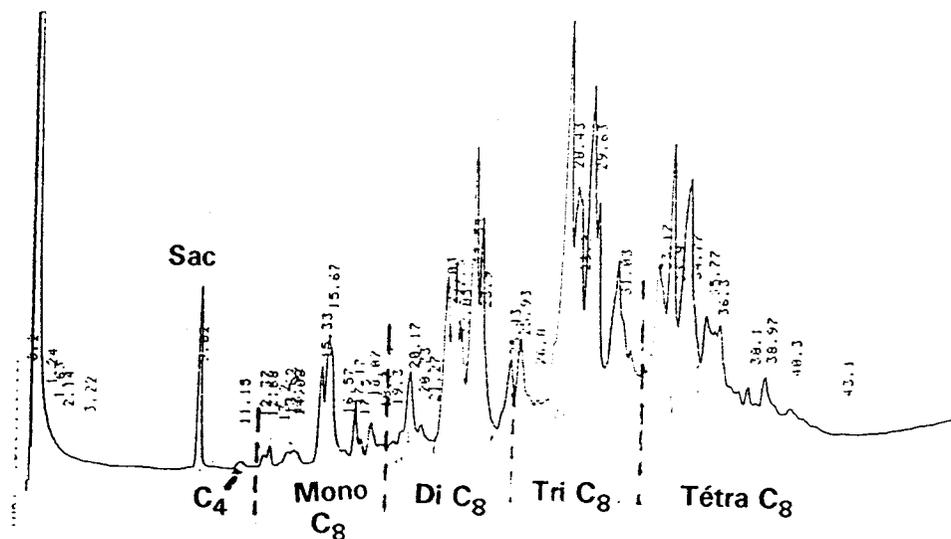
Conditions:

- Programmation de température : 5°C/mn de 180°C à 330°C puis 10°C/mn de 330°C à 355°C.
- Gaz vecteur: hélium (0,5 bar)
- Ionisation chimique (NH₃)

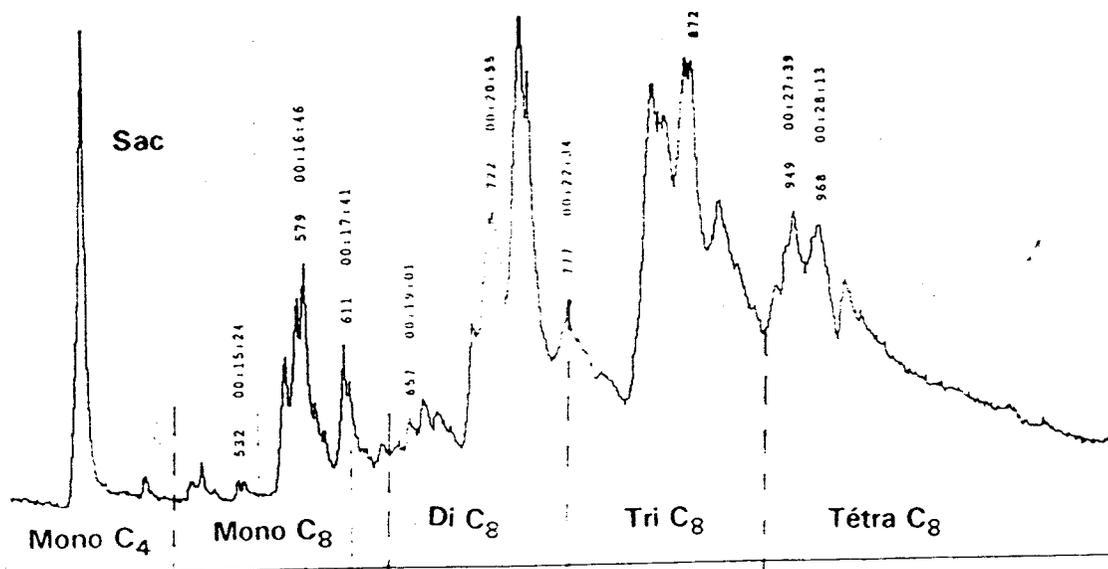
Le chromatogramme du couplage est un peu moins résolu comme l'indique le schéma VI-3.

Schéma VI-3

Chromatogramme sans couplage

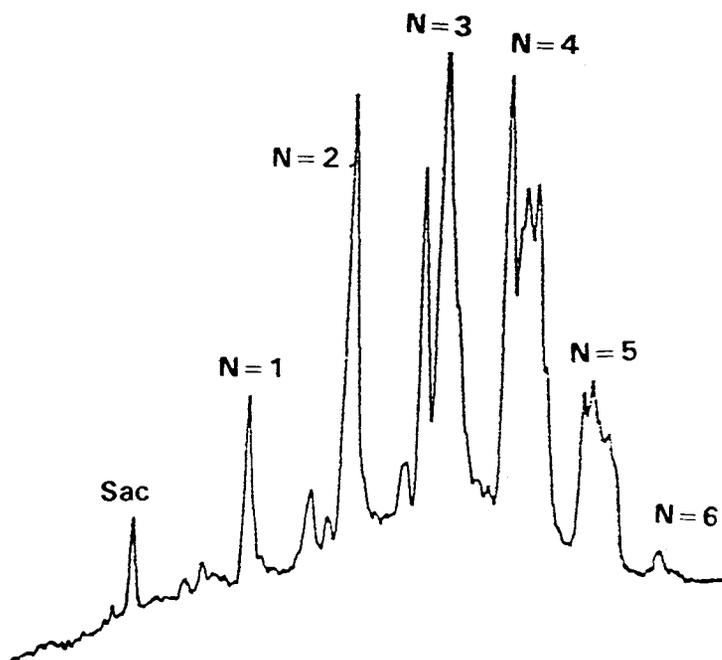


Chromatogramme avec couplage



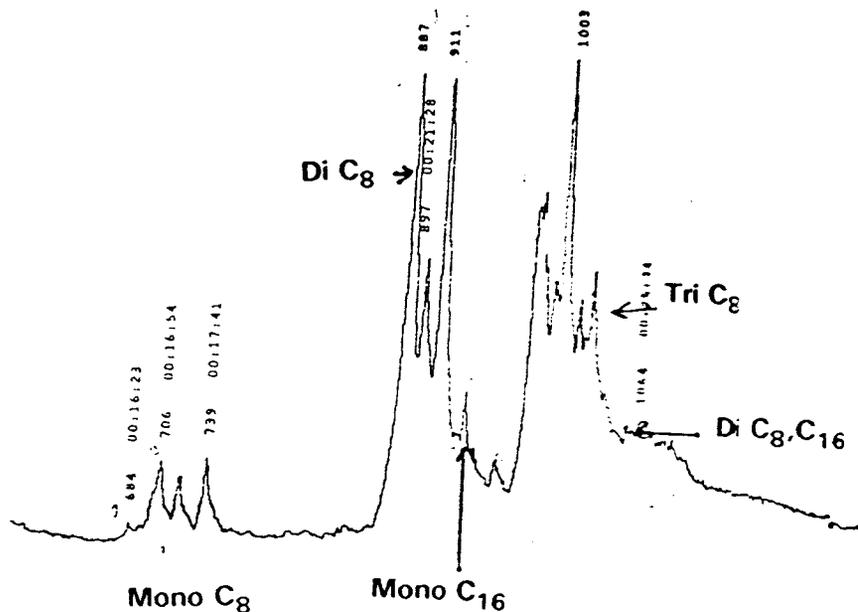
L'attribution des pics se fait par intervalles selon le degré de substitution des éthers. Le pourcentage des divers produits n'est pas obtenu avec précision.

Une analyse des télomères du test 31 en chromatographie supercritique (CO_2) sur la colonne HT5 révèle la présence de pentaéthers et hexaéthers.



La chromatographie phase gaz est applicable aux télomères dont le degré de substitution est inférieur ou égal à 4.

Les monoéthers de saccharose C_{16} sont détectés sur une fraction récupérée par flash chromatographie qui correspond aux polyéthers du test 2. Ils éluent en GC après les diéthers.



Ce chromatogramme montre qu'ils peuvent être confondus avec les diéthers. Dans le doute nous avons considéré que le pic correspondait uniquement au monoéthers C₁₆. De ce fait, leur importance est toujours surestimée.

Les dérivés des monosaccharides sont séparés avec autre programmation de température : 120°C à 250°C (10°C/mn).

6 - Chromatographie-flash

Les chromatographie-flash sont réalisées avec l'éluant utilisé en CCM. L'élution s'effectue sous pression d'azote sur une silice de granulométrie 220-440 mesh ASTM.

7 - Chromatographie HPLC

La séparation des monoéthers de saccharose et de glucose a été effectuée dans les conditions suivantes :

Appareillage :

- Pompe : LC-8A Shimadzu
- Réfractomètre différentiel Knauer
- Collecteur de fractions Advantec SF-2120
- Intégrateur : C-R4A Shimadzu

Conditions :

- Colonne préparative : longueur 25 cm, diamètre interne 10,5 mm
granulométrie du support : 10 μ m
phase stationnaire greffée C18 (Sphérisorb ODS 2)
- Eluant : eau/acétonitrile : 80/20
- Débit : 2 ml/mn
- Pression: 90-100 bar
- Boucle d'injection : 2 ml
- Concentration des échantillons : 2. 10⁻² mol/l
- Durée de l'élution : 1 heure

8 - RMN

Le spectre ³¹P a été réalisé sur un appareil BRUCKER WP 80.

Les monoéthers, solubilisés dans D₂O, ont été identifiés sur un spectromètre BRUCKER AM 400

9 - Analyse par dérivation

L'analyse des monoéthers de saccharose décrite dans le paragraphe V-A.3. a été réalisée dans le laboratoire de Chimie Biologique UMR CNRS n°111 à Villeneuve d'Ascq.

9.1 - Perméthylation

La réalisation de la méthylation s'inspire des travaux de Kerek [81]. Nous avons lyophilisé un échantillon de 5 mg de monoéthers. Sous atmosphère d'argon les produits sont solubilisés dans 500 µl de DMSO distillé. On ajoute ensuite quelques milligrammes de soude et 500 µl d'iodure de méthyle. La réaction s'accomplit durant 30 minutes dans un bain à ultrasons. On additionne alors de l'eau et du thiosulfate de sodium pour décolorer la solution. On réalise trois extractions au chloroforme qui sont lavées 10 fois à l'eau. Le solvant est séché par du sulfate de sodium puis filtré sur laine de verre.

9.2 - Hydrolyse

L'hydrolyse est réalisée sur 1/5 des produits perméthylés, ce qui correspond à 1 mg de monoéthers.

Le chloroforme est en grande partie évaporé sous courant d'azote. On ajoute 3 gouttes d'acétone et 500 µl d'acide trifluoroacétique de normalité 0,5 N. La réaction est effectuée à 100°C durant 1 heure. L'échantillon est ensuite placé dans un dessiccateur contenant de la soude. Le vide est réalisé à l'intérieur du dessiccateur pour éliminer les réactifs.

9.3 - Réduction

L'échantillon est dissous dans le méthanol. On ajoute environ 0,5 ml d'hydroxyammonium de normalité 0,1 N pour atteindre un pH égal à 10. Puis on additionne NaBD₄ et la réaction dure 4 heures à température ambiante.

Les ions Na⁺ sont éliminés sur une résine échangeuse d'ions (Dowex 1). La solution est filtrée et rincée à l'eau et au méthanol. Les solvants sont évaporés par distillation au "rotavapor".

9.4 - Acétylation

L'acétylation est réalisée selon la méthode décrite au paragraphe C.4.

Les dérivés peracétylés sont injectés en chromatographie phase gaz. Les produits sont séparés sur une colonne capillaire OV 101 et sont détectés par ionisation de flamme.

Programmation : 120°C à 240°C (2°C/min)

Gaz vecteur : hélium (0,4 bar)

Pour le couplage GC/SM l'ionisation est obtenue par impact d'électron.

9.5 - Hydrogénation

L'hydrogénation est réalisée sur 0,3 g de monoéthers de saccharose. L'échantillon est solubilisé dans 10 ml d'éthanol et on ajoute 30 mg de palladium sur charbon à 10%. La réaction est effectuée à la pression atmosphérique et à température ambiante.

Conclusion générale

La réaction de télomérisation a permis la synthèse d'octadiényléthers de saccharose. Ces produits sont facilement accessibles à partir d'un sirop de sucre, ce qui évite l'emploi d'un solvant organique. Un ajout de soude accélère considérablement la vitesse de la réaction.

Le composé de départ étant un sucre non protégé, nous aboutissons à un mélange de polyéthers dont le degré moyen de substitution dépend essentiellement de la durée de la catalyse. Or notre objectif était d'obtenir des produits peu substitués. Nous sommes donc obligés de stopper les tests après une faible conversion pour avoir une bonne sélectivité.

La 4-méthyl-2-pentanone, additionnée à la solution basique, parvient à extraire des télomères de degré 2 et 3, empêchant ainsi le greffage d'une nouvelle chaîne alkyle. Néanmoins, le mélange d'éthers synthétisés par ce procédé biphasique est trop hydrophobe pour une utilisation dans le domaine de la détergence.

Ce procédé biphasique n'a pas été optimisé. Un changement de rapport volumique entre les deux solvants ou l'emploi d'un autre solvant organique pourrait modifier la nature des télomères. En effet, selon l'estimation obtenue par le calcul de l'indice HLB, un mélange de monoéthers et de diéthers (50/50) serait plus approprié.

Cependant il serait probablement préférable d'aboutir à un mélange de monoéthers C_8 et de monoéthers C_{16} puisqu'une unique substitution respecte la structure d'un agent tensio-actif. La télomérisation avec plus de deux unités butadiéniques nécessitera le recours à d'autres types de catalyseurs qui poseront aussi un double problème de sélectivité : celui de la maîtrise de la longueur de chaîne, associé à la possibilité de polysubstitution.

La mise au point de notre système performant en phase aqueuse laisse donc libre cours à de nombreuses possibilités, parmi lesquelles l'utilisation d'autres diènes ne serait pas nécessairement une voie à écarter.

Références bibliographiques

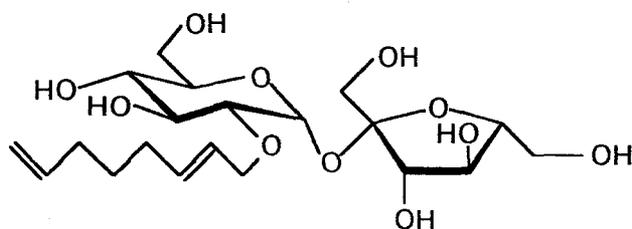
- [1] H. Schiweck, K. Rapp, M. Vogel; *Chem. and Ind.*, **1988**, 228
- [2] P.H.Fairclough, L.Hough, A.C.Richardson; *Carbohydr. Res.*, **1975**, *40*, 285
- [3] R.W. Boggs; *Fette Seifen Anstrichmittel*, **1986**, *88*, 154
- [4] *Zuckerind.*, **1992**, *117 (6)*, 471
- [5] D. Balzer; *Tenside.Surf.Det.*, **1991**, *28 (6)*, 419
- [6] a) W.C. Griffin; *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1949**, *1*, 311
b) W.C. Griffin; *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1954**, *5*, 249
- [7] L. Marcou; *Phénomènes d'interface-agents de surface*, Ed. Technip, **1989**, 281
- [8] G. Jakobi, A. Lohr; *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Vol. A8, 348
- [9] M. Hellsten; *Tenside Detergents*, **1986**, *23 (6)*, 337
- [10] D. Marion, J.L. Doublie, *Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires*, éd. APRIA, 2^{ème} édition, 415
- [11] M. Berthelot; *Compt. rend.*, **1855**, *41*, 452
- [12] G.R. Ames; *Chem. Rev.*, **1960**, *60*, 541
- [13] J.P. Gibbons, C.J. Swanson; *J.Am.Oil Chemists' Soc.*, **1959**, *36*, 553
- [14] H.A. Goldsmith; *Chem. Revs.*, **1943**, *33*, 257
- [15] R. Khan; *Adv. Carbohydrate Chem. Biochem.*, **1976**, *33*, 235
- [16] H.B. Hass, F.D. Snell, W.C. York, L.I. Osipow; *US Pat. 2,893990 (1959)*; *CA* **53**, 19422c
- [17] L.I. Osipow, W. Rosenblatt; *US Pat. 3,644333, 1970*; *CA* **73**, 66862w
- [18] C. Chauvin, D. Plusquellec; *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32 (29)*, 3495
- [19] C. Chauvin, K. Baczko, D. Plusquellec; *XIV^{ème} Journées de la Chimie et Biochimie des glucides*, **1992**, Lille
- [20] C.R. Noller, W.C. Rockwell; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 2076
- [21] W. Koenigs, E. Knorr; *Chem. Ber.*, **1901**, *34*, 957
- [22] P. Rosevear, T. VanAken, J. Baxter, S. Ferguson-Miller; *Biochemistry*, **1980**, *19*, 4108
- [23] D.E. Koeltzow, A.D. Urfer; *J. Am.O. C.S.*, **1984**, *61 (10)*, 1651
- [24] J. Banoud, D.R. Bundle; *Can. J. Chem.*, **1978**, *57*, 2085
- [25] G.M. Brown, P. Dubreuil, F.M. Ichhaporia, J.E. Desnoyers; *Can.J. Chem.*, **1970**, *48*, 252
- [26] T. Böcker, J. Thiem; *Tenside surf. det.*, **1989**, *26 (5)*, 318
- [27] E. Fischer; *Chem. Ber.*, **1893**, *26*, 2400
- [28] G. Arnaudis; *EP 77167, 1985*
- [29] F.E. Boettner; *US 3,219656, 1965*
- [30] Mansfield, Rhom and Hass Company; *US 3,839318, 1974*

- [31] F.A. Hughes, B.W. Lew; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1970**, *47*, 162
- [32] H. Andree, B. Middelhaue; *Tenside surf. Det.*, **1991**, *28 (6)*, 413
- [33] C. Bayle, A. Gadelle; *XIVème Journées de la Chimie et Biochimie des glucides*, **1992**, Lille
- [34] F. Chelle, G.L. Ronco, P.J. Villa, *Générale sucrière*; FR 2,614024, **1987**
- [35] V.R. Gaertner; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1961**, *38*, 410
- [36] J.A. Reeder, H.B. Rayner, G. Aitken, D. Bradley, J. Atkinson; *I. and EC. Product Research and Development*, **1968**, *7 (4)*, 230
- [37] M.A. El-Nokaly, M.A. El-Tarabouly; *J. Dispersion Science and Technology*, **1980**, *1 (4)*, 373
- [38] G.R. Ames, H.M. Blackmore, T.A. King; *J. Appl. Chem.*, **1964**, 245
- [39] K.E. Atkins, W.E. Walker, R.M. Manyik; *J. C. S. Chem. Commun.*, **1971**, 330
- [40] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara; *Tetrahedron Lett.*, **1967**, *26*, 2451
- [41] D. Rose, H. Lepper; *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *49*, 473
- [42] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1968**, *41*, 454
- [43] J. Tsuji, T. Yamakawa, T. Mandai; *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3741
- [44] C. Amatore, A. Jutand, M.A. M'Barki; *Organometallics*, **1992**, *11*, 3009
- [45] C. Amatore, A. Jutand, M. Azzabi; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8375
- [46] L. Maletesta, M. Angoletta; *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1186
- [47] Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai, Y. Ishii; *J. C. S. Chem. Commun.*, **1970**, 1065
- [48] P. Heimbach, P.W. Jolly, G. Wilke; *Adv. in Organomet. Chem.*, Acad. Press., N.Y., **1970**, *8*, 29
- [49] S. Takahashi, H. Yamazaki, N. Hagihara; *Mem. Inst. Sc. Ind. Res., Osaka Univ.*, **1968**, *25*, 125
- [50] J. Tsuji; *Organic Synthesis with Palladium Compounds*; Springer-Verlag, N.Y., **1980**, *10*, 90
- [51] Mitsubishi Chemical Industries Ltd.; FR 1 604 269, **1968**
- [52] E.J. Smutny; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 6793
- [53] D. Medema, R. Van Helden; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1971**, *90*, 324
- [54] P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poitier, I. Tkatchenko; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21 (10)*, 767
- [55] P. Hayden, D. Wright; UK 2 114 974, **1982**, I.C.I.
- [56] L.D. Zakharkin, V.V. Guseva, D.D. Sulaimankulova, G.M. Korneva; *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1988**, *24 (1)*, 119
- [57] Henkel; *Demande de brevet WO 90/13531*, **1990**

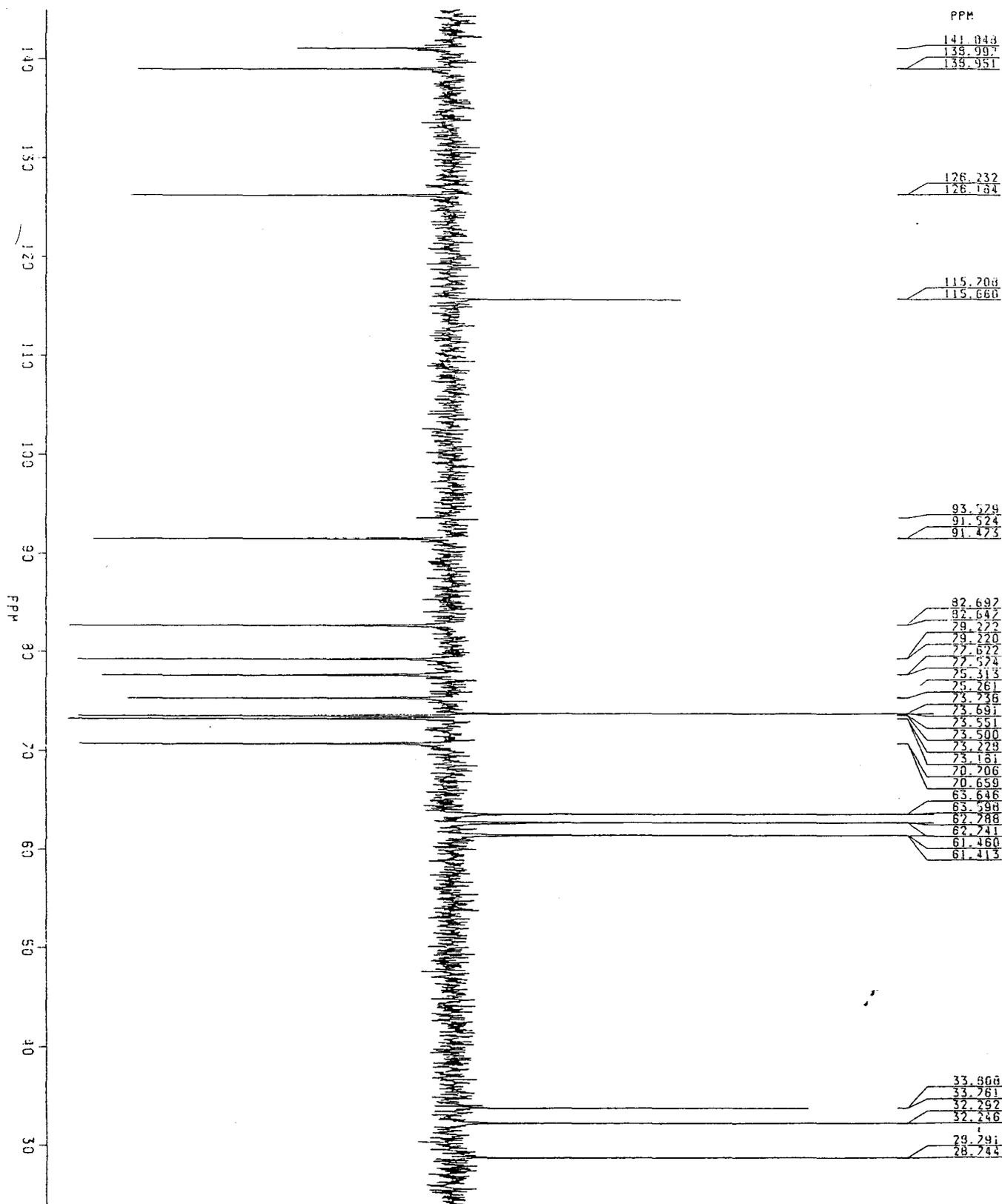
- [58] Henkel; Demande de brevet WO 92/01702, **1992**
- [59] P. Leprince, A. Chauvel, J-P. Catry, L.Castex; Procédés de pétrochimie, Ed. Technip, **1971**, 121
- [60] W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra; J.Org. Chem., **1978**, 43, 2923
- [61] B. Lindberg, J. Lonngren, Methods Enzymol., **1977**, 50, 3
- [62] D. Sinou; Bull. Soc. Chim. Fr., **1986**, 480
- [63] R.T. Smith, M.C. Baird; Inorg. Chim. Acta, **1982**, 62, 135
- [64] R.T. Smith, R.K. Ungar, L.J. Sanderson, M.C. Baird; Organometallics, **1983**, 2, 1138
- [65] K. Issleib, H.M. Mobius; Chem. Ber., **1961**, 94, 102
- [66] J. Chatt, G.J. Leigh, R.M. Slade; J. Chem. Soc. Dalton, **1973**, 2021
- [67] S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies, A.A.Williams; J. Chem. Soc., **1958**, 276, 88
- [68] F. Joo, M.T. Beck; Reaction Kinetic & Cata. Lett., **1975**, 2, 257
- [69] E.G. Kuntz; FR 2338253, **1976**, Rhône-Poulenc
- [70] E.G. Kuntz; FR 2366237, **1976**, Rhône-Poulenc
- [71] E.G. Kuntz; Chemtech, **1987**, 570
- [72] D.F. Charles; Int. Sug. J., **1960**, 62, 125
- [73] F.W. Schenck; Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, A 12, 461
- [74] A.P.G. Kieboom, H. Van Bekkum; J. R. Neth. Chem. Soc., **1984**, 103, 1
- [75] E.Kuntz, M.Thiers, Y.Colleuille, J.Jenck, D. Morel, G. Mignani; L'actualité chimique, **1989**, mars-avril, 50
- [76] G. Peiffer, S. Chhan, A. Bendayan, B. Waegell, J.P. Zahra; J. Mol. Cat., **1990**, 59, 1
- [77] E. Reinefeld, K.D. Heincke; Chem. Ber., **1971**, 104, 265
- [78] C. Hervé du Penhoat, A. Imberty, N. Roques, V. Michon, J. Mentech, G. Descotes, S. Pérez, J. Am. Chem. Soc., **1991**, 113, 3720
- [79] B. Adams, L. Lerner, J. Am Chem. Soc., **1992**, 114, 4827
- [80] G. Untz, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, J. Tranchant, 68
- [81] I. Ciucanu, F. Kerek; Carbohydrate Reseach, **1984**, 131, 209

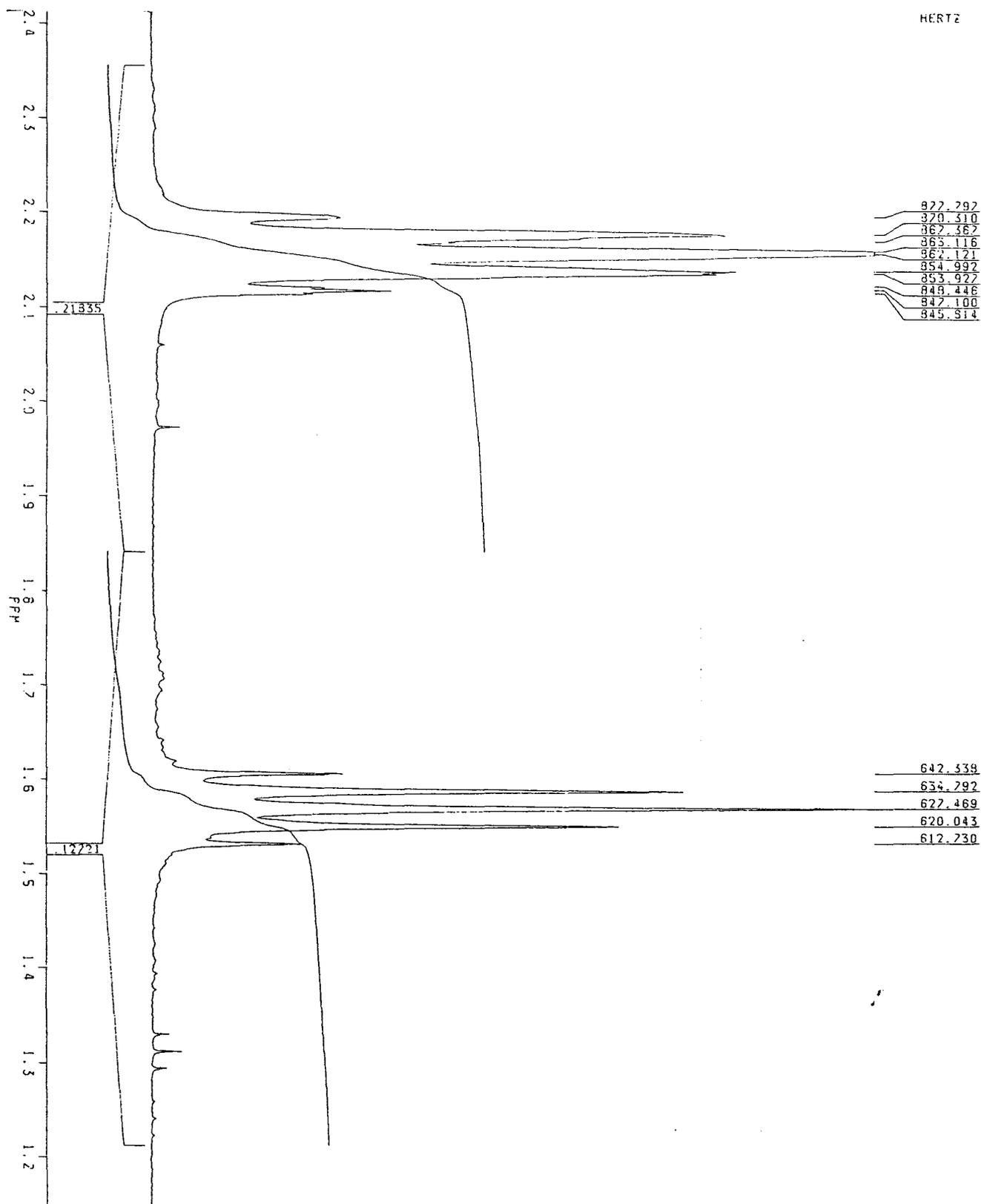
Annexes

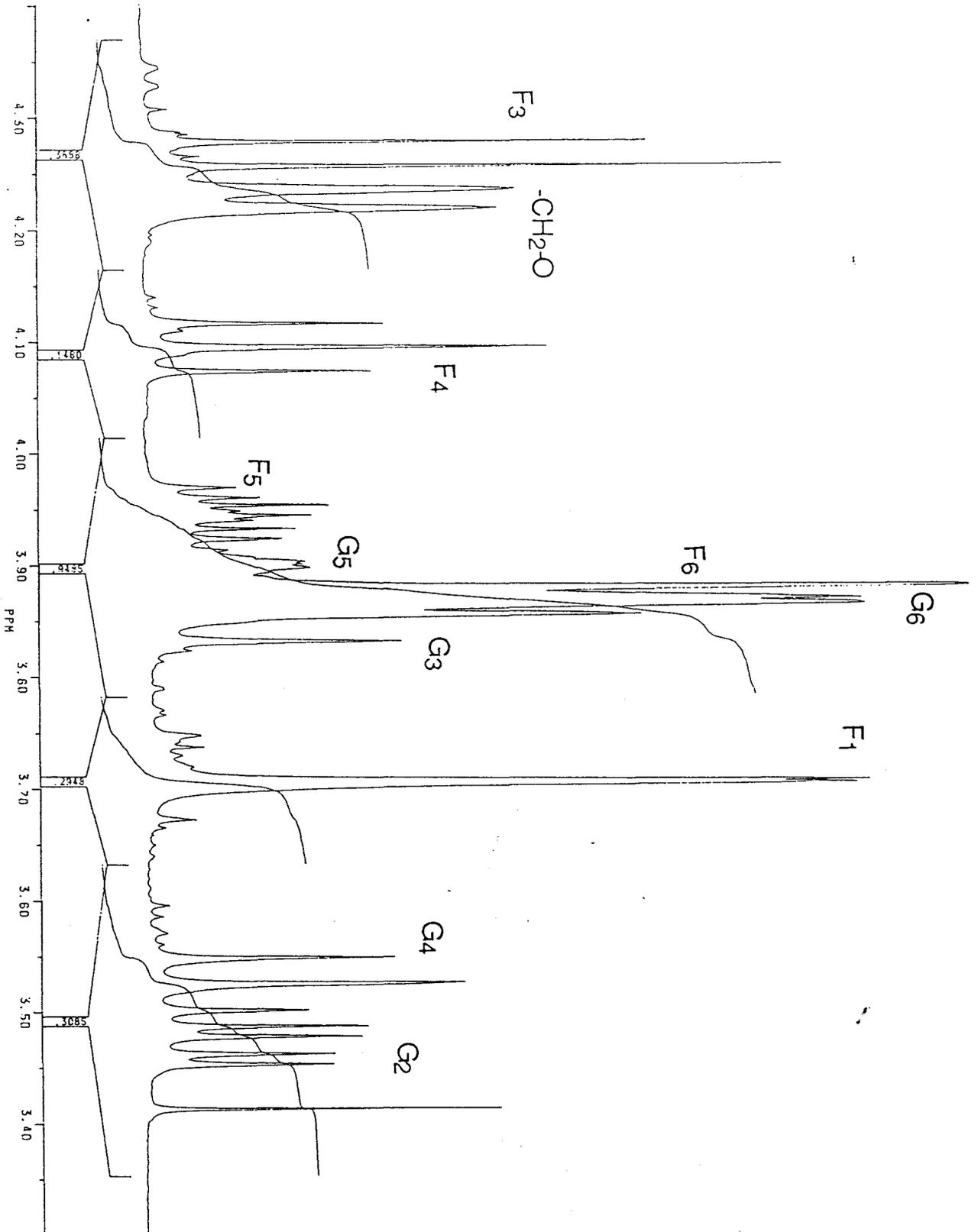
Annexe 1

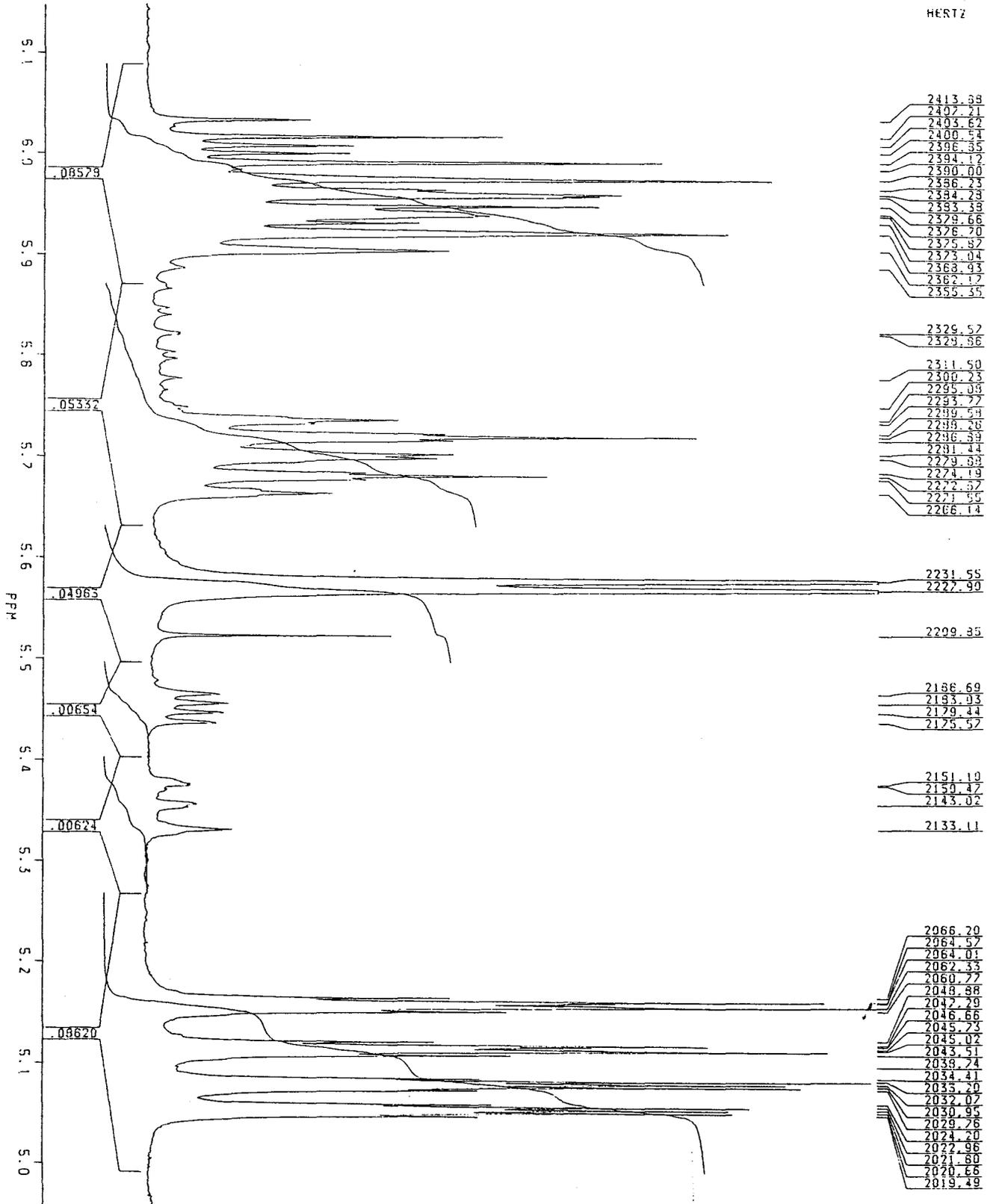
Spectres RMN du monoéther C (D₂O):

	Déplacement chimique ¹ H (ppm)	Déplacement chimique ¹³ C (ppm)
-CH ₂ -	1,55 à 2,15	28,8 - 32,3 - 33,8
-CH=	5,7 à 6	126,2 - 140 - 141
=CH ₂	5,1	115,7
-CH ₂ -O	4,22	73,6
G ₁	5,57	91,5
G ₂	3,47	
G ₃	3,85	
G ₄	3,52	
G ₅	3,9	
G ₆	3,87	61,4
F ₁	3,7	62,7
F ₂		105,2
F ₃	4,27	
F ₄	4,1	
F ₅	3,95	
F ₆	3,87	63,6

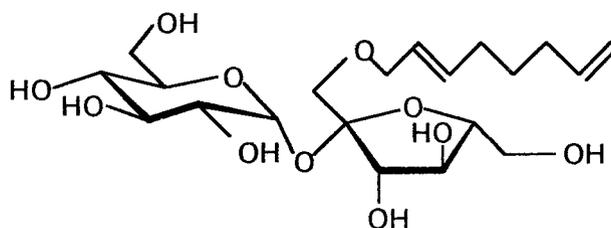
Spectre RMN ^{13}C (dept) du monoéther de saccharose C (400 MHz)

Spectre RMN ^1H du monoéther de saccharose C (400 MHz)

Spectre RMN ^1H du monoéther de saccharose C (400 MHz)

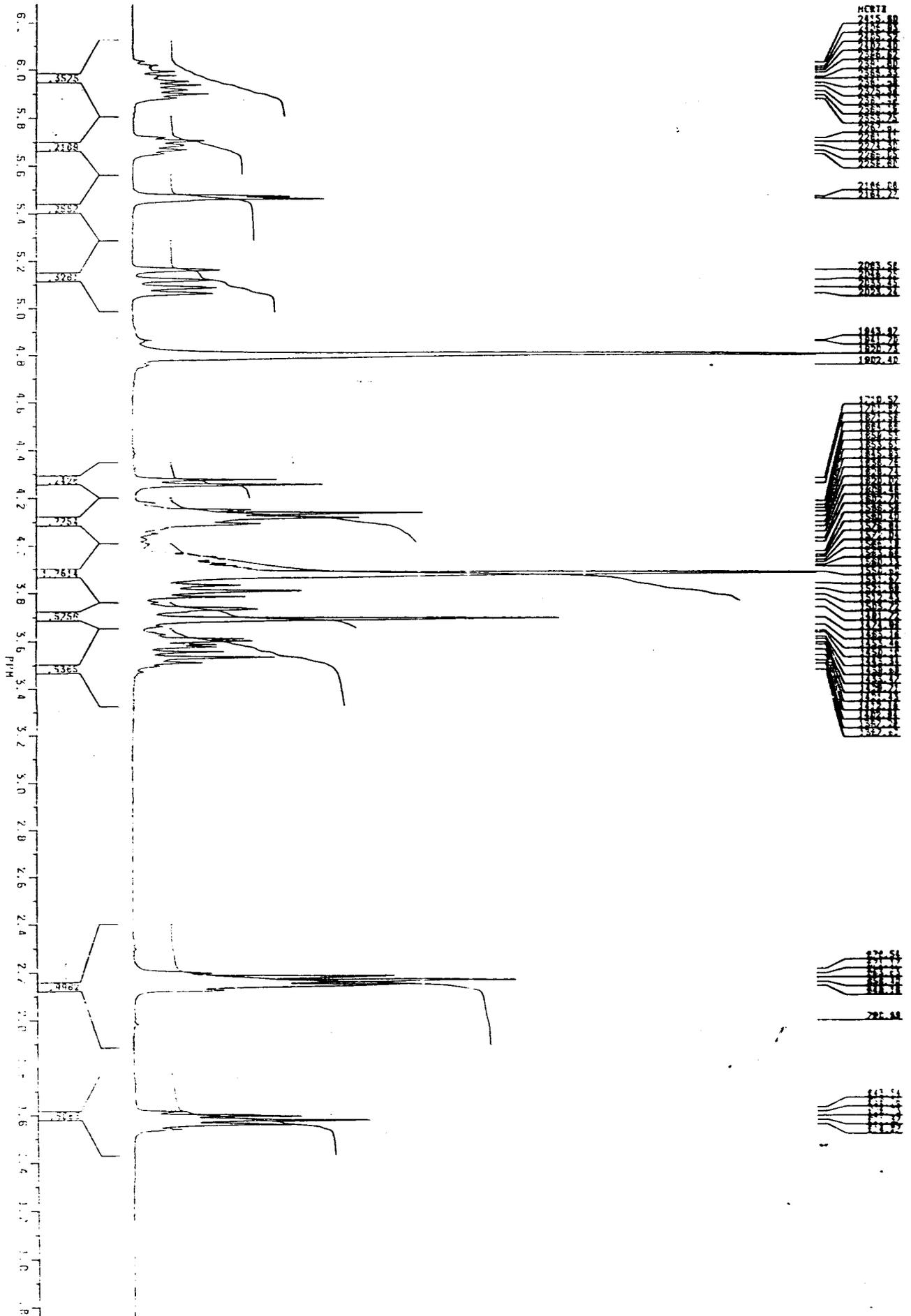
Spectre RMN ^1H du monoéther de saccharose C (400 MHz)

Annexe 2

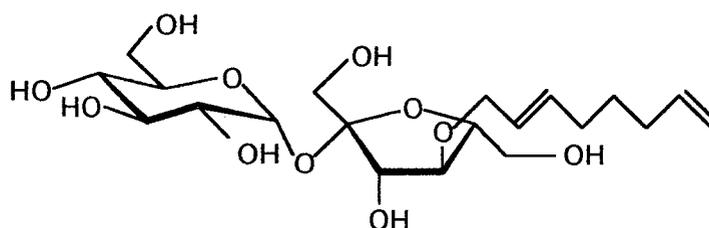
Spectre RMN du monoéther E (D₂O) :

	Déplacement chimique ¹ H (ppm)	Déplacement chimique ¹³ C (ppm)
-CH ₂ -	1,5 à 2,2	30 - 33,5 - 35
-CH =	5,6 à 6,1	127,5 - 139,5 - 142,4
=CH ₂	5,1	116,9
-CH ₂ -O	4,1	74,7
G ₁	5,47	95
G ₂	3,6	74,9
G ₃	3,8	75,1
G ₄	3,52	71,7
G ₅	3,9	73,8
G ₆	3,9	62,8
F ₁	3,7	70,8
F ₂		105,9
F ₃	4,27	79
F ₄	4,1	83,8
F ₅	3,9	76,3
F ₆	3,9	64,8

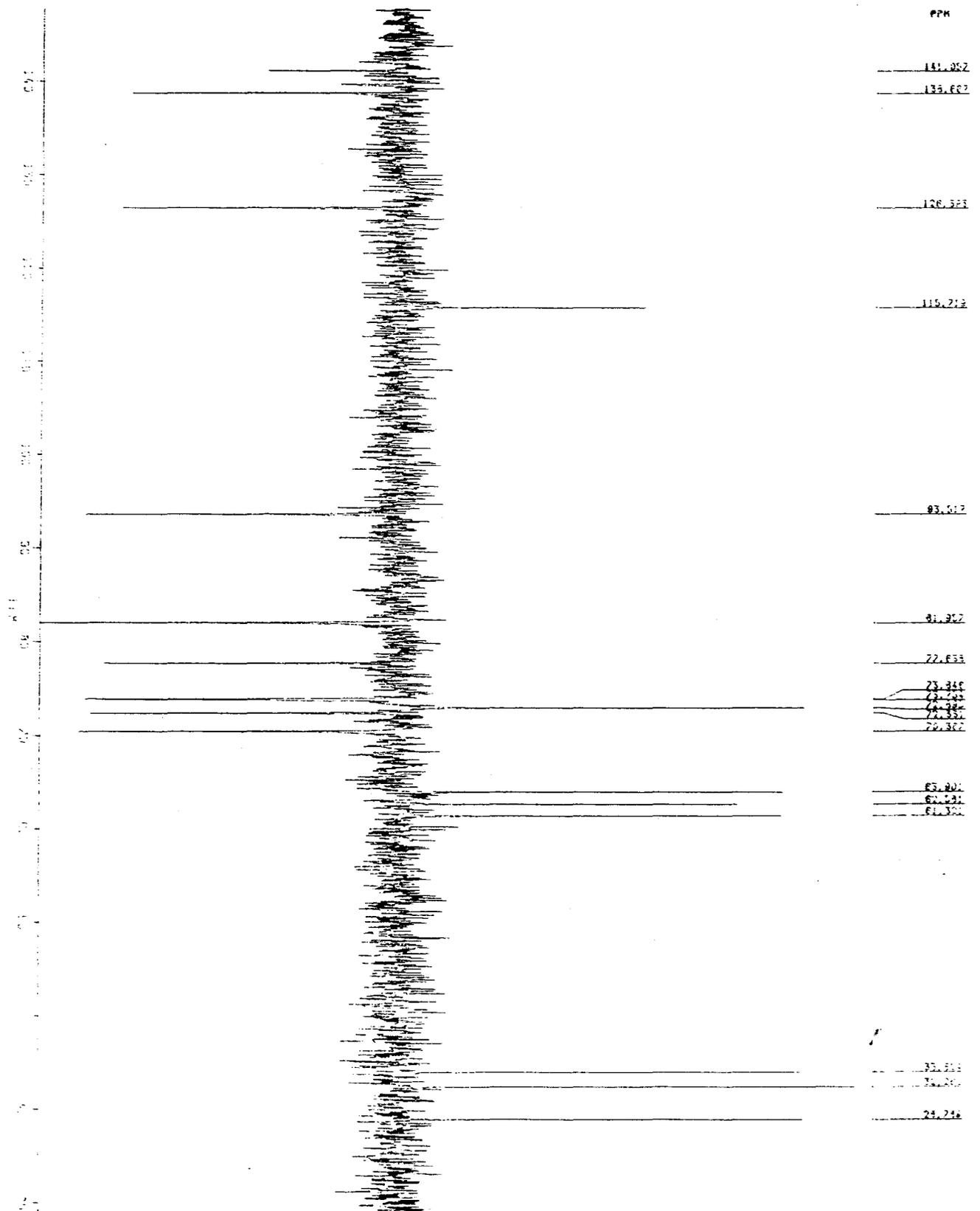
Spectre RMN ¹H du monoéther de saccharose E (400 MHz)



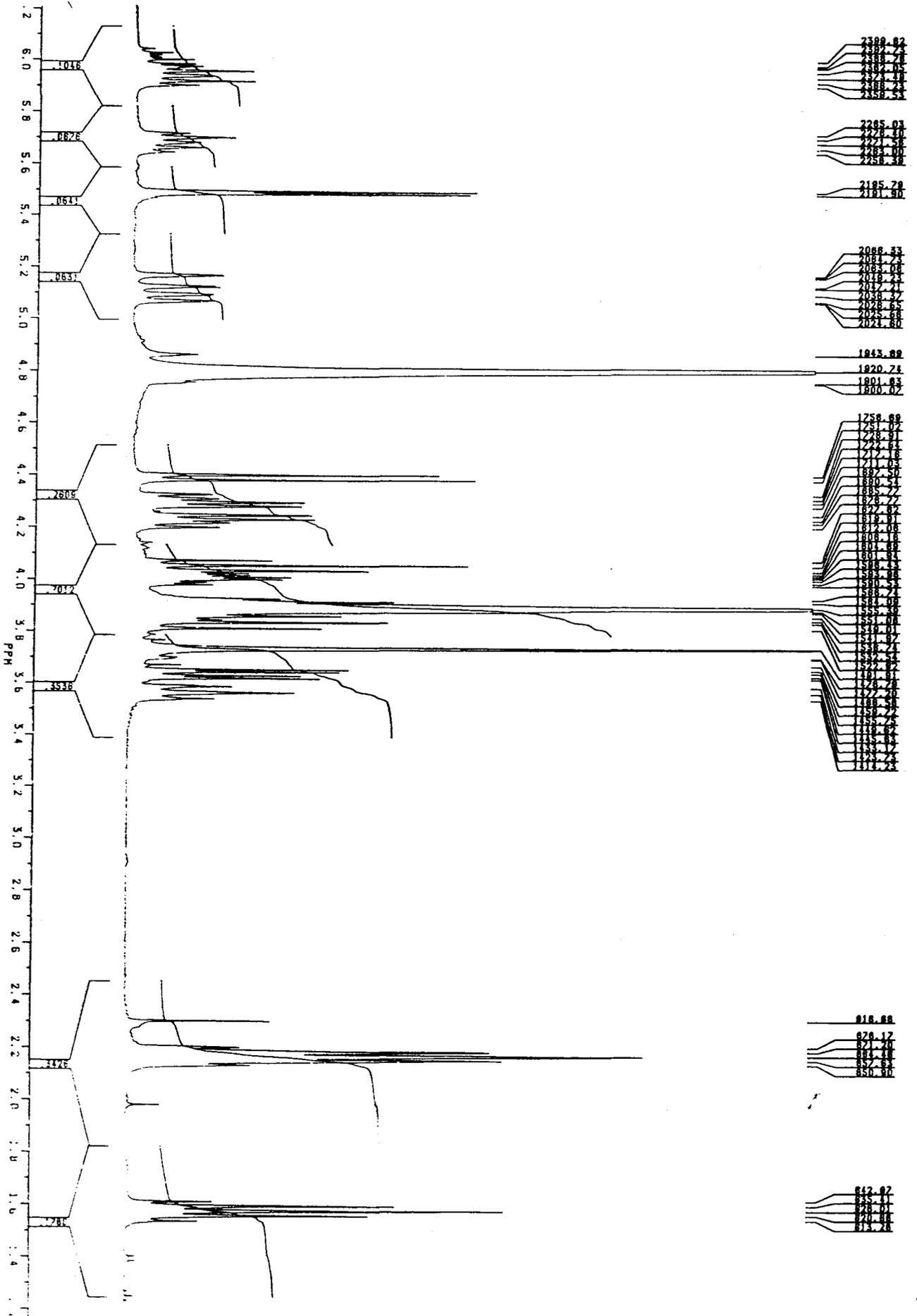
Annexe 3

Spectres du monoéther F (D₂O) :

	Déplacement chimique ¹ H (ppm)	Déplacement chimique ¹³ C (ppm)
-CH ₂ -	1,5 à 2,2	28,8 - 32,3 - 33,8
-CH=	5,6 à 6,1	126,4 - 138,8 - 141
=CH ₂	5,1	115,7
-CH ₂ -O	4,25	73,6
G ₁	5,5	93,5
G ₂	3,65	
G ₃	3,85	
G ₄	3,55	
G ₅	4	
G ₆	3,9	61,4
F ₁	3,75	62,6
F ₂		105,3
F ₃	4,4	
F ₄	4,05	
F ₅	3,95	
F ₆	3,9	63,9

Spectre RMN ^{13}C (dept) du monoéther de saccharose F (400 MHz)

Spectre RMN ¹H du monoéther de saccharose F (400 MHz)



Annexe 4

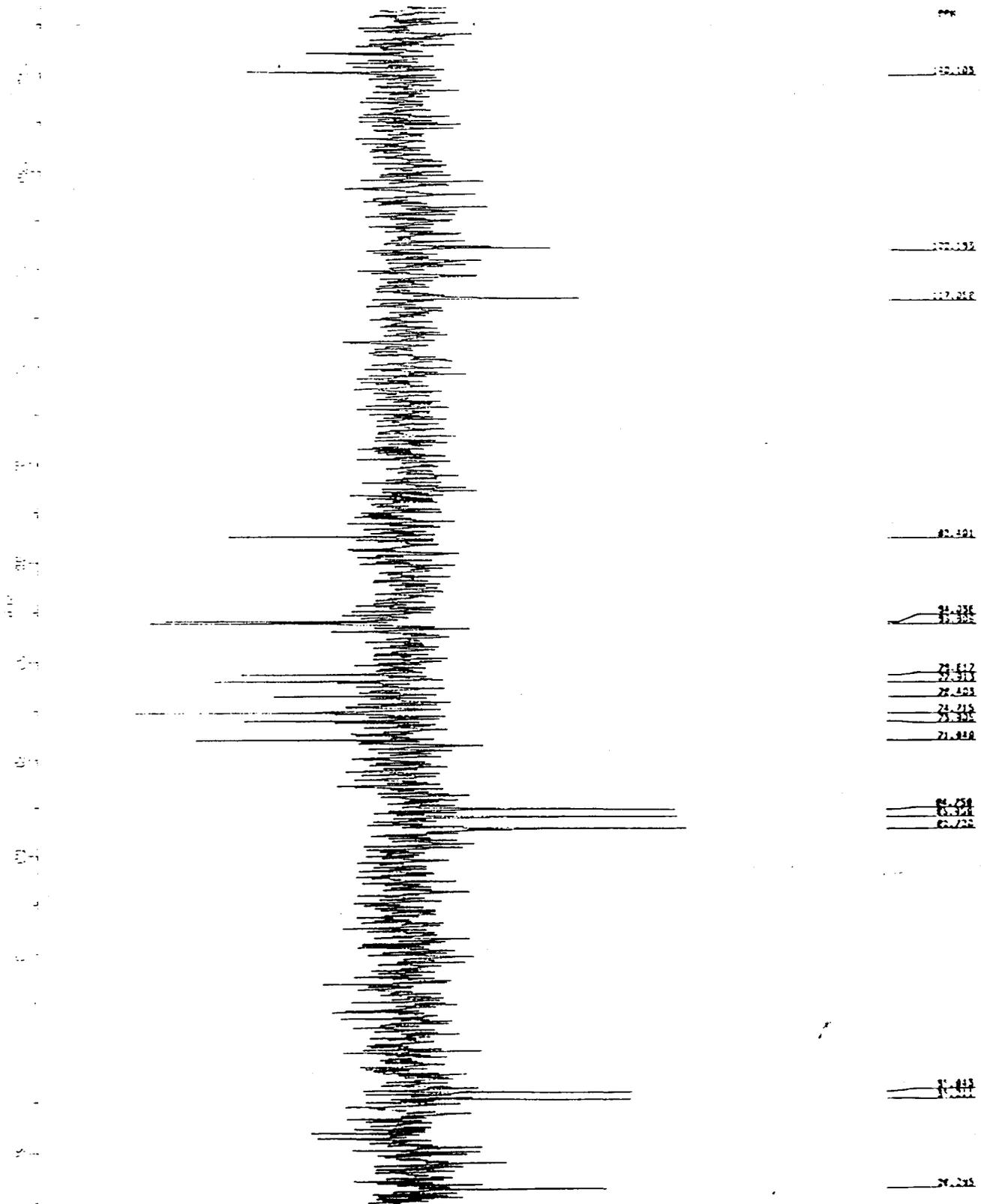
Spectres des autres monoéthers de saccharose :

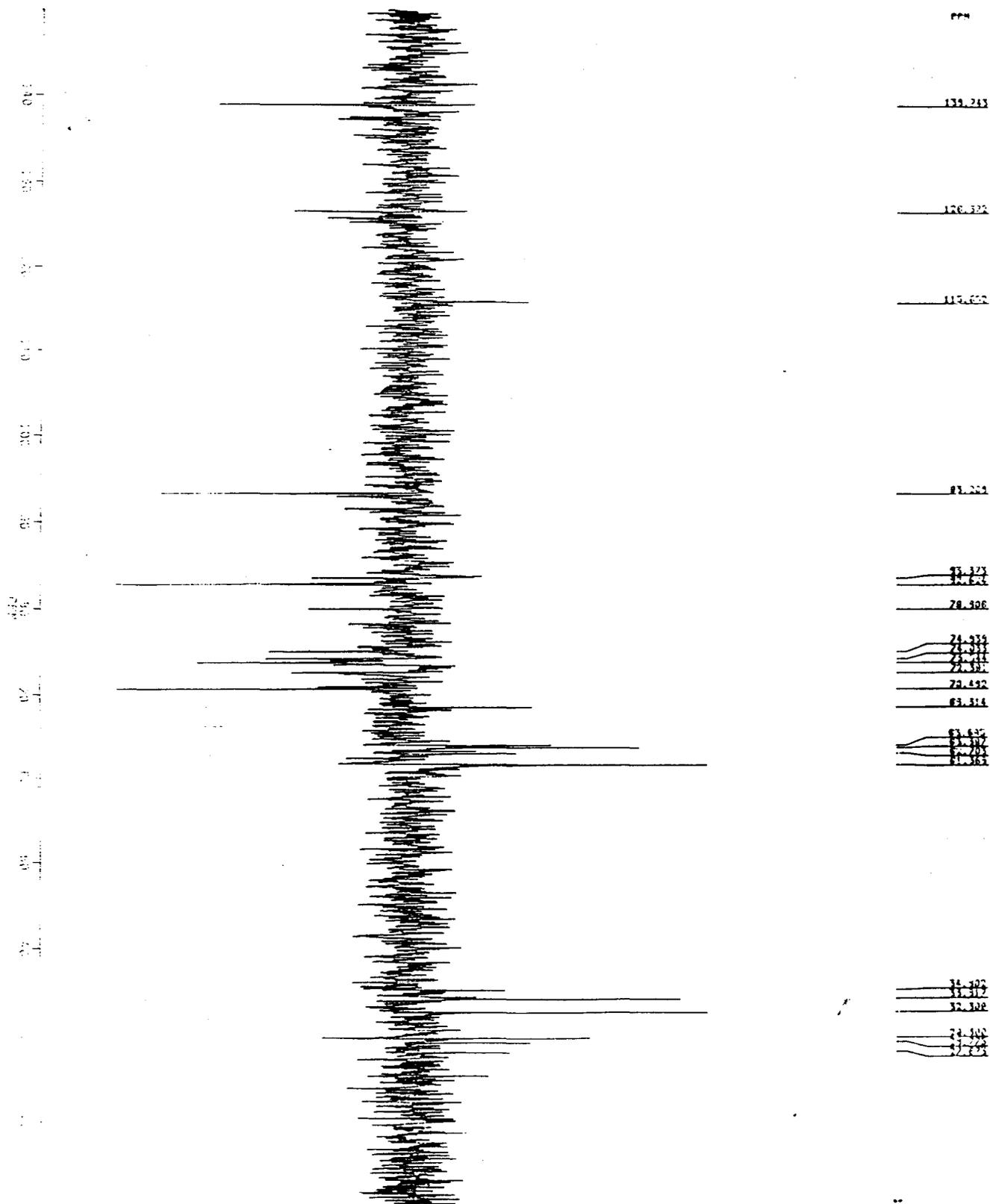
- Le monoéther A : le spectre ^{13}C (Dept) indique une absence de signal pour le carbone proche de la liaison éther $-\text{CH}_2\text{-O}$ entre 70 et 75 ppm. La chaîne est donc ramifiée. Les signaux des carbones F_1 , F_6 et G_6 ne sont pas modifiés, la chaîne est positionnée sur un alcool secondaire. Des traces de monoéthers C_4 apparaissent : signaux $-\text{CH}_3$ entre 30 et 50 ppm.

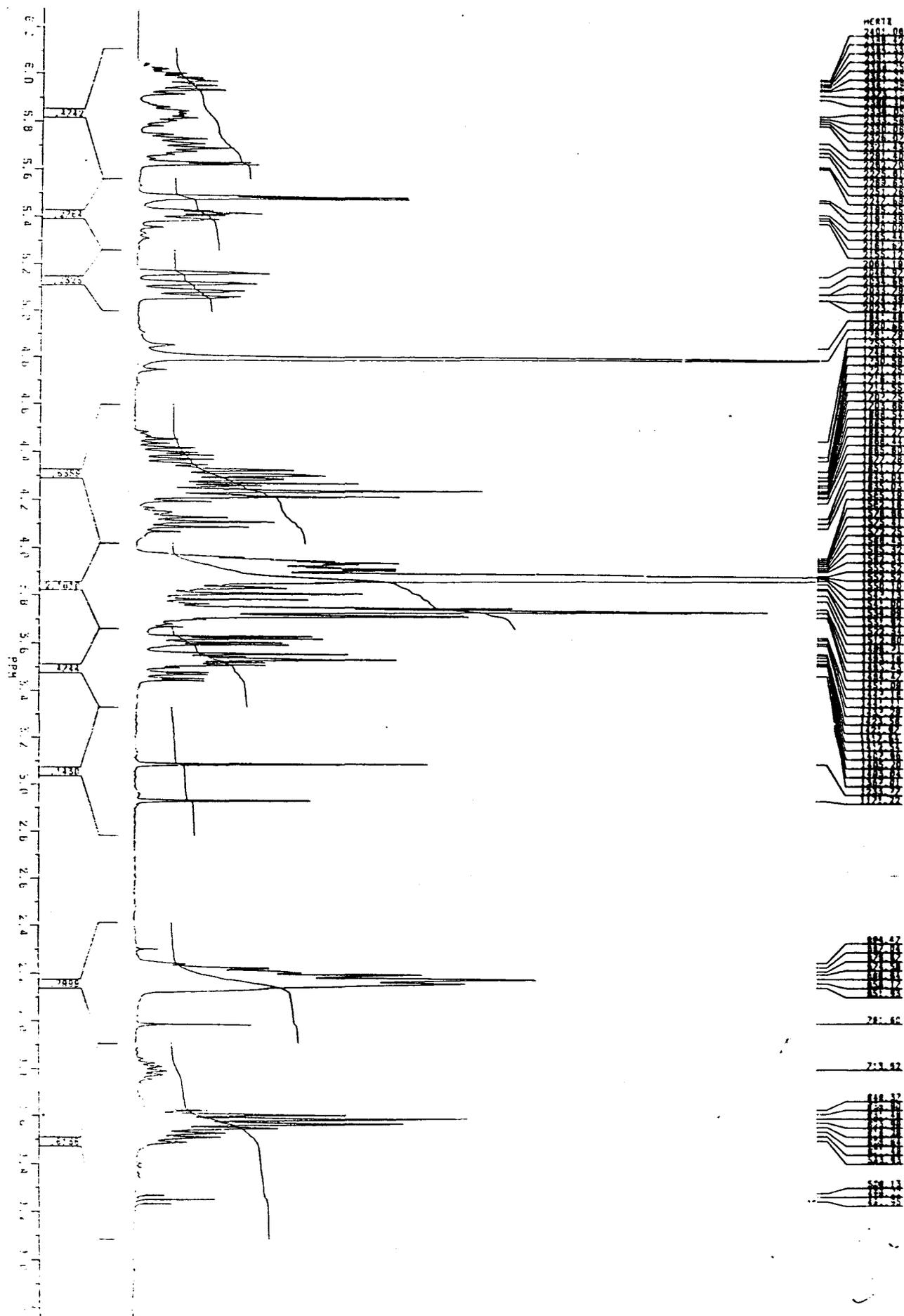
- Le monoéther B : pour les mêmes raisons que précédemment, la chaîne de ce monoéthers est ramifiée. Le produit majoritaire de notre échantillon semble correspondre à un éther avec une chaîne accrochée en F_1 . Le spectre ^1H indique qu'un autre produit a une chaîne positionnée en G_2 .

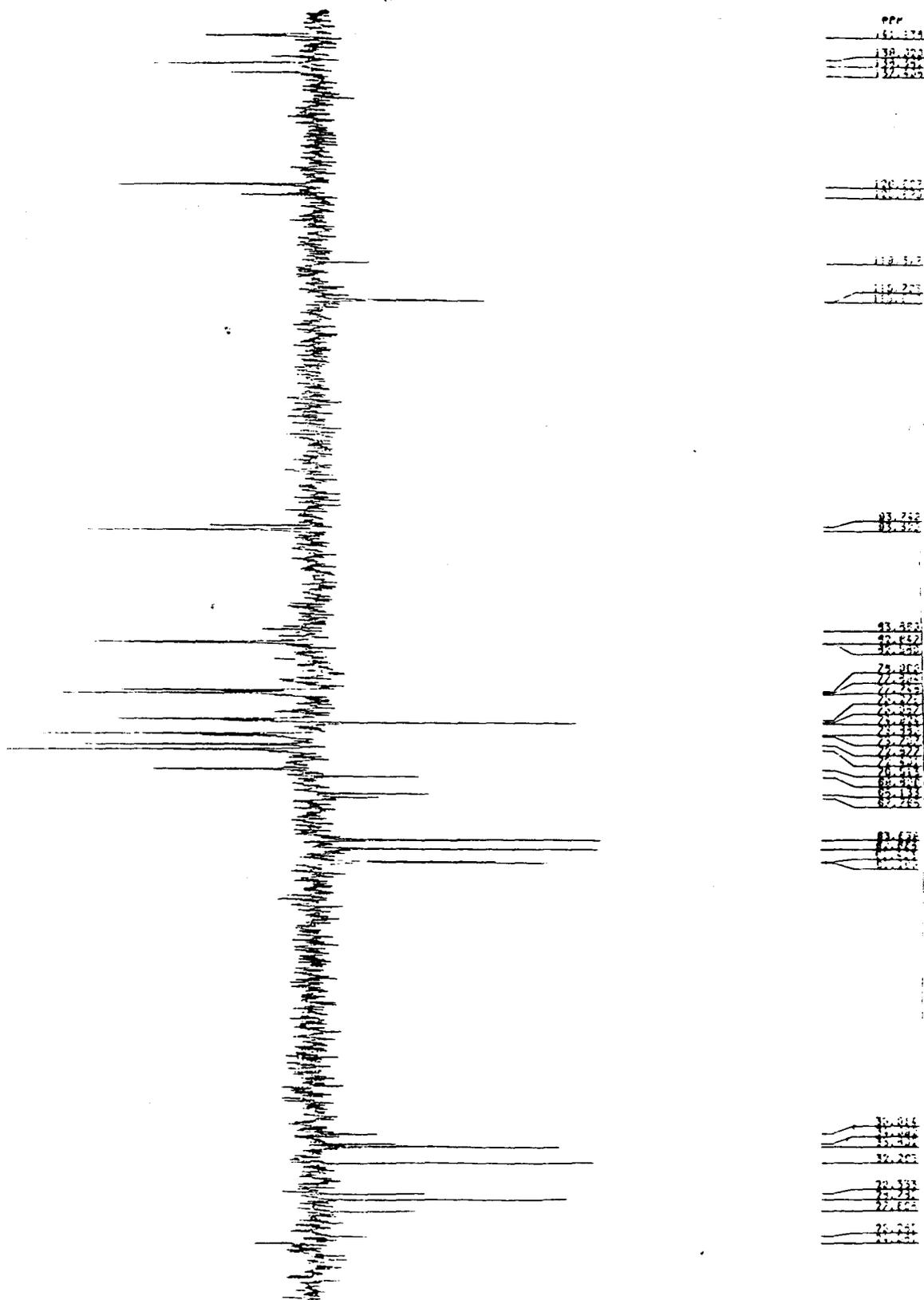
- Le monoéther D : ce monoéther a une chaîne linéaire dont il est très difficile de déterminer la position.

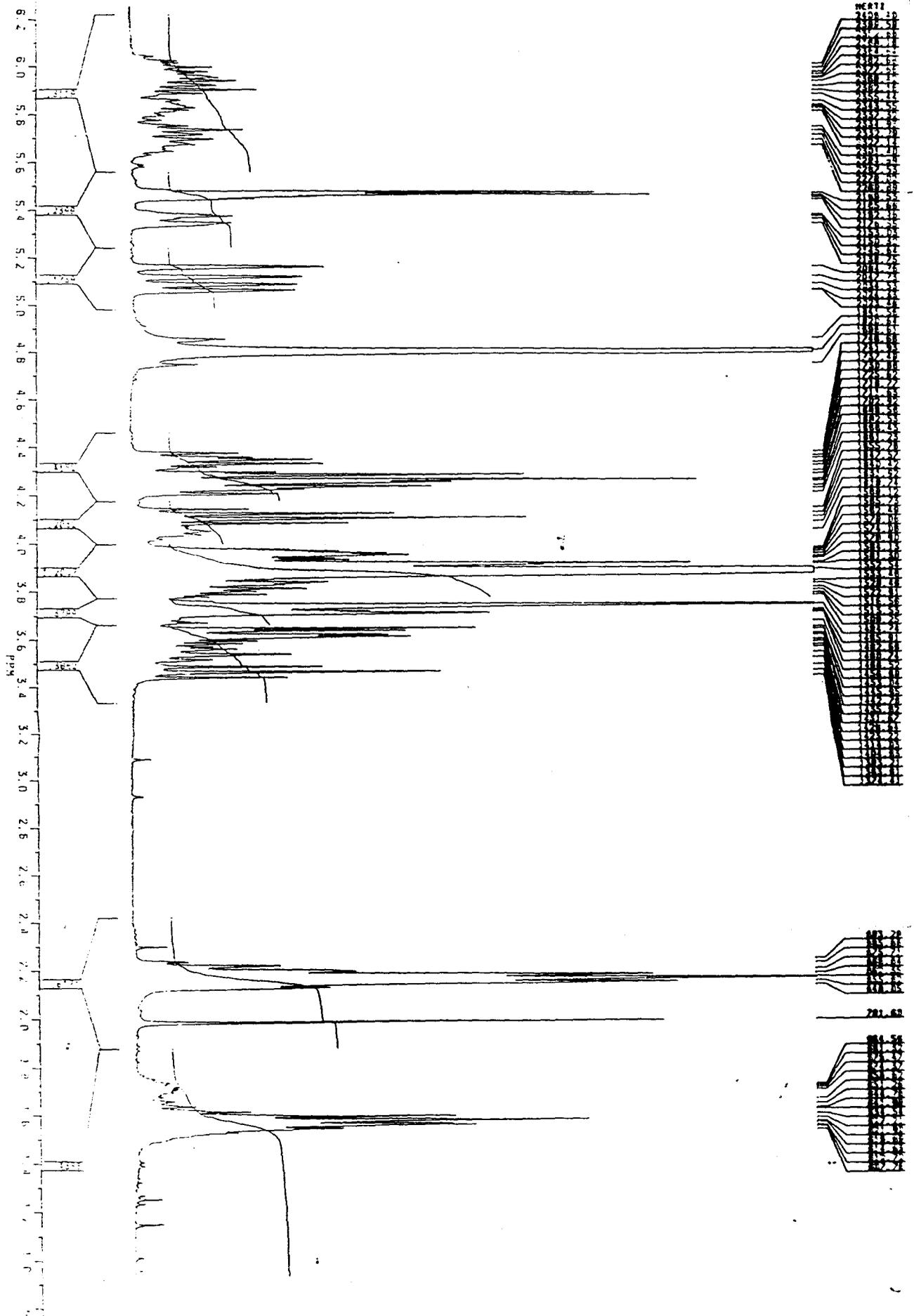
Spectre RMN ^{13}C (dept) du monoéther de saccharose A (400 MHz)

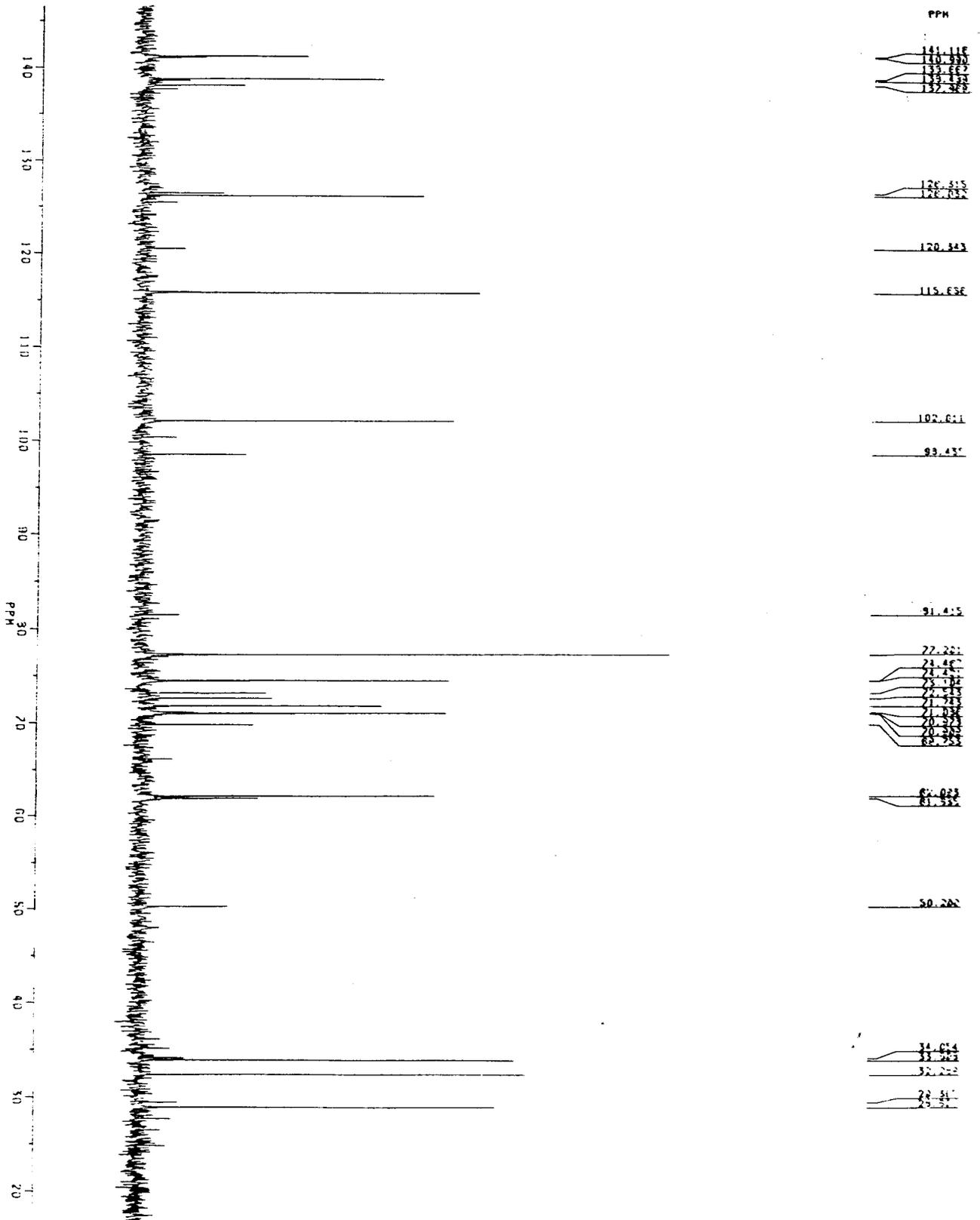


Spectre RMN ^{13}C (dept) du monoéther de saccharose B (400 MHz)

Spectre RMN ^1H du monoéther de saccharose B (400 MHz)

Spectre RMN ^{13}C (dept) du monoéther de saccharose D (400 MHz)

Spectre RMN ^1H du monoéther de saccharose D (400 MHz)

Spectre RMN ^{13}C des monoéthers de glucose (400 MHz)

Spectre RMN ¹H des monoéthers de glucose (400 MHz)

