

N° d'ordre :

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

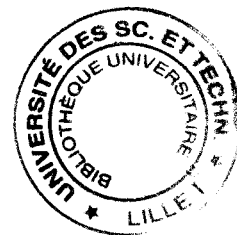
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Jenny MEYER

Ingénieur E.N.S.C.L.



**SUCROCHIMIE ET CATALYSE HOMOGENE
SYNTHESE D'ALKYLSACCHARIDES PAR REACTION DE
TELOMERISATION ENTRE LE BUTADIENE ET LE SACCHAROSE
SYNTHESE D'HYDROXYALKYLSACCHARIDES VIA L'OUVERTURE
D'EPOXYDES PAR LE SACCHAROSE**

Soutenue le 4 Décembre 1996 devant la commission d'examen :

MM. A. MORTREUX
A. LUBINEAU
A. DEFFIEUX
A. BOUCHU
E. MONFLIER

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur

A ma mère
A Serge
A tous mes amis

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Unité Associée au CNRS n° 402, de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur André MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I. Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail. Ses connaissances et ses suggestions m'ont apporté une aide précieuse. Je le remercie d'avoir accepté de présider ce jury.

Je voudrais rendre hommage à la mémoire de Monsieur le Professeur Francis PETIT qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, et qui fut pour moi un exemple de compétence.

Monsieur André LUBINEAU, Professeur à l'Université d'Orsay, a bien voulu juger ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Ma reconnaissance va de même à Monsieur Alain DEFFIEUX, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Bordeaux, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Alain BOUCHU, Directeur Recherche et Développement de la société BEGHIN-SAY, d'avoir aimablement accepté de siéger à ce jury.

Je remercie Monsieur Eric MONFLIER, Professeur à l'Université de Lens, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je tiens à remercier également Madame Isabelle PENNEQUIN pour la formation et l'aide qu'elle a su m'apporter dans mon travail.

Merci également à Madame Isabelle SUISSE, Maître de conférence à l'IUT A de Chimie de Lille, pour l'ensemble de ses conseils, l'aide qu'elle m'a apportée au cours de ces trois années de travail.

Je suis très reconnaissante envers Messieurs B. MOUCHEL et R. RICART pour leur disponibilité et l'aide précieuse qu'ils m'ont données durant l'ensemble des travaux RMN et GC/MS qui ont été effectués.

Je tiens à remercier également Mesdames C. MELIET et N. CHAPELET pour l'aide qu'elles m'ont apportées, ainsi que l'ensemble du personnel de l'ENSCL, et tout particulièrement Madame M. BEAUMAREZ et Messieurs P. LAMBOURG et P. DUPLOUY.

J'exprime ma profonde gratitude à tous mes amis chercheurs du laboratoire pour l'ambiance sympathique qui a toujours régné au sein du laboratoire.

Je remercie vivement la société BEGHIN-SAY et le Conseil Régional du Nord-Pas-de-Calais qui ont assuré le financement de cette thèse.

SOMMAIRE

GLOSSAIRE	7
INTRODUCTION	8
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	10
A- LES DETERGENTS	11
A-1- Les tensioactifs	11
A-2- Les propriétés	12
A-3- La balance Hydrophile-Lipophile	13
A-4- Les surfactants ioniques	14
A-5- Les surfactants non ioniques	15
A-6- La biodégradabilité	16
A-7- Conclusion	16
B- LES SURFACTANTS A BASE DE SUCRE	17
B-1- Exemples d'utilisation potentielle des sucres en tant que surfactants	17
B-1-1- Les adoucisseurs d'eau	17
B-1-2- Les agents d'anti-redéposition	18
B-1-3- Les agents de blanchiment	19
B-2- Les sucres	19
B-2-1- Le saccharose et ses dérivés	19
α - Le saccharose	19
β - Le glucose	20
γ - Le fructose	21
B-2-2- Complexité de la chimie du sucre	21
B-3- Les esters	22
B-3-1- Introduction	22
B-3-2- La transestérification du saccharose	22
B-3-3- Les estérifications sélectives	24
B-4- Les éthers de sucre	25
B-4-1- Les éthers de glucose	25
α - Les dérivés glucosiques	25
β - Les éthers non glucosiques	29
B-4-2- Les éthers de saccharose	31
α - Les alkoxyaccharoses	31
β - Les alkoxyéthyléthers de saccharose	33
γ - Les hydroxyalkyléthers de saccharose	35

C- LA REACTION DE TELOMERISATION	38
C-1- Généralités	38
C-2- Le système catalytique	39
C-3- La télomérisation avec des alcools	41
C-4- La télomérisation du butadiène avec les sucres	46
C-4-1- A partir de l' α -D-galactose	46
C-4-2- A partir du saccharose : synthèse directe	47
D- OUVERTURE DES EPOXYDES EN CATALYSE HOMOGENE	50
D-1- Réaction étudiée	50
D-2- Généralités sur l'ouverture des époxydes	51
D-2-1- Présentation	51
D-2-2- Sélectivité de la réaction de substitution	51
D-2-3- Régiosélectivité de la substitution	52
D-2-4- Les catalyseurs classiques	52
D-3- L'ouverture avec des alcools	55
D-4- L'ouverture des époxydes avec des sucres	55
D-4-1- Epoxydes de moins de 8 carbones	55
D-4-2- Epoxydes de plus de 8 carbones	57
E- OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE	58
CHAPITRE II : LA TELOMERISATION DU BUTADIENE AVEC LE SACCHAROSE	59
A- DEMARCHE ANALYTIQUE	60
A-1- Produits accessibles par télomérisation du butadiène avec le saccharose	60
A-1-1- Rappel	60
A-1-2- Les sous produits	61
A-2- Démarche analytique	62
A-2-1- Analyse des tests catalytiques	62
A-2-2- Caractérisations des télomères	62
α - Le degré de substitution (n)	62
β - Degré de substitution moyen (N)	64
γ - Longueur de la chaîne alkyle	65
χ - Nature de la chaîne alkyle	65

B- RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS	66
B-1- Télomérisation dans le DMF	66
B-2- Télomérisation en milieu aqueux	68
B-2-1- Les complexes hydrosolubles	68
B-2-2- La télomérisation en milieu basique	69
C- TELOMERISATION EN MILIEU BIPHASIQUE	72
C-1- Intérêt du système biphasique	72
C-1-1- Régime continu ou discontinu	73
C-1-2- Choix du cosolvant	73
C-2- Utilisation de la butan-2-one	75
C-2-1- MEK / NaOH = 5/2	75
C-2-2- MEK / NaOH = 3/1	76
C-2-3- Conclusion	77
C-3- Utilisation de la 4-méthyl pentan-2-one	78
C-3-1- MIBK / NaOH = 5/2	78
C-3-2- MIBK / NaOH = 3/1	80
C-3-3- MIBK / NaOH = 5/1	81
C-4- Comparaison des 3 systèmes de solvants pour un rapport soude / cosolvant de 2/5	82
D- OPTIMISATION DE LA REACTION	83
D-1- Influence des quantités relatives butadiène / saccharose	83
D-1-1- Utilisation d'un autoclave de 100 ml	83
D-1-2- Utilisation d'un autoclave de 50 ml	85
D-2- Influence de la phosphine utilisée	86
D-3- Etude de l'influence de la nature du cosolvant ajouté	87
D-3-1- Test 26 : Diglyme	88
D-3-2- Test 27 : 2-méthoxyéthanol	89
D-3-3- Comparaison des différents systèmes de solvants utilisés	89
D-4- Modification du système catalytique	91
D-4-1- Introduction	91
D-4-2- Télomérisation en milieu organique : DMF	93
D-4-3- Télomérisation en milieu basique	95
D-4-4- Amélioration de la sélectivité en monoéthers	97
D-5- Effet de la concentration en catalyseur	100
E- CONCLUSION	102

CHAPITRE III : OUVERTURE DE L'ÉPOXYDODÉCANÉ PAR LE SACCHAROSE	103
A- PRÉSENTATION DE LA RÉACTION	104
A-1- Rappel	104
A-2- Analyses des tests catalytiques	105
B- OUVERTURE PAR CATALYSE ACIDE	106
B-1- Ouverture des époxydes catalysée par Co_2CO_8	106
B-1-1- Bibliographie	106
B-1-2- Ouverture par le saccharose	107
α - L'époxybutane	108
β - L'époxydodécane	109
B-2- Utilisation du cluster $\{\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}_2$	110
B-2-1- Ouverture de l'époxydodécane par des alcools	110
B-2-2- Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose	112
B-3- Les sels de lanthanides	113
B-3-1- Présentation	113
B-3-2- Ouverture de l'époxydodécane par le méthanol	115
B-3-3- Activation de l'attaque du saccharose sur l'époxydodécane	116
B-3-4- Conclusion	118
C- OUVERTURE PAR VOIE BASIQUE	119
C-1- Utilisation d'alcoolates	119
C-2- Utilisation d'amines	122
C-2-1- Introduction	122
C-2-2- Catalyse sans solvant	125
C-2-3- Catalyse en milieu organique (DMF)	128
α - Nature de l'amine	128
β - Variation du rapport époxyde / amine	130
C-2-4- Catalyse en milieu aqueux	132
C-2-5- Catalyse en milieu basique	133
C-2-6- Catalyse en milieu micellaire	134
C-2-7- Catalyse de transfert de phase inverse	136
α - Principe	136
β - Utilisation de la diméthyl- β -cyclodextrine	141
γ - Conclusion	145
D- TENTATIVE DE DÉTERMINATION DE LA NATURE DES SOUS PRODUITS DE LA RÉACTION	146
D-1- Couplage GC/MS	147
D-2- Spectrométrie de masse FAB	148
E- CONCLUSION	152

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE	153
A- REACTIFS ET PURIFICATIONS	154
A-1- Les gaz	154
A-2- Les liquides	154
A-2-1- Télomérisation du butadiène	154
A-2-2- Ouverture d'époxydes	154
A-3- Les solides	155
B- TECHNIQUES DE LABORATOIRE	155
B-1- Rampe	155
B-2- Le réacteur	156
B-2-1- Télomérisation du butadiène	156
B-2-2- Ouverture d'époxydes	157
C- APPAREILLAGE	158
C-1- Analyses	158
C-1-1- Chromatographie sur couche mince	158
C-1-2- GC Cp Sil 5	159
C-1-3- GC HT 5	159
C-1-4- Couplage GC / MS	160
C-1-5- Spectrométrie de masse FAB	161
C-2- Séparation des produits	161
C-2-1- CCM	161
C-2-2- RMN	161
C-2-3- IR	161
D- PROTOCOLES OPERATOIRES	162
D-1- Télomérisation du butadiène	162
1-1- Synthèse du complexe π -allylique de palladium	162
1-2- Mode opératoire type	163
D-2- Ouverture d'époxydes	163
D-2-1- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	163
α - Ouverture de l'époxybutane par le saccharose	163
β - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose	164
D-2-2- Cluster $\{\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}_2$	164
α - Synthèse du cluster $\{\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}_2$	164
β - Ouverture de l'époxydodécane par des alcools	165
γ - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose	166

D-2-3- Les sels de lanthanides	166
α - Synthèse du triflate d'ytterbium : $\text{Yb}(\text{OTf})_3$	166
β - Ouverture de l'époxydodécane par le méthanol	167
γ - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en milieu aqueux activée par $\text{Yb}(\text{OTf})_3$	167
D-2-4- Les alcoolates	168
α - Synthèse d'éthers α -hydroxybutyliques de saccharose	168
β - Synthèse d'éthers α -hydroxydodécyliques de saccharose	168
D-2-5- Les amines	168
α - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose sans solvant catalysée par NMe_3	169
β - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en milieu organique	169
γ - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en milieu aqueux	169
D-2-6- Synthèse de produits secondaires pour identification	170
α - Préparation d'un mélange de 1-méthoxy octan-2-ol et de diol 1,2-octane	170
β - Produits d'ouverture de l'époxydodécane par l'eau et la diméthylodécylamine	170
CONCLUSION GENERALE	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	172

GLOSSAIRE

Sacc : saccharose
DMF : Diméthylformamide
DMSO : Diméthylsulfoxyde
THF : Tétrahydrofuranne
EtOAc : Acétate d'éthyle
MEK : Butan-2-one
MIBK : Méthyl-4-pentan-2-one
Diglyme : 2-méthoxyéthyléther
L : Ligand de type L
acac : acétylacétonate
OAc : acétyl
PPh₃ : triphénylphosphine
TPPTS : triphénylphosphine trisulphonée
PCy₃ : tricyclohexylphosphine
Co₂(CO)₈ : dicobalte octacarbonyle
AgPF₆ : hexafluorophosphate d'argent
C₈ : octadiényléther, monoctadiényléther
2 C₈ : dioctadiényléther
C₁₆ : hexadécatétraényléther
C₈, C₁₆ : octadiényl-hexadécatétraényléther
3 C₈ : trioctadiényléther
C'₄ : α -hydroxybutyléther
C'₁₂ : α -hydroxydodécyléther
OT-1,3,7 : octatri-1,3,7-ène
VCH : 1,4-vinylcyclohexène
MVCP : 1,2-méthylènevinylcyclopentane
CMC : Concentration Micellaire Critique
CCM : Chromatographie sur Couche Mince
HLB : Balance Hydrophilie-Lipophilie

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, compte tenu de la décroissance de la consommation mondiale en sucre, les sociétés productrices se sont intéressées à son utilisation potentielle à des fins non nutritives ou alimentaires, autres que les carburants, par sa transformation par voie chimique en produits d'applications variés, tels que les tensioactifs, propesticides ou encore la synthèse de polymères, produits qui présentent la particularité d'être biodégradables.

Dès les années 50, l'industrie sucrière s'est intéressée à l'utilisation de sucres pour la production de surfactants. Depuis longtemps, on s'efforçait de combiner deux types de ressources naturelles pour fabriquer des tensioactifs : les lipides et les hydrates de carbone. Deux types de produits industrialisés existaient : les esters de sorbitan, produits bien connus et les esters de saccharose qui nécessitaient l'emploi de solvants pour leur production. A la place de ces fonctions esters sujettes à l'hydrolyse en milieu basique il était tentant d'utiliser les fonctions éthers a priori plus stables.

C'est le défi que s'est proposé de relever la société Henkel. Partis des tensioactifs classiques dérivés du pétrole comme les alkyl sulfates ou les alkyl éthers sulfates en passant par les non ioniques qui sont des composés d'oxyéthylène sur des alcools gras, elle est arrivée aux alkylpolyglucosides (APG) : un tensioactif issu de l'agro-ressource.

Pour concurrencer les tensioactifs classiques, les surfactants à base de sucre doivent être obtenus par des procédés simples et économiques. Le saccharose est une matière première abondante, renouvelable, obtenue avec une grande pureté (> 99,9%) et dont le prix de revient est particulièrement faible (environ 3 F/kg). Ce choix d'utiliser des matières renouvelables, d'origine agricole, permet également d'obtenir des produits finis, parfaitement reconnaissables par les bactéries, car issus d'une synthèse naturelle.

En 1989, un groupement scientifique du C.N.R.S. (G.S. Sucrochimie) a été créé entre le C.N.R.S. et la société Béghin-Say. Ce groupement a rassemblé 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. Nombre de ces travaux ont débouché sur des brevets et des publications. Ce G. S. Sucrochimie a présenté ses résultats en juillet 1992 à Lyon lors du second congrès "International Workshop on Carbohydrates as Organic Raw Materials".

Le laboratoire de catalyse homogène de l'URA C.N.R.S. 402 a participé à ce groupement par l'entremise d'une bourse CIFRE, l'objectif étant de réaliser une chimie du sucre par utilisation des principes de la catalyse homogène. Les travaux ont porté sur la synthèse d'éthers de saccharose par l'addition de deux unités butadiéniques sur les fonctions alcools. Cette réaction est catalysée par des complexes à base de palladium et conduit à des éthers fonctionnalisés. La thèse correspondante a été soutenue le 13 Mai 1992.

Compte tenu des résultats obtenus au cours de la première thèse, il est apparu évident que les efforts consacrés depuis 3 ans au laboratoire dans cette chimie et l'investissement acquis tant en matériel que scientifique se devaient d'être poursuivis. En collaboration avec la société Béghin-Say, il a été décidé de poursuivre la collaboration au delà de la date de fin de programme du G.S. Sucrochimie qui s'est terminé en décembre 1992. Après une partie bibliographique ayant pour objet de faire le point sur le sujet, nous présenterons les résultats de nos travaux consacrés à l'optimisation de la réaction de télomérisation du butadiène par le saccharose, ainsi qu'à l'adaptation de la réaction d'ouverture d'époxyde par cette même molécule.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A- LES DETERGENTS

Un détergent est une préparation se présentant sous forme de poudre, de liquide ou de pâte. Dissoute à des doses convenables dans l'eau, elle constitue un bain de nature à faciliter le nettoyage par un moyen mécanique approprié des surfaces solides, fibreuses, comme les textiles, ou continues, par exemple l'épiderme ou la vaisselle qui y sont plongés.

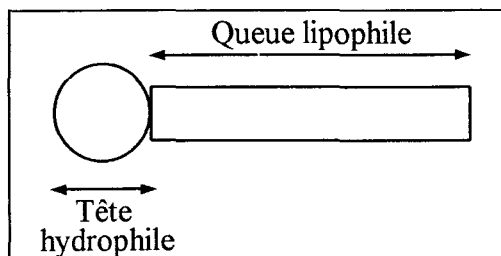
Les premiers détergents fabriqués sont les savons, dont l'emploi remonte au début de notre ère. Ce sont des sels d'acides gras - palmique, stéarique, oléique...- de sodium, tel que le savon de Marseille, ou de potassium, comme le savon noir, préparés par saponification de corps gras naturels. Entre les deux guerres commencèrent à apparaître sur les marchés allemand et américain des détergents synthétiques fabriqués à partir du benzène et d'hydrocarbures tirés du kérosène, les alkyl-benzène-sulfonates de sodium, ou à partir d'alcools gras, les alcools gras sulfatés. Pendant la seconde guerre mondiale, en raison de la pénurie de corps gras, cette tendance s'est accentuée. Mais ce n'est qu'à partir de 1945 que les détergents synthétiques connurent un développement considérable, gagnant chaque année du terrain sur les savons. En 1960, la production mondiale de ces derniers représentait le double de celles des détergents synthétiques; en 1982, ce rapport est inversé [1].

Les matières de base constituant les détergents sont classées dans la catégorie des corps chimiques appelés agents de surface, tensioactifs ou surfactants.

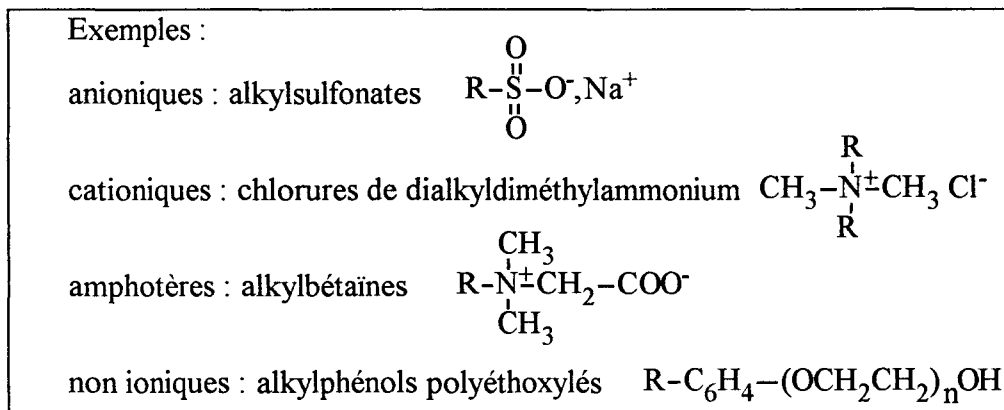
A-1- Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés amphiphiles, qui comprennent deux parties : l'une, de structure hydrocarbonée, lipophile, c'est-à-dire ayant de l'affinité pour les huiles, et hydrophobe; l'autre, hydrophile, leur apportant le caractère de solubilité dans l'eau, et présentant de l'affinité pour les surfaces polaires.

Fig I-1 : Schéma général d'un tensioactif



On classe les surfactants selon leur type chimique et leur ionisation. Certains de ces composés s'ionisent en solution dans l'eau. Ils sont appelés anioniques, cationiques ou amphotères, selon que l'ion portant la chaîne hydrocarbonée est chargé négativement, positivement ou les deux à la fois. D'autres ne s'ionisent pas et sont dénommés non ioniques.

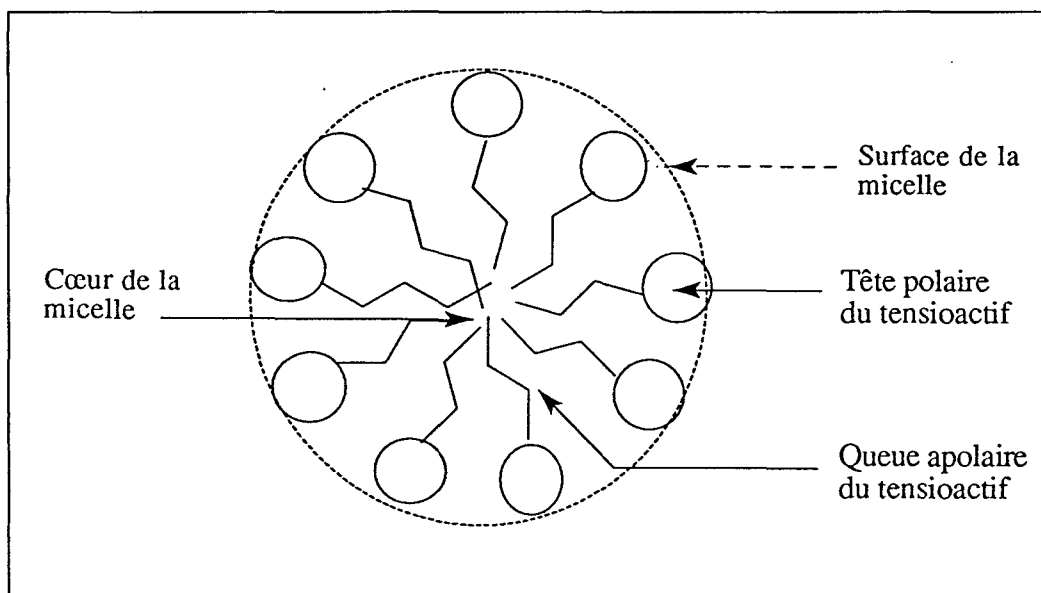


A-2- Les propriétés

Les surfactants solubilisés dans un liquide sont préférentiellement absorbés à une interface. Ainsi, lorsqu'un agent de surface est dissout dans l'eau, le groupement hydrophobe reste en surface, alors que le groupement hydrophile est en solution.

Au-dessus d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), ces molécules se rassemblent pour former des structures orientées : ce sont des agrégats micellaires sphériques, cylindriques ou elliptiques. Les micelles sphériques formées en phase aqueuse peuvent être représentées schématiquement de la façon suivante :

Fig I-2 : Schéma d'une micelle sphérique en phase aqueuse



La surface de la micelle est constituée des têtes polaires des molécules tensioactives. Elle peut être chargée positivement ou négativement selon la nature du tensioactif. Le coeur de la micelle constitué de chaînes alkyles est totalement hydrophobe. Dans les solvants apolaires, l'organisation de ces composés amphiphiles est inverse : on obtient des micelles inverses.

Dissout dans un liquide, un agent de surface a pour effet de diminuer la tension superficielle de ce liquide. Pour un mélange de liquides, il diminue également la tension interfaciale. C'est pourquoi ils sont également nommés tensioactifs.

Leur structure particulière entraîne donc une orientation préférentielle aux interfaces, responsable de la plupart des propriétés tensioactives :

- formation de bulles ou de mousses
- utilisation comme agent mouillant et comme détergent
- stabilisation des émulsions et microémulsions.

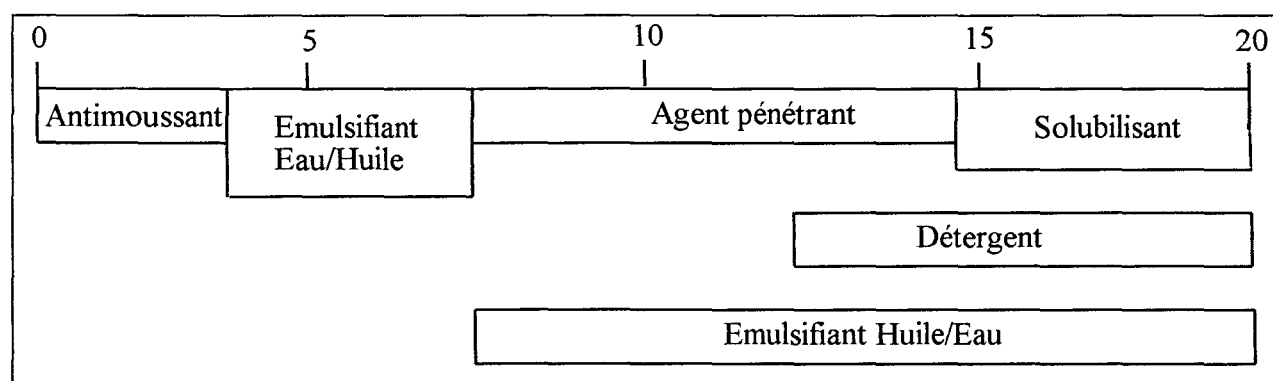
De nombreuses industries font appel à leurs qualités : industries textile, alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, ... Mais leur utilisation principale est dans la formulation de détergents.

A-3- La balance hydrophilie-lipophilie

Vu le nombre grandissant d'agents de surface, les méthodes de classification classiques, se basant sur la nature du groupement hydrophile, ne suffisent plus. Ils devient difficile par cette méthode de trouver le surfactant adéquat pour une formulation donnée.

En 1949, W. C. Griffin [2] a eu l'idée d'un nouveau système de classement basé sur l'hydrophilie du tensioactif. C'est la méthode HLB (Hydrophile Lipophile Balance). La taille et la force des deux groupements opposés sont comptabilisés de manière à donner une grandeur de référence, en général comprise entre 0 et 20, qui permet de dire dans quel domaine d'application pourra être utilisé le surfactant.

Fig I-3 : Corrélation entre le HLB et les propriétés surfactantes [3]



Plus l'indice HLB est élevé, plus le surfactant sera hydrophile : il pourra par exemple être utilisé comme émulsifiant Huile/Eau, c'est-à-dire permettre la solubilisation d'une phase lipophile dans une phase hydrophile.

La mesure du HLB peut se faire expérimentalement par une procédure longue et laborieuse qui a été décrite il y a 50 ans [4]. On peut également déterminer le HLB à partir de la formule générale :

$$\text{HLB} = 20 \times \frac{M_H}{M_H + M_L}$$

où M_H et M_L sont les masses moléculaires des parties hydrophile et lipophile du tensioactif [5].

Le HLB est un nombre additif : pour un mélange de tensioactifs, le HLB moyen est égal à la somme des HLB pondérés par le pourcentage massique de chaque constituant. Il faut néanmoins noter que cette formule ne tient pas du tout compte de ce que nous appellerons le type chimique du surfactant, c'est-à-dire de sa structure et des interactions existantes (intramoléculaire ou composé-milieu).

La valeur du HLB des agents de surface entrant dans la composition de détergents est élevée (13-20) car le caractère hydrophile doit être suffisamment prépondérant pour permettre la solubilisation d'une phase lipophile dans l'eau.

A-4- Les surfactants ioniques

Avant les années 1930, le surfactant le plus employé dans pratiquement toutes les formulations de détergents était le savon. Vinrent ensuite des surfactants synthétiques de type anionique. Parmi ces matières anioniques, il faut citer en premier lieu les sulfonates préparés par sulfonation à l'oléum ou à l'anhydride sulfurique d'hydrocarbures de synthèse : les alkylbenzènesulfonates. Le plus représentatif de ce groupe est le dodécylbenzènesulfonate de sodium, très employé comme matière de base. Ces substances, très actives sur le plan de la détergence, ont l'inconvénient de présenter une certaine agressivité envers la peau. C'est pourquoi on leur préfère les alcanes sulfonates ou les alcools gras sulfatés à chaînes linéaires. Les savons, carboxylates de sodium ou de potassium, se classent parmi les matières de base anioniques naturelles.

Les agents de surface cationiques sont moins répandus que les anioniques ou les non ioniques. Le pouvoir détergent des cationiques, de production onéreuse, est faible. Ils ont en outre l'inconvénient de flocculer avec les anioniques, ce qui en limite l'emploi. Ceux de la classe des ammoniums quaternaires, tel que le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium, aux propriétés antiseptiques, sont incorporés dans les détergents désinfectants, pour nettoyer des laiteries par

exemple, ou dans des savons médicaux. En outre, du fait de leur fort pouvoir d'absorption sur les fibres, ils sont utilisés comme additifs assouplissants, adoucissants et lustrants.

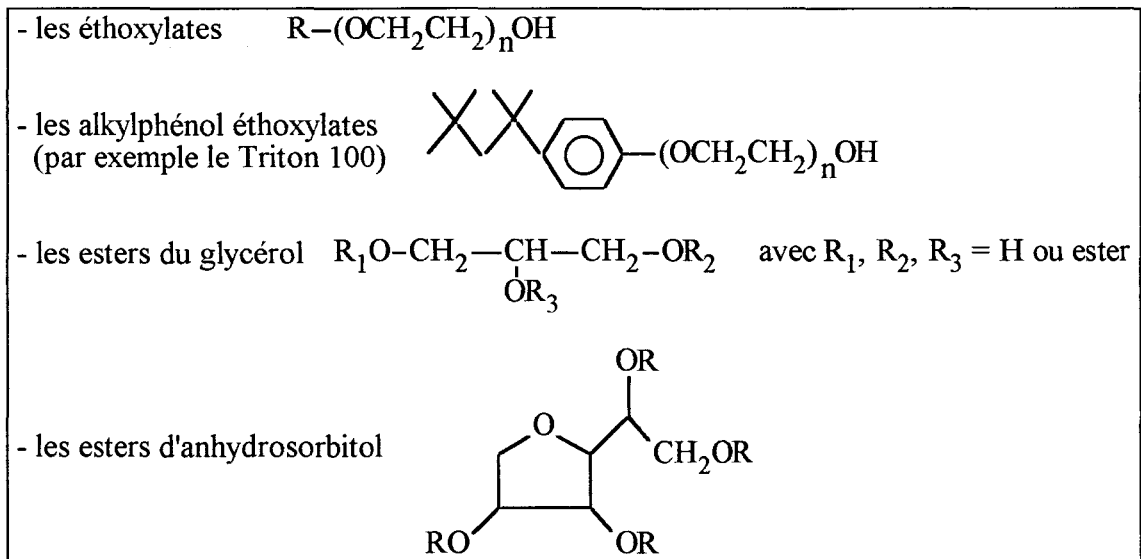
Les composés de type amphotère sont peu employés pour des raisons économiques. Leur application principale est surtout en biologie.

A-5- Les surfactants non ioniques

Les surfactants non ioniques sont des composés très peu sensibles aux variations de pH. Ils peuvent être utilisés en milieu très basique (traitement de la pâte à papier). Ils ont une CMC très basse ce qui les rend performants en détergence même à faible concentration [6]. Par exemple, dans le procédé du lavage de la pâte à papier, la quantité d'alkylphénol polyéthoxylés utilisée est de l'ordre de 2 à 3 kg par tonne de papier.

En 1982, ils représentaient 30% de la production globale de tensioactifs aux USA., en Europe de l'Ouest et au Japon. Sur ces 30% : 15% ont été consommés dans l'industrie des fibres et du textile, 6% dans l'industrie alimentaire.

Les agents de surface non ioniques sont surtout représentés par des molécules de synthèse, obtenues en fixant chimiquement un condensat d'oxyde d'éthylène (éthoxylation), qui apporte le caractère hydrophile, souvent sur une molécule d'alkylphénol à chaîne linéaire, mais aussi quelquefois sur une molécule d'alcool ou d'acide gras. Les types les plus courants sont les suivants [1] :



On peut jouer sur le nombre de motifs d'oxyde d'éthylène, qui est généralement de l'ordre de douze, parfois beaucoup plus élevé, pour régler le caractère hydrophile de la molécule. Ces matière de base ont un pouvoir détergent élevé, moussent peu, sont insensibles à la dureté de l'eau. Il est également possible, après avoir éthoxylé des alcools linéaires, de les sulfater. On

obtient alors des éthers sulfates de sodium, de type anionique, aux propriétés tout à fait remarquables. Ils allient les qualités des surfactants anioniques à celles des non ioniques : pouvoir détergent et moussant très élevés.

A-6- La biodégradabilité

La biodégradabilité des détergents, donc des surfactants qui les composent, est une notion très importante. Il s'agit de la propriété qu'ont les agents de surface d'être dégradés par des micro-organismes, bactéries aérobies surtout, présents dans les milieux naturels, cours d'eau et étangs, où les détergents sont déversés. Cette dégradation s'opère par une oxydation, qui, débutant en bout de la chaîne hydrocarbonée, s'arrête à un branchement. Les chaînes ramifiées sont donc difficilement dégradées. Il en est de même pour les noyaux benzéniques. C'est pourquoi l'un des premiers alkylbenzènesulfonates mis sur le marché, le tétrapropylbenzène sulfonate de sodium, était difficilement biodégradable. Les rejets dans les cours d'eau ont alors provoqué leur pollution. Celle-ci s'est traduite par la mise en péril de la faune et par l'accumulation de mousse aux barrages, dans les appareils des stations de traitement des eaux usées gênant ainsi le processus d'épuration. Vers les années 60, les fabricants de détergents commencèrent à mettre sur le marché des molécules à chaînes droites, biodégradables à des taux voisins de 100%. En France, la législation interdit la commercialisation d'un détergent, dont la biodégradabilité est inférieure à 90%, mesurée selon la norme Afnor.

A-7- Conclusion

Les agents tensioactifs participants à la formulation de détergents doivent désormais être biodégradables.

Les sucres ne manqueront pas de prendre une part croissante dans la formulation des détergents. En effets, les préoccupations écologiques des consommateurs imposent progressivement aux industries la production de détergents non toxiques et biodégradables.

A cet égard, les polyols naturels, et en particulier les sucres, compte tenu de leur coût relativement faible et de leur production renouvelable, sont des matières premières très intéressantes pour l'industrie des détergents.

B- LES SURFACTANTS A BASE DE SUCRE

Les sucres ne manqueront pas de prendre une part croissante dans la formulation des détergents. En effet, les préoccupations écologiques des consommateurs imposent progressivement aux industries la production de détergents non toxiques et biodégradables.

La préparation d'agents de surfaces à base de sucres nécessite le greffage d'une longue chaîne alkyle sur la 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 acétals, des thioéthers, des dérivés à chaîne fluorocarbonée, ...

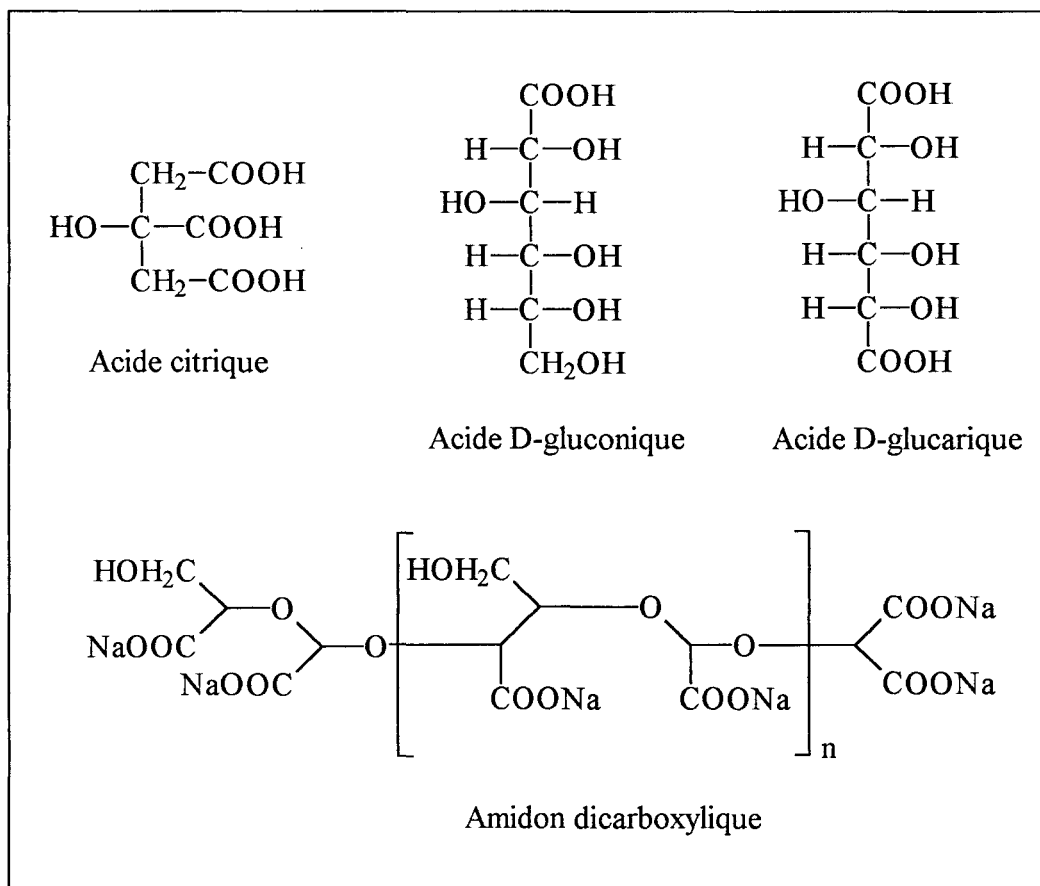
B-1- Exemples d'utilisation potentielle des sucres en tant que surfactants

Par exemple, une poudre à laver classique contient différents composants : détergents, adoucissant d'eau, agent anti-redéposition, agent de blanchiment, enzymes, ... Les hydrates de carbone pourraient intervenir dans la fabrication de plusieurs de ces constituants.

B-1-1-Les adoucisseurs d'eau

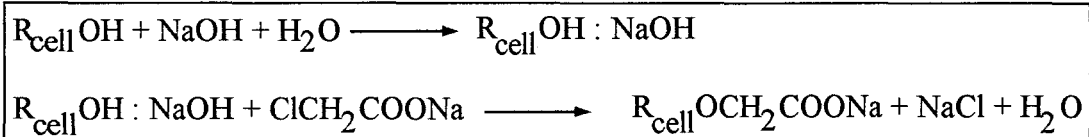
L'efficacité des détergents est souvent sensible à la présence des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau de lavage. Ces ions doivent être masqués par des complexants. Le tripolyphosphate de sodium et des zéolithes sont actuellement employés comme adoucisseurs d'eau. Ils pourraient être remplacés par des dérivés de polyols (l'acide citrique et le citrate de sodium obtenu par fermentation) dans les détergents liquides grâce à leur solubilité. Deux autres composés, les acides gluconique et glucarique, qui sont d'excellents complexants de l'ion Ca^{2+} , ont aussi devant eux un avenir prometteur [6]. Par ailleurs, les zéolithes actuellement utilisées ne complexent que faiblement les ions Mg^{2+} , c'est la raison pour laquelle on leur adjoint des polycarboxylates du type polyacrylates qui masquent efficacement ces cations [7,8]. Comme ces polymères sont non biodégradables, un substitut serait désirable. L'amidon dicarboxylique ou l'inuline dicarboxylique, obtenus par oxydation de l'amidon ou de l'inuline sont de bons candidats [8]. La disponibilité d'un procédé économique pour la production d'amidon oxydé déterminera le succès de ce dernier comme substitut des polycarboxylates.

Fig I-4 : Adoucisseurs d'eau dérivés des sucres



B-1-2- Les agents d'anti-redéposition

Le principal agent d'anti-redéposition est le carboxyméthyle cellulose de sodium (R_{cell}-O-CH₂-COONa). La synthèse de ce dérivé consiste en la réaction du chloroacétate de sodium avec de la cellulose préalablement traitée par de l'hydroxyde de sodium :

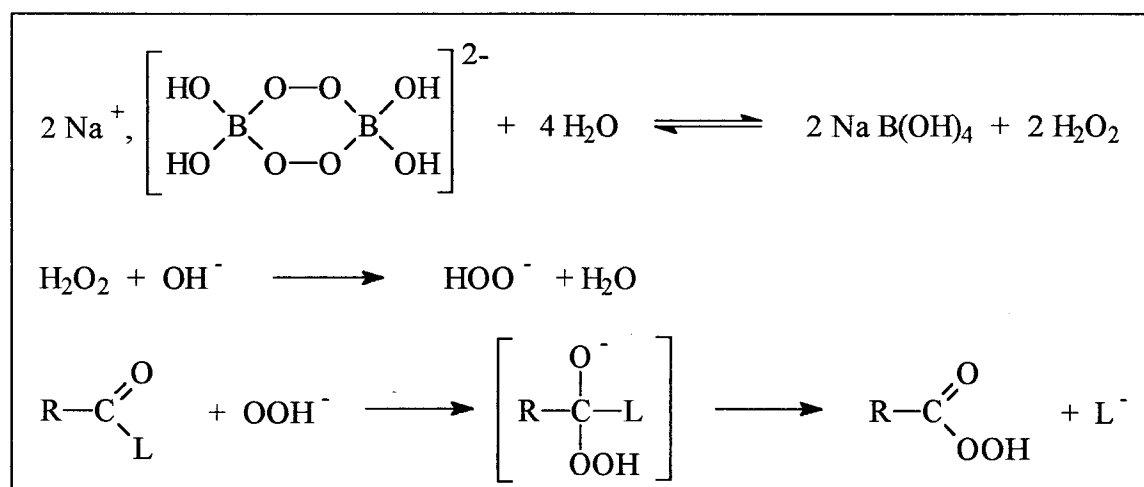


En interagissant avec le tissu, la carboxyméthyle cellulose de sodium accroît la charge négative de la surface de celui-ci et ainsi repousse les particules en englobant les salissures elles-mêmes chargées négativement.

B-1-3 Les agents de blanchiment

En Europe, l'agent de blanchiment couramment employé est le perborate de sodium. Son action n'est réellement efficace qu'au dessus d'une température de 75°C. Un activant est un composé organique contenant au moins un groupement acyle qui, en réagissant avec l'ion perhydroxyle, libère un peroxyacide. Dans le cas de composés acétylés, l'espèce peracétylée libérée est efficace dès 40°C. A l'heure actuelle, l'activant le plus populaire est l'éthylène diamine tétraacétylée. Il pourrait subir la concurrence du polyacétate de saccharose (5 à 6 groupements acétylés) qui possède des propriétés d'activation semblables [9].

Fig I-5 : Production d'un peracide comme agent de blanchiment à basse température



B-2- Les sucres

B-2-1- Le saccharose et ses dérivés

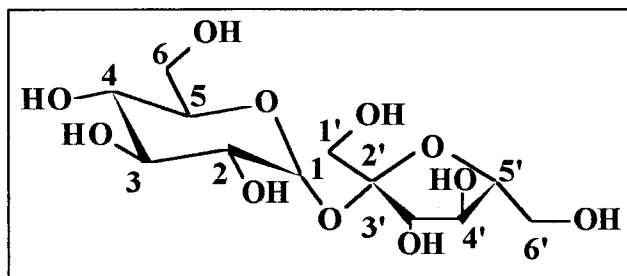
α- Le saccharose

Fort peu de produits d'usage quotidien sont des espèces chimiquement pures. L'eau en est une, le sucre de table en est une autre. Qu'il soit obtenu à partir de la canne ou de betterave, c'est un composé organique à l'état pur sur la plus grande échelle.

Le saccharose est un disaccharide ayant 8 groupements hydroxyles : 3 primaires et 5 secondaires. Il ne présente pas la mutarotation, n'étant pas réducteur et ne donnant pas d'osazone, les groupes carbonyles des deux oses doivent être entièrement sous formes d'acétals.

La structure déterminée par dégradation et diffraction des rayons X est la suivante :

Fig I-6 : Saccharose = β -D-fructofuranosyl- α -D-glucopyranoside ou α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranoside

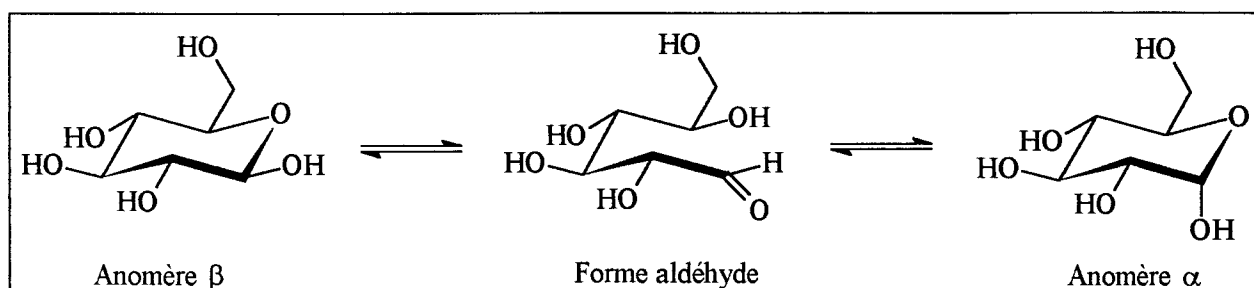


L'hydrolyse acide ou enzymatique (utilisation de l'invertase) fournit un mélange équimolaire des deux oses qui le constituent : le D-glucose et le D-fructose. Ce mélange est connu sous le nom de sucre inverti car l'hydrolyse du saccharose s'accompagne d'une inversion du signe de l'angle de rotation. Cette réaction d'hydrolyse a une très grande importance commerciale. Le mélange des oses possède un goût plus sucré que le saccharose lui-même et se prête mieux à divers usages tels que la préparation des crèmes glacées, des boissons sucrées et de la confiserie.

β - Le glucose

Le glucose, appelé dextrose dans le commerce, existe à l'état naturel dans les fruits sucrés (ex : les raisins). Il existe sous deux formes cristallines qui ne contiennent pas de groupe carbonyle et qui sont appelés les anomères α et β . En solution, ces deux hémiacétals sont en équilibre avec la forme aldéhydrique ouverte :

Fig I-7 : Equilibre tautomère = la mutarotation

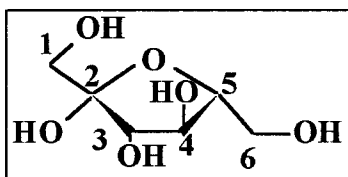


Dans l'eau, le mélange à l'équilibre renferme environ 65% de forme β , 35% de forme α et 0,02% d'aldéhyde libre. L'anomère β est plus stable car tous ses substituants sont en position équatoriale.

γ - Le fructose

De la même manière, on trouve le fructose sous deux formes cycliques (cycle à 5 et à 6 carbones) avec pour chacune les anomères β et α provenant de la mutarotation. Dans le saccharose, il se trouve sous la forme furanique :

Fig I-8 : le β -D-Fructofuranose



B-2-2- Complexité de la chimie des sucres

Comme chaque carbone d'un monosaccharide ou d'un disaccharide est fonctionnalisé, la chimie des hydrates de carbone doit être sélective.

Un deuxième facteur limite les applications des sucres en chimie. En effet, la présence de nombreux groupements hydroxyles rend ces derniers peu solubles dans les solvants classiques de la chimie organique, exception faite du diméthylformamide (DMF) et du diméthylsulfoxyde (DMSO). Toutefois, le coût élevé de ces solvants et leur toxicité interdisent ou limitent sévèrement tous les procédés de production à grande échelle les incluant. Par ailleurs, la haute cristallinité de ces sucres réduit fortement la cinétique de dissolution de ces composés dans l'eau qui reste le solvant de choix en vue d'applications industrielles des sucres en chimie organique.

La préparation d'agents de surface à base de sucres nécessite donc le greffage d'une chaîne alkyle sur une tête polaire osidique. La partie hydrophobe peut être introduite par des liaisons de toutes sortes (cf I-B-1), ce qui crée une vaste gamme de produits. Compte tenu des nombreuses fonctionnalisations déjà évoquées (éthers, esters, acétals, thioéthers, dérivés à chaîne fluorocarbonée..), nous avons volontairement limité notre étude bibliographique aux esters, aux éthers et aux hétérosides.

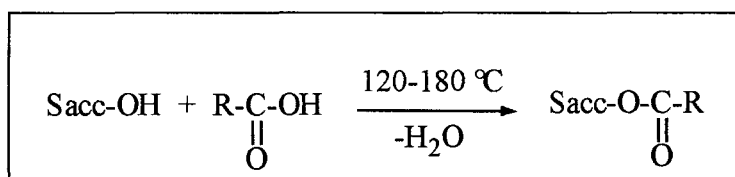
B-3- Les esters

Il y a deux types distincts d'esters à chaîne grasse de saccharose : ceux qui ont un degré d'estérification faible et qui sont utilisés en tant qu'émulsifiants et ceux avec un degré d'estérification élevé. Ces derniers sont également connus sous l'abréviation SPE (Sucrose PolyEsters). Ces composés mis au point par Procter et Gamble sont utilisés comme substituts stables de corps gras dans les aliments.

B-3-1- Introduction

La première synthèse d'esters gras de sucres a été réalisée en 1855, quand Berthelot [10,11] obtint un mélange d'esters en chauffant du glucose et du saccharose avec des acides gras. A cette époque, peu d'attention fut donnée à cette découverte. C'est bien plus tard que l'on s'y intéressa lorsque l'on découvrit le potentiel de ces composés en tant que tensioactifs.

Fig I-9 : Estérification du saccharose



Les esters de mono et de disaccharides peuvent être synthétisés par trois voies différentes [12]. Le plus simple procédé consiste à chauffer ensemble l'alcool et l'acide gras approprié. De cette manière, Berthelot [10,11] obtint des esters gras en chauffant à 120°C durant 50-60 h du glucose et du saccharose avec l'acide gras souhaité. Des triesters sont obtenus lorsque l'on chauffe à 180°C. Cette méthode a l'inconvénient de donner lieu à de nombreux dérivés polyfonctionnalisés, de plus les hautes températures préconisées dégradent les sucres. L'utilisation de sucres non réducteurs, plus résistants à ces conditions, est alors préférée. Une méthode plus pratique, quoique plus coûteuse, consiste à employer des chlorures d'acides [13,14]. Mais les recherches se sont plutôt orientées vers une autre voie potentielle de synthèse : la réaction de transestérification.

B-3-2- La transestérification du saccharose

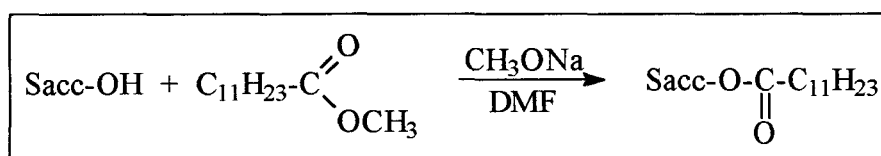
La méthode est simple : quand un composé hydroxylé et un ester sont chauffés ensemble en présence d'un catalyseur basique, il se produit un échange sur le groupement acyle. Cette

réaction est réversible, mais si on utilise l'ester d'un alcool volatil et que cet alcool a la possibilité de s'évaporer, la réaction de transestérification est favorisée par déplacement d'équilibre.

Dans les années 1950, beaucoup de chercheurs s'intéressèrent à la synthèse de mono et diesters de saccharose par transestérification [15,16]. Il fut nécessaire d'utiliser un solvant dans lequel les deux réactifs étaient solubles. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF) répondirent à ce critère.

Par exemple, en 1959, Ozipow [17] fait réagir du saccharose dissout dans du diméthylformamide avec le dodécanoate de méthyle (quantités stoechiométriques, 130°C pendant 8 heures). On obtient un monoester avec un rendement de 50%.

Fig I-10 : Transestérification du saccharose



Selon les quantités de saccharose et d'esters ajoutées, on obtient soit des monesters soit un mélange de mono et de diesters, donc des dérivés polyfonctionnalisés. Néanmoins, ces procédés utilisent des solvants toxiques (DMF, DMSO) qui sont difficilement éliminables. De faibles quantités de ces indésirables composés sont susceptibles de souiller le produit final et ainsi de le rendre impropre à des applications alimentaires.

Afin d'éviter l'emploi de ces solvants, Ozipow et Rosenblatt [18] pensèrent à travailler avec des techniques de microémulsions. Une solution aqueuse de saccharose fut dissoute dans un mélange équimolaire d'esters méthyliques d'acide stéarique et palmique grâce à une émulsion réalisée en ajoutant du stéarate de saccharose et du stéarate de sodium au système. La conversion du saccharose en esters est quasi totale.

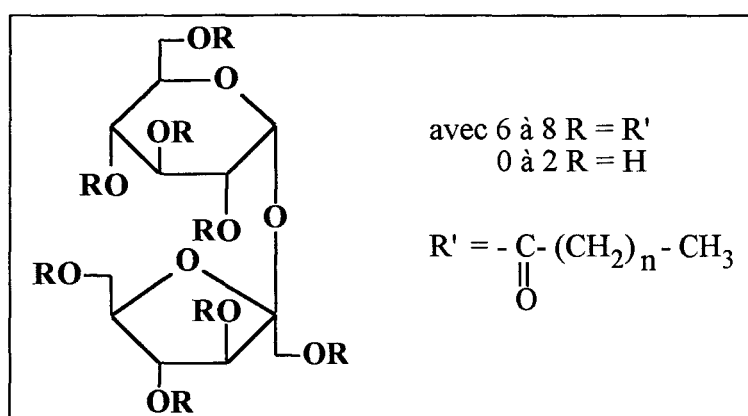
D'autres synthèses réalisées sans solvant ont montré la difficulté qu'il y a de mélanger des composés hydrophiles (saccharose) avec d'autres lipophiles (graisses, acides gras). La réaction par microémulsion surmonte partiellement ce problème mais nécessite des temps de réaction longs, ainsi que l'extraction du savon ajouté (savon nécessaire dans un premier temps pour créer la microémulsion).

Des recherches sont en cours afin de résoudre ces problèmes. Il s'agit par exemple de l'estérification sans solvant. Dès le début des années 70, un groupe de Procter et Gamble s'intéressa à la synthèse de polyesters de saccharose (SPE) [19]. Ces lipides ont été synthétisés en utilisant un procédé sans solvant, qui par transestérification du saccharose et d'esters méthyliques d'acides gras permet de convertir 90% du sucre en un mélange de polyesters constitué de 70% d'octaesters, 25% d'heptaesters et 5% d'hexaesters. Ce procédé a été réalisé en deux étapes. Dans un premier réacteur, le saccharose réagit avec des esters méthyliques (avec un rapport

molaire de 1 pour 3) en présence de tensioactifs (obtenus préalablement par saponification d'esters méthyliques avec de la potasse) qui permettent que la réaction se déroule en milieu monophasique. A ce niveau, on obtient essentiellement des di et triesters de saccharose. Les polyesters ainsi formés réagissent ensuite, sans l'aide de savon, avec un nouvel ajout d'esters méthyliques pour donner le mélange final d'octa et d'heptaesters. Le brut réactionnel subit ensuite une étape de raffinage (élimination des solides, du savon et de l'eau), puis d'extraction par le méthanol afin de séparer les produits désirés des esters méthyliques restants.

La nouveauté de ce procédé consiste en l'emploi de savons qui permet dans un premier temps au saccharose et aux esters de réagir ensemble afin de donner des produits suffisamment substitués pour être solubles dans les esters gras et de réagir avec eux.

Fig I-11 : Polyesters de saccharose (SPE)



L'estérification de 6 à 8 groupements hydroxyles du saccharose par des acides gras à longues chaînes conduit à des produits qui auraient des caractéristiques (goût, apparence, tension interfaciale, arôme, ..) très semblables aux triglycérides équivalents. Leur utilisation potentielle en tant que substituants diététiques de produits oléagineux provient du fait que ces esters ne sont pas hydrolysés par des lipases du pancréas et ne sont donc pas métabolisés. En outre, ces esters agissent en tant que solvants lipophiles dans l'intestin. Ils favorisent l'excrétion des graisses solubles telles que le cholestérol [20].

B-3-3- Les estérifications sélectives

L'estérification du saccharose en utilisant des chlorures d'acide, des anhydrides, ou des esters méthylés en présence de base donnent des mélanges complexes de mono, di et polyesters qui sont difficiles à séparer. Cette méthode, très employée pour la synthèse d'esters d'acides gras de saccharose destinés à être utilisés dans l'industrie cosmétique, ou comme additifs alimentaires ou comme détergents, ne peut aucunement être utilisée pour la formulation de produits

injectables. L'estérification spécifique, après protection partielle, activation, acylation, puis déprotection, est concevable pour les monosaccharides, mais est peu attrayante pour des disaccharides à cause des faibles rendements finaux attendus.

L'acylation régiosélective de sucres non protégés a été réalisée par voie enzymatique [21], par la réaction de Mitsunobu [22], et par une méthode utilisée par Plusquellec [23]. Toutes ces synthèses permettent l'obtention de monoesters de mono, di et trisaccharides en une seule étape. La réaction de Mitsunobu avait l'avantage d'être rapide et sélective. S. Bottle s'en inspira pour synthétiser le 6-O-palmitate de saccharose avec un bon rendement [24]. La réaction se fait dans le DMF, à température ambiante et dans un milieu neutre, alors que les autres méthodes nécessitent une catalyse basique qui peut causer des réactions parasites telles que la migration de groupement acyle. Ce sont les groupements hydroxyles primaires qui réagissent essentiellement.

Les différentes synthèses présentées dans ces paragraphes ne sont que quelques exemples tirés d'une bibliographie abondante dans le domaine. Mais, les esters sont des composés instables en milieu basique et sont donc délicats à utiliser dans la formulation de détergents. Par contre, les éthers sont des composés beaucoup moins sensibles à ces conditions d'utilisation, toutefois leur synthèse s'avère plus difficile.

B-4- Les éthers de sucres

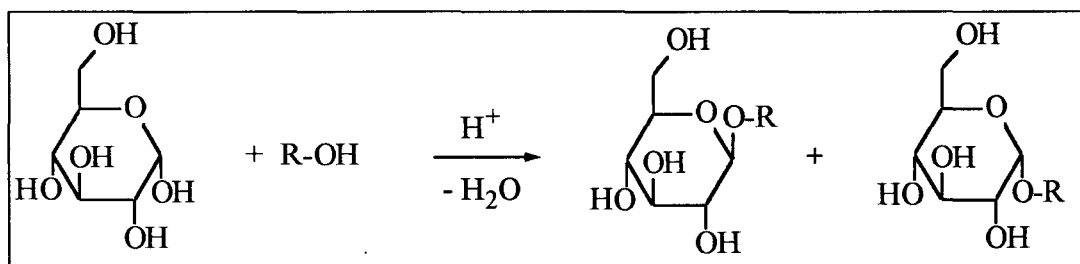
B-4-1- Les éthers de glucose

Dans la structure cyclique d'un monosaccharide, on distingue trois types de groupements hydroxyles différents : 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 glucosidiques.

α - Les dérivés glucosidiques

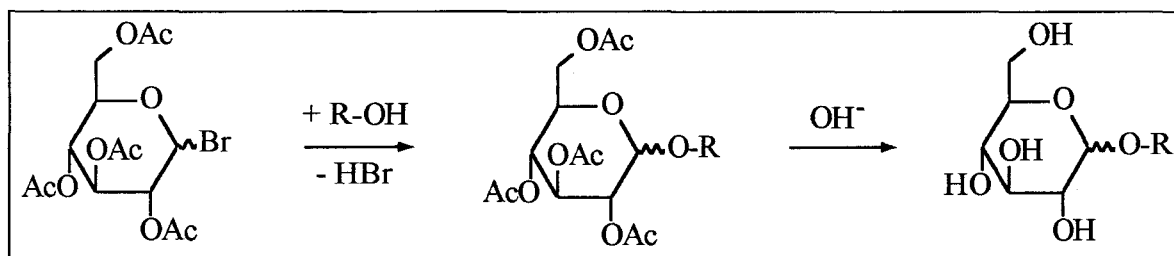
Les alkylglucosides forment une classe de composés qui est connue depuis très longtemps. En 1893, Emile Fischer identifia l'éthylglucoside comme étant le produit de la réaction, réalisée en 1874 par Gautier, entre du glucose et de l'éthanol en présence d'acide chlorhydrique. Cette réaction fut alors connue sous le nom de synthèse de Fischer [25].

Fig I-12 : Synthèse de Fischer



En 1911, des alkylglucosides à longues chaînes (octyle à tétradécyle) ayant des propriétés surfactantes ont été synthétisés par Fischer et Helferich, en utilisant les conditions de la réaction dite de Königs-Knorr [26]:

Fig I-13 : Réaction de Königs-Knorr

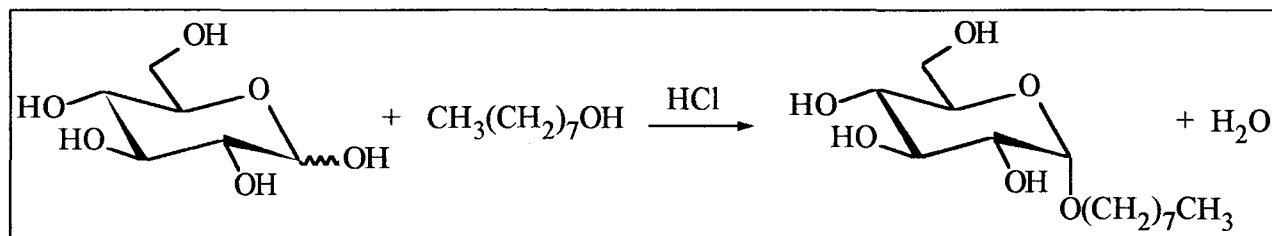


Selon les conditions utilisées ou les modifications apportées à la réaction de Königs-Knorr, on peut synthétiser des produits d'une grande qualité et également obtenir l'un des deux anomères (α ou β) de manière prépondérante. Ainsi, P. Rosevear a obtenu l'octyl- β -glucopyranoside en 4 étapes avec un rendement final de 60% par rapport au glucose initial [27]. Cette synthèse permet d'obtenir des produits purs, et uniquement des anomères β . Dans cette étude, Rosevear a montré que l'octyl- β -glucoside et le dodécyl- β -maltoside avaient des propriétés surfactantes supérieures aux tensioactifs non ioniques commerciaux tels le Tween 20 ou le Triton X 100 (cf § A-4).

Ces voies de synthèse longues et laborieuses ne permettent pas une production à grande échelle. C'est pourquoi, l'application des alkylglucosides fut longtemps restreinte à des domaines spécifiques tels que la biochimie, où l'octyl- β -glucoside et le dodécyl- β -maltoside ont été utilisés avec succès dans la cristallisation de protéines membranaires. La cristallisation en trois dimensions de la porphine et de la bactériorhodopsine en présence d'octylglucoside est une des premières étapes qui conduisirent finalement Michel et Deisenhofer [28] à l'obtention du prix Nobel de chimie en 1988.

Une voie de synthèse économiquement intéressante est celle réalisée en une seule étape par G. M. Brown [29] qui a repris la synthèse de Fischer précédemment décrite [25]. Le monosaccharide réagit, en milieu acide chlorhydrique, directement avec un alcool à longue chaîne. L'alcool sert à la fois de réactif et de solvant. A 60°C et après 24 heures de réaction, 24% du sucre initial est converti en glucoside.

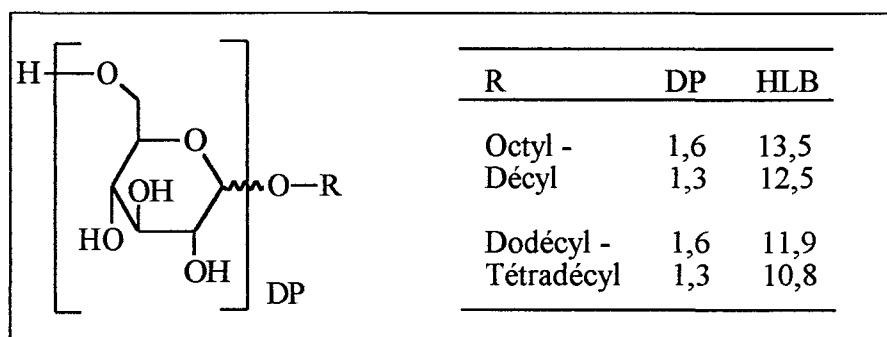
Fig I-14 Synthèse de l'octyl- α -D-glucopyranoside



La condensation de l'alcool sur le groupement hydroxyle anomérique s'accompagne d'une oligomérisation du glucose. Elle conduit à un mélange de produits qui sont des alkyloligoglucosides appelés alkylpolyglucosides (APG). Beaucoup de procédés industriels ont été établis pour la synthèse de ce type d'alkylglucosides et les produits peuvent être obtenus avec une bonne qualité [30]. La production industrielle d'APG est réalisée par la société Henkel. Elle est de l'ordre de 50 000 t/an. Actuellement, on trouve une usine aux USA et une autre en Allemagne.

Fig I-15 : Structures des APG

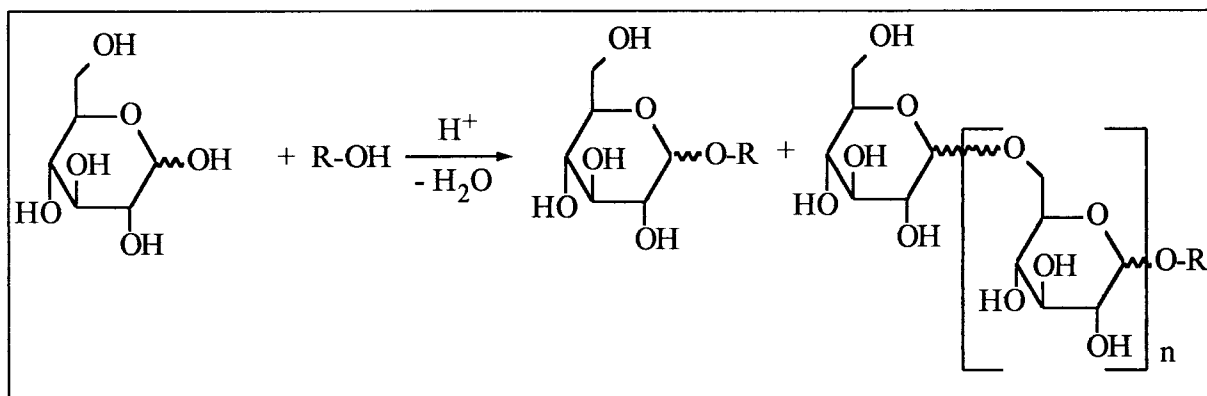
(HLB estimés selon réf. [31]; DP = degré moyen de polymérisation)



Pour beaucoup d'applications, par exemple des émulsifiants dans les formulations en cosmétique ou des antimoissants, les alkylglucosides avec des chaînes octyle ou tétradécyle sont beaucoup trop hydrophiles (cf § I-A- 3).

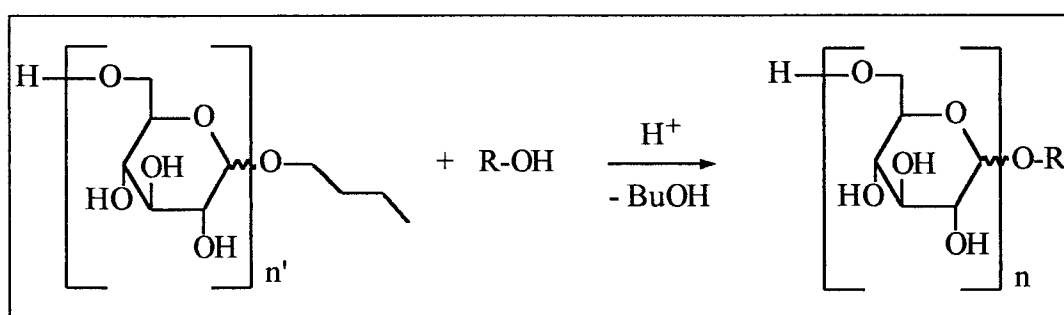
Les APG peuvent être préparés par deux voies de synthèse. Les méthodes directes [32] à partir du glucose ou de son monohydrate sont réalisées selon la réaction de Fischer. On obtient un mélange d'alkylmono- et oligo- glucosides de chacun des anomères α et β (Fig I-16). Le degré moyen de polymérisation (DP) (Fig I-15) dépend des conditions expérimentales, particulièrement du rapport glucose / alcool gras. En général, les mélanges obtenus ont un DP compris entre 1,3 et 1,7 et sont utilisés sans séparation supplémentaire.

Fig I-16 : Synthèse directe



Une modification de cette synthèse directe est un procédé en deux étapes, appelé transglycosylation [33]. La première glycosylation est réalisée avec un alcool volatil, de préférence le butanol. Le butylglucoside correspondant ainsi formé est constitué d'un mélange de produits décrit en Fig I-16. La transglycosylation qui suit produit l'alkylglucoside souhaité par échange du butanol avec l'alcool gras respectif en présence d'acide. Le butanol est évaporé sous pression réduite. On obtient un mélange final qui ne contient que de faibles traces en butylglucoside résiduel (Fig I-17).

Fig I-17 : 2nde étape de la transglycosylation



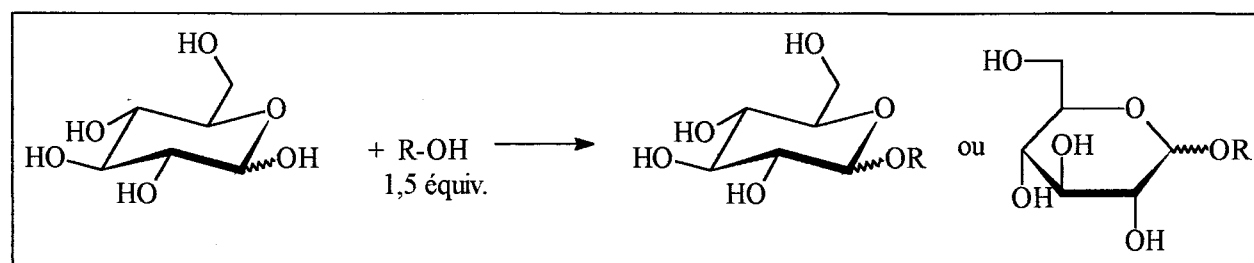
Les alkylpolyglucosides forment des mélanges complexes d'isomères car la liaison osidique peut être réalisée avec les deux configurations α et β . De plus, la liaison entre deux unités glycosides peut se faire de plusieurs manières (les liaisons 1-4 et 1-6 sont majoritaires). Il

reste les isomères liés à la structure du glucose : formes pyranoside et furanoside. Ainsi, un alkylmonoglucoside existe sous 4 formes isomères et un alkyl diglucoside sous environ 30 formes. Comme pour les alkylmonoglucosides, l'existence des isomères des APG est importante en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques des mélanges.

Les propriétés physico-chimiques des APG ont fait l'objet de nombreuses publications. La CMC, la solubilité et la tension de surface en milieu aqueux, le HLB, la biodégradabilité, ...ont été mesurés sur des échantillons dont la composition exacte était inconnue [33-35]. Les avantages des APG sont nombreux : ils sont biodégradables, peu irritants pour la peau et ont de bonnes propriétés de détergence. Ils sont normalement utilisés en combinaison avec d'autres surfactants (des effets de synergie permettent de diminuer les quantités de tensioactifs).

En 1995, J. P. Plusquellec et coll. [36] ont décrit la synthèse d'alkyl-O-glycosides à partir de sucres non protégés (D-glucose, D-galactose, ..) dans le THF ou le 1,4-dioxane. Lorsque FeCl_3 est le promoteur de la réaction, on obtient des aldofuranosides avec de bons rendements. Si le promoteur est $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ et que la réaction est menée sous ultrasons, on obtient majoritairement les α -D-glucopyranosides.

Fig I-18 : Réaction de glycosylation



Par exemple, à partir de D-glucose (20 mmol) et d'octanol (30 mmol), l'octyl-D-glucofuranoside est obtenu avec un rendement de 73% en 24 heures à température ambiante dans le THF (30 ml).

β - Les éthers non glucosidiques

L'alkylation d'une fonction alcool se trouvant sur un carbone autre que le carbone anomérique nécessite de bloquer cette position très réactive. Il existe une multitude de possibilités pour protéger différentes positions sur un sucre. En général, les dérivés les plus utilisés sont :

- les isopropylidènes issus de la condensation d'acétone avec deux fonctions alcools adjacentes du sucre. La déprotection se fait sous des conditions acides.
- les acétyls : $-\text{CO}-\text{CH}_3$ formés à partir de l'anhydride acétique, groupements labiles en présence d'une base.

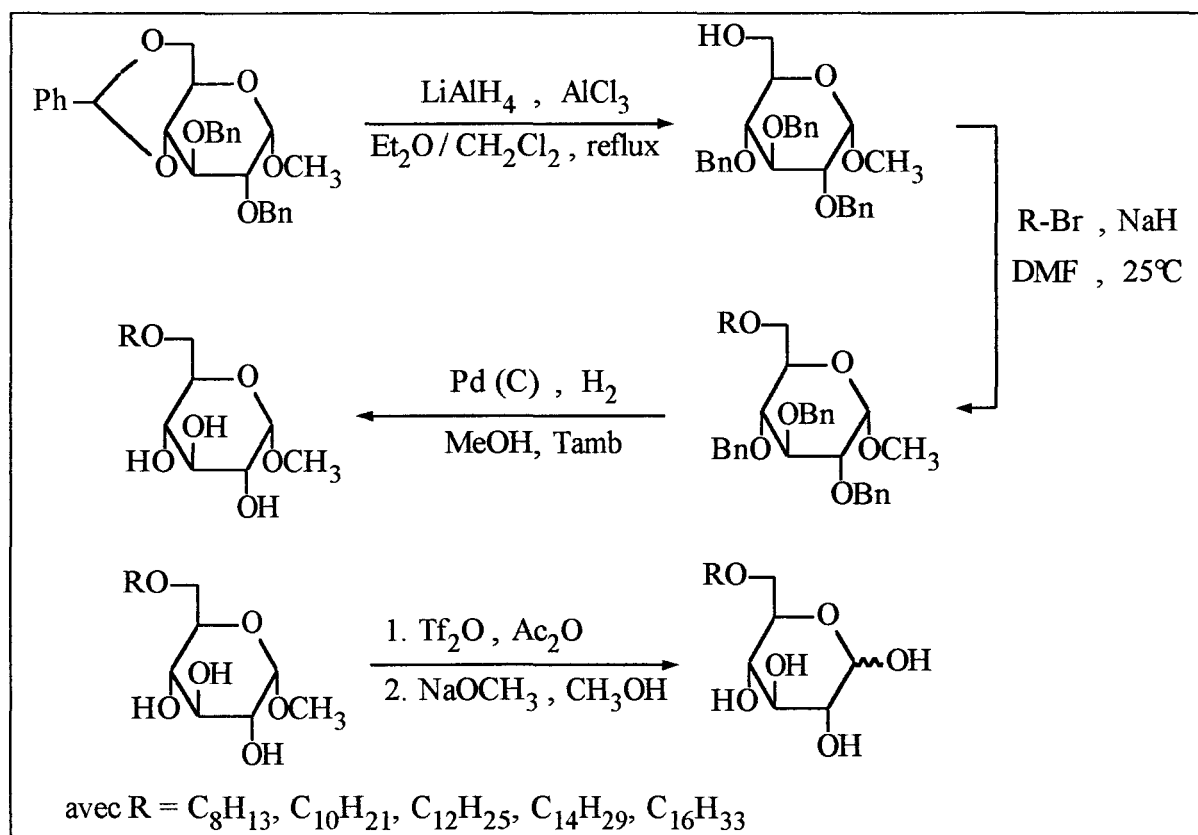
- les benzylidènes : $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

- les trityls : $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ formés par condensation de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ dans la pyridine et éliminés par de l'acide bromhydrique à 55%.

Chelle et Villa [37] ont mis au point un procédé de synthèse spécifique de O-alkyl-3-glucose. Ils utilisent des groupements isopropylidènes pour bloquer toutes les fonctions hydroxyles sauf celle du carbone 3. Le di-O-isopropylidène-1,2:5,6 α -D-glucofuranose ainsi formé est ensuite alkylé par un halogénure d'alkyle. L'élimination des groupes protecteurs isopropylidènes se fait sur résine échangeuse d'ions H^+ en présence d'un mélange alcool / eau.

Miethchen et Holz [38] décrivent les synthèses de différents O-(n-alkyl)-D-glucopyranoses, ayant une longue chaîne (C_8H_{17} à $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) en position 2-, 3-, 4- ou 6- sur le glucose. Selon la position que l'on souhaite alkyler, la protection des autres carbones est différente. Par exemple, la synthèse du 6-O-(n-alkyl)-D-glucopyranose se fait à partir du méthyl-2,3-di-O-benzyl-4,6-O-benzylidène- α -D-glucopyranoside :

Fig I-19 : Synthèse du 6-O-(n-alkyl)-D-glucopyranose



On obtient des rendements d'environ 75%. La déprotection du carbone anomérique se fait à l'aide d'une solution à 60% d'acide trifluoroacétique.

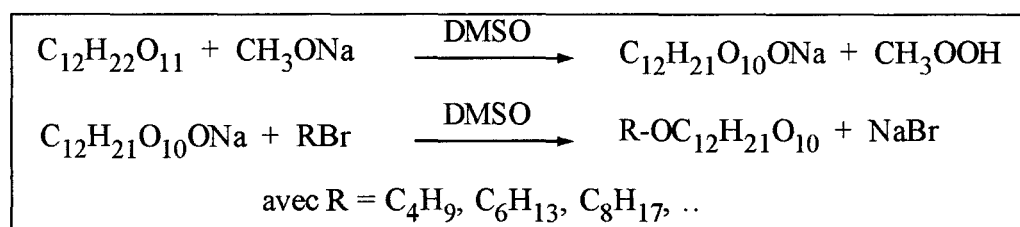
Ces deux méthodes permettent d'obtenir des monoéthers purs de structure parfaitement connue. Mais elles présentent les mêmes inconvénients que celle de Königs-Knorr : des étapes de protection et de déprotection longues et coûteuses.

B-4-2- Les éthers de saccharose

α- Les alkylsaccharides

En 1961, Gaertner [39] met au point une méthode d'éthérisation du saccharose en deux étapes. Le sucrate monosodé, obtenu par réaction du saccharose avec du méthylate de sodium dans le DMSO, réagit dans le même solvant avec des dérivés bromés à longue chaîne.

Fig I-20 : Synthèse d'alkylsaccharides



Seuls les produits de monosubstitution sont suffisamment hydrophiles pour être solubles dans l'eau. Il est donc nécessaire d'éviter la disubstitution du saccharose par le composé hydrophobe. Cette synthèse a été réalisée dans le DMSO : il faut travailler dans un solvant suffisamment polaire pour solubiliser le saccharose et où le réactif hydrophobe l'est au moins partiellement. La synthèse du sucrate se fait avec un excès de saccharose afin de se limiter à la monosubstitution. La seconde étape se fait dans des proportions stoechiométriques.

L'auteur ne parvient pas à éliminer totalement le DMSO, même en tirant sous vide, et une trop longue chauffe amène à une perte partielle des propriétés. Le mélange réactionnel est supposé être un mélange de différents isomères de monoéthers. Ni séparation, ni caractérisation n'ont été réalisées.

Cette méthode fut améliorée par Grundschober [40] qui mis au point une nouvelle voie de synthèse du sucrate monosodé. La réaction est réalisée dans l'ammoniaque à reflux en présence de sodium métal. Ce procédé permet d'obtenir du sucrate très peu souillé par des traces d'ammoniaque. L'éthérisation est réalisée en faisant réagir le saccharate monosodé avec différents halogénures d'alkyle. Par exemple avec l'iodododécane, on obtient un mélange de monoéthers avec un rendement de 50%. Ces monoéthers sont purifiés par des lavages successifs avec de l'eau et de l'éther. Les monoéthers sont ensuite hydrolysés par un acide fort. Les dérivés hexoses en résultant sont ensuite analysés par chromatographie sur couche mince. Il découle de

ces analyses que l'éthérisation a eu lieu sur la position 6-OH du glucose et sur les positions 1'-OH et 6'-OH du fructose, donc sur les alcools primaires.

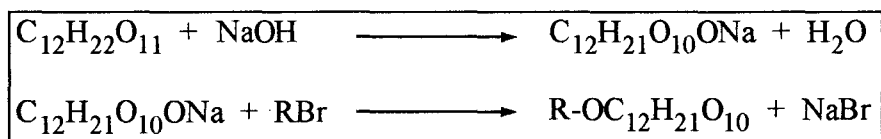
En 1968, Reeder [41] synthétise le saccharate monosodé à partir d'hydrure de sodium dans des conditions stoechiométriques. Le saccharate réagit ensuite avec un bromure d'alkyle dans le DMSO, en présence d'un excès de 100% de saccharose afin d'éviter la formation de polyéthers. Les dodécylsaccharoses sont obtenus avec un rendement de 73% en 21 heures à 40°C.

La purification des produits est simplifiée par rapport à Grundschober : les éthers et le sucre n'ayant pas réagi précipitent avec de l'hydroxyde de baryum.(procédé basé sur la récupération des sucres dans l'industrie sucrière). Par cette méthode le DMSO, le saccharose et l'hydroxyde de baryum peuvent être recyclés.

Cette méthode a permis d'isoler et étudier des éthers de saccharose de longueur de chaîne variable, obtenus sous forme de mélanges d'isomères. Ces éthers sont solubles dans l'eau pour une longueur de chaîne inférieure à 16 carbones. L'hydrolyse acide de différentes préparations d'éthers a permis de déterminer la position de la chaîne alkyle : 50 à 64% sur la partie glucose et 36 à 50% sur la partie fructose. La mesure des tensions de surface à différentes concentrations donne la valeur de la CMC : $5 \cdot 10^{-4}$ mol / l.

En 1971, Reinefeld [42] reprend les travaux de Gaertner [39]. Il réalise la synthèse d'éthers de saccharose dans les mêmes conditions. Il teste les bromures de n-undécane, n-dodécane, n-tétradécane et le n-hexadécane. Pour le bromoundécane, à température ambiante, il obtient seulement un rendement en monoéthers de 6%. En chauffant à 80°C, il passe à 28% . Il réalise la séparation et l'identification des produits les plus importants en utilisant les techniques suivantes : chromatographie sur couche mince, chromatographie flash sur colonne de silice et hydrolyse des monoéthers par voie acide pour les identifier à des substances de référence. Il sépare ainsi 4 monoéthers qui sont identifiés comme étant : les dérivés substitués en position 1' (3%), 2 et 3' (24%) et 3 (1%). Cette démarche analytique permet de donner des indications sur la réactivité du saccharose dans ce type de réaction.

El-Nokaly et El-Tarabouly [43] appliquèrent la technique de microémulsion mise au point par Ozipow et Rosenblatt [18] dans leur synthèse d'esters de saccharose (ce procédé a été industrialisé au Japon en remplaçant le propylène glycol par de l'eau). Le DMF, solvant de choix pour les sucres, est remplacé par de l'octadécylate de sodium solubilisé dans du propylène glycol.



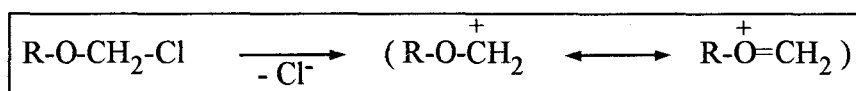
Après 90 mn de réaction à 125-130°C, le propylène glycol et le bromododécane sont facilement éliminés par une distillation sous vide. Les produits de la réaction sont ensuite extraits par la butanone : 63% de diéthers, 34% de monoéthers pour une conversion de 43% du saccharose initial.

D'autres essais ont été réalisés en remplaçant le dérivé bromé par le monododécylsulfate (qui est moins cher) ; mais celui-ci réagit avec le stéarate de sodium : on obtient un mélange de produits constitué majoritairement de dodécylstéarate (89%) et de di-O-dodécylsaccharose (11%) avec une conversion en saccharose faible. Pour éviter la formation de ces sous-produits, l'éthérisation est réalisée avec uniquement le saccharate monosodé et le monododécylsulfate dissous dans du propylène glycol. Le monododécylsulfate sert alors à la fois de substrat et d'émulsifiant. Malheureusement la conversion en saccharose ne fut que de 11% et le seul produit formé est un tétraéther.

Tous les exemples précédents sont relatifs au greffage d'une chaîne aliphatique sur un saccharose à partir d'halogénures ou de sulfates d'alkyle. D'autres réactions d'alkylation ont fait l'objet de publications. Par exemple, en 1964, Ames [44] a décrit la condensation du saccharose avec des chlorométhyléthers dans le DMF, qui conduit à des alcoxyméthyléthers.

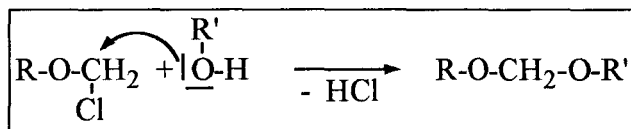
β- Les alcoxyméthyléthers de saccharose

Par rapport à des éthers classiques, les alcoxyéthers chlorométhyliques sont plus réactifs. Cela vient du fait que le départ de l'halogénure crée un composé cationique stabilisé par mésomérie :

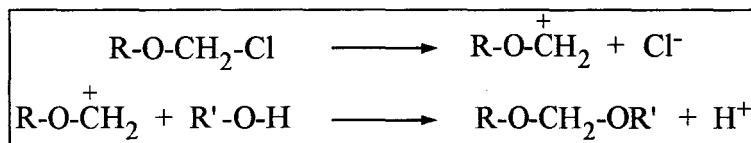


Lorsqu'ils réagissent avec des alcools, l'attaque peut se faire de 2 façons :

- par attaque directe du nucléophile:



- par une ionisation préliminaire:




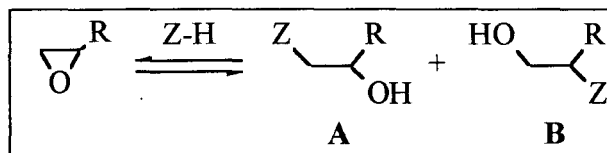
Ames [44] fait réagir un excès de saccharose avec des alkyléthers à longues chaînes dans du DMF pour obtenir des mono et dialcoxyméthyléthers ayant une grande activité de tensioactif. Testés en laboratoire, ils se montrent plus efficaces que le dodécylbenzènesulfonate de sodium.

En 1967, il dépose un brevet [45] par lequel il revendique la synthèse d'alcoxyméthyléthers de glucose et de saccharose en convertissant directement le sucre sans passer par l'intermédiaire sodé. La réaction se fait sans catalyseur et à température ambiante dans le DMF. Les conditions opératoires (quantité de produit alkylant, temps de réaction, ..) peuvent être ajustées de manière à obtenir des mono-, di-, tri- ou polyéthers de degré supérieur. Par exemple, les monooctyloxyméthyl éthers de saccharose sont obtenus avec une sélectivité de 86% en 30 minutes. Les propriétés d'activité de surface sont testées sur le mélange d'isomères purifié.

Reinefeld [42] reprend également les travaux d'Ames [44] afin de séparer et d'identifier les produits issus de la condensation du saccharose avec le chlorométhyle-n-octyléther (en proportions stoechiométriques). Il isole 8 produits de réaction : le saccharose non réactif, 2 diéthers et 5 monoéthers à reconnaître. Le rendement total en monoéthers est faible (10%) et la fragilité de la liaison acétal par rapport à une hydrolyse acide ne permet pas de passer par les dérivés des hexoses pour l'identification. L'auteur utilise une autre méthode qui consiste à perméthyliser les produits avant de les hydrolyser. Le 6-O-(2-oxa-décyl)saccharose est identifié comme étant le monoéther majoritaire.

γ- Les hydroxyalkyléthers de saccharose

A part l'oxyde d'éthylène, tous les époxydes dissymétriques, du type  (R différent de H), conduisent lors d'une réaction d'alkylation (addition d'un composé de type Z-H) à deux isomères :



On forme ainsi deux produits comportant une fonction alcool primaire (B) ou secondaire (A).

Dans le cas où Z est un groupement alcoxy, cette réaction de mécanisme de type SN_2 , peut être catalysée par une base (KOH, NaOH, RONA) ou par un acide (H_2SO_4 , HCl) [46]. En milieu acide, B se forme préférentiellement par rapport à A, favorisé en milieu basique [47].

Les produits formés sont des glycols [48]. Il faut signaler que ces composés présentent également une fonction alcool susceptible de réagir avec l'époxyde si celui-ci est en excès et donc déplacer la réaction vers des produits plus substitués.

Epoxydes de moins de 8 carbones

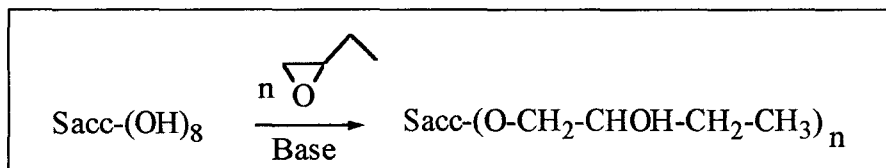
Les produits d'éthérification du saccharose par les oxydes d'éthylène et de propylène sont bien connus pour leur utilisation dans les mousses de polyuréthanes rigides. La synthèse des ces produits a été maintes fois décrites dans la littérature.

En 1948, LeMaistre [49] fait réagir du saccharose et de l'oxyde d'éthylène dans la soude à température ambiante. Différents rapports oxyde d'éthylène / saccharose ont été testés (1 à 11). Les produits obtenus sont des gommes et n'ont pas pu être séparés. Ces gommes sont considérées comme étant des mélanges d'hydroxyéthyléthers de saccharose. Ils sont très hygroscopiques et n'ont qu'une activité de surface réduite.

Guettes [50] réalise la synthèse de polyéthers de saccharose par un procédé en deux étapes. Dans un premier temps, le saccharose (6,8 kg) est dissout dans une solution aqueuse basique (mélange d'une solution d'ammoniaque à 25% et de potasse) qui est chauffé entre 50-70°C. L'oxyde de propylène (13 kg) est ensuite ajouté. Après 1 heure de réaction, l'eau restante est éliminée par passage d'azote sec à travers le mélange pendant 4 heures. Une quantité supplémentaire d'époxyde (19 kg) est alors rajoutée et le mélange est chauffé à 100-120°C. On obtient des polyéthers de saccharose ayant un nombre d'hydroxyde de 480 mg KOH/g et une viscosité de 7000 mPa.s.

Reinefeld [42] décrit une synthèse en une étape : à une solution de saccharose (10 mmol) dans 15 ml de soude à 15% est ajouté goutte à goutte de l'oxyde de butylène (10 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante. Après 24 h de réaction, 51% du saccharose est converti en éthers avec les sélectivités suivantes : 78% de monoéthers, 22% de diéthers. Une séparation des composés par chromatographie sur colonne et une hydrolyse acide des monoéthers permettent de connaître la régiosélectivité de la réaction. L'auteur montre que la réactivité des groupements hydroxyles du saccharose dans la condensation avec l'oxyde de butylène en solution basique suit la série : 2-OH > 3'-OH > 3-OH. L'hydroxyle 1'-OH semble avoir également réagi, mais cela n'a pas pu être prouvé. Cette réaction conduit généralement à un mélange complexe difficile à purifier.

Fig I-21 : Ethérisation par l'oxyde de butylène.



Des tests comparatifs des détergents à base de saccharose ont montré que les produits de réaction avec un époxyalcane d'au moins 8 carbones sont les plus efficaces.

Les époxydes de 8 carbones et plus

Un des principaux problèmes réside dans la faible réactivité des époxydes à chaîne grasse : il est nécessaire d'utiliser des conditions plus sévères afin de ne pas diminuer le rendement.

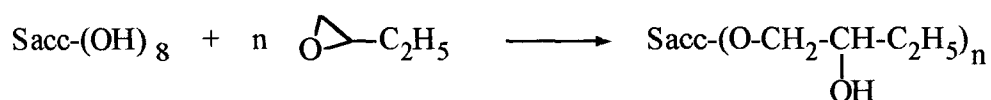
Crécellius [51], en 1962, réussit à faire réagir le saccharose avec des époxyalcane ayant de 8 à 18 carbones en utilisant des époxyalcane de faible poids moléculaire (oxyde de butylène et de propylène) pour augmenter la solubilité des époxydes en C₈-C₁₈ dans l'eau, et rendre la catalyse possible. La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur acide (H₂SO₄ concentré), à des températures comprises entre 75 et 110°C et se fait en 2 étapes. Dans un premier temps, c'est l'époxyde de faible poids moléculaire qui réagit avec le saccharose pour donner des hydroxyalkyléthers. Ces composés tensioactifs permettent aux époxydes à chaîne grasse ajoutés ensuite au mélange réactionnel de réagir avec le saccharose ou avec ses dérivés. Aucune indication de rendement n'est donnée.

Fig I-22 :

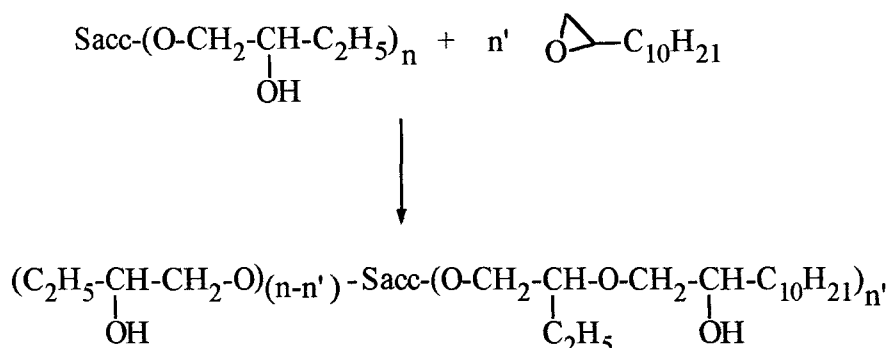
Exemple de condensation en 2 étapes du saccharose
avec l'époxypropane et l'époxydodécane

Exemple de condensation en 2 étapes du saccharose avec l'époxypropane et l'époxydodécane

Etape 1 On obtient un mélange complexe d'hydroxypropyléthers de saccharose :



Etape 2 Réaction des hydroxypropyléthers avec l'époxydodécane



Schiller [52] réalise la condensation du saccharose avec le 1,2-époxy-n-octane. Il travaille en milieu non homogène. La réaction se déroule dans le xylène en présence de méthylate de sodium à des températures allant de 150 à 170°C. De ces travaux, l'auteur peut conclure que le saccharose réagit certainement avec des époxydes à chaîne plus longue.

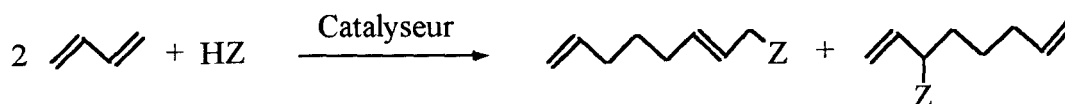
Reinefeld [42] préfère travailler en milieu homogène. Il conserve le méthylate de sodium comme catalyseur, mais travaille dans le DMSO à des températures proches de 100°C. Avec l'époxytétradécane, il obtient un rendement de 36% en monoéthers avec une conversion du saccharose de 52% en 2 h de temps à 98°C (un rapport molaire saccharose / époxyde de 1). Le méthylate de sodium est utilisé en quantité stoechiométrique.

Les exemples cités sur les hydroxyalkyléthers de saccharose ne sont qu'une partie de l'abondante bibliographie existante. Nous nous sommes volontairement limité dans ce chapitre aux cas relevant d'une catalyse acide ou basique classique. Dans le chapitre I-D, nous traiterons plus particulièrement de l'ouverture des époxydes par catalyse homogène.

C- LA REACTION DE TELOMERISATION

C-1- Généralités

En catalyse homogène, la réaction de télomérisation est définie comme étant une réaction d'oligomérisation de diènes conjugués en 1,3 avec addition d'un nucléophile. Par exemple, deux molécules de butadiène peuvent réagir avec un nucléophile ZH pour former des télomères.



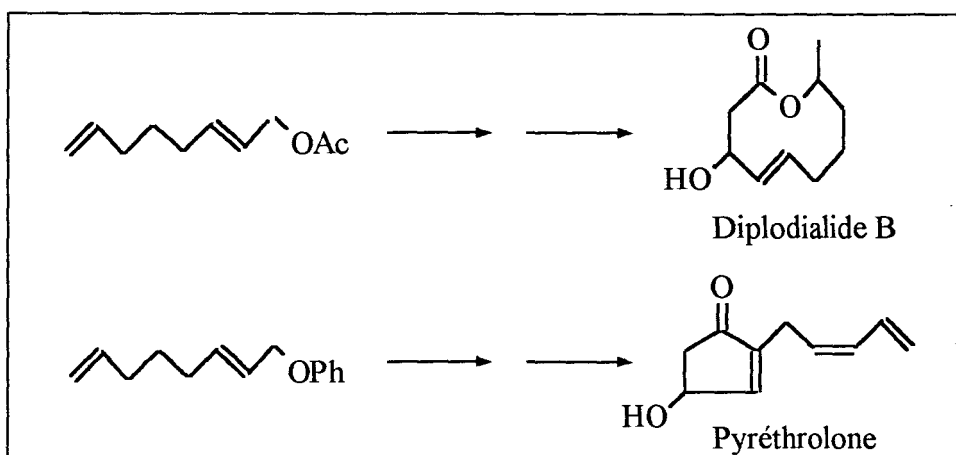
Les produits obtenus, appelés télomères, sont des composés insaturés et fonctionnalisés dont la nature dépend du nucléophile ZH, comme l'illustre le tableau I-1 :

Tableau I-1

Référence	Nucléophile ZH	Télomères
[53]	ROH	Ethers
[54]	H ₂ O	Alcools
[55]	RCOOH	Esters
[56]	RNH ₂	Amines

Ces télomères sont des synthons intéressants, car ils sont souvent utilisés comme intermédiaires de synthèse de produits naturels tels que le diplodialide B ou la pyréthrolone [54]:

Fig I-23 : Précurseurs du diplodialide B et de la pyréthrolone



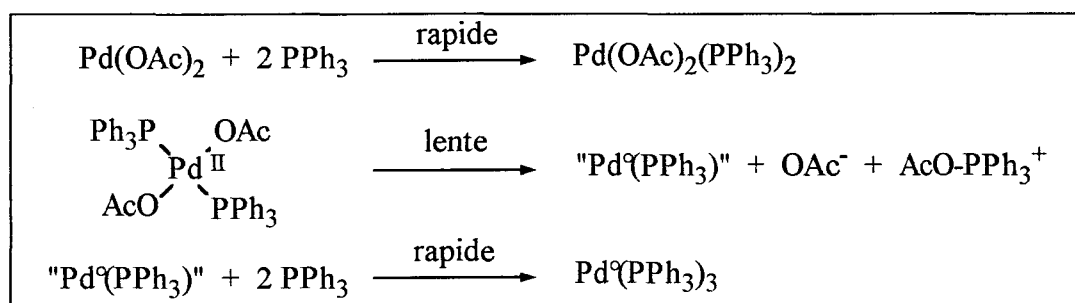
C-2- Le système catalytique

Les systèmes catalytiques à base de métaux du groupe VIII (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 (du type Pd^0Ln) ou à partir d'un sel de palladium divalent associé à un réducteur et à une phosphine (le Pd^{2+} est réduit in situ et stabilisé par le ligand). Il est également possible de ne pas utiliser un réducteur : son rôle est alors tenu par la phosphine.

La réduction de l'acétate de palladium par la triphénylphosphine a été mise en évidence par des études RMN ^{31}P et par voltamétrie cyclique [58]. Le mélange $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + n \text{PPh}_3$ ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ génère in situ un complexe de palladium zérovalent. La triphénylphosphine peut réduire le $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en Pd^0 et s'oxyder en $\text{O}=\text{PPh}_3$. La réduction s'accomplit par une réaction intra moléculaire dans le complexe $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$. En présence de seulement deux ligands, il se forme un complexe faiblement ligandé, peu stable, qui peut être piégé par l'iodobenzène en une addition oxydante. Le complexe stable généré en présence d'un excès de triphénylphosphine a le même spectre RMN ^{31}P et les mêmes propriétés électrochimiques que le complexe tétrakis(triphénylphosphine) $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$. La vitesse de formation du palladium zérovalent est indépendante de la quantité de PPh_3 ajoutée.

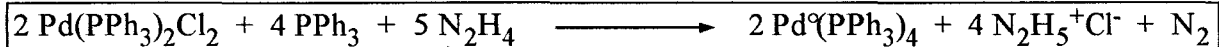
Fig I-24 : Réduction de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ par PPh_3



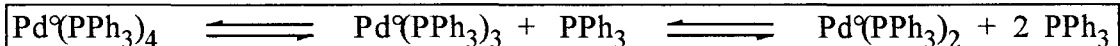
La transformation de AcO-PPh_3^+ en oxyde de triphénylphosphine, détecté dans le milieu, serait dû à l'addition de AcO^- sur AcO-PPh_3^+ , puis à l'élimination d'une molécule d'anhydride acétique. Par contre les complexes du type $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2$, avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I , sont très stables dans les solvants tels que THF et le DMF et n'évoluent pas vers des palladiums zérovalents [59].

Exemples de complexes palladiés du type Pd°Ln:

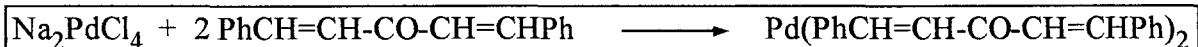
- le palladium tétrakis(triphénylphosphine) Pd°(PPh₃)₄ est préparé à partir du palladium dichlorotriphénylphosphine et de l'hydrazine (réducteur) [60].



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.

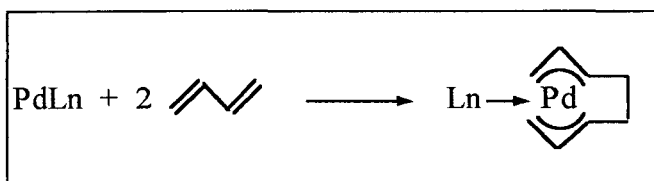


- le palladium dibenzylidèneacétone Pd°₂(dba)₃ est plus stable que Pd°(PPh₃)₄. Il est synthétisé à partir du tétrachloropalladate de sodium Na₂PdCl₄ et du dibenzylidèneacétone [61].



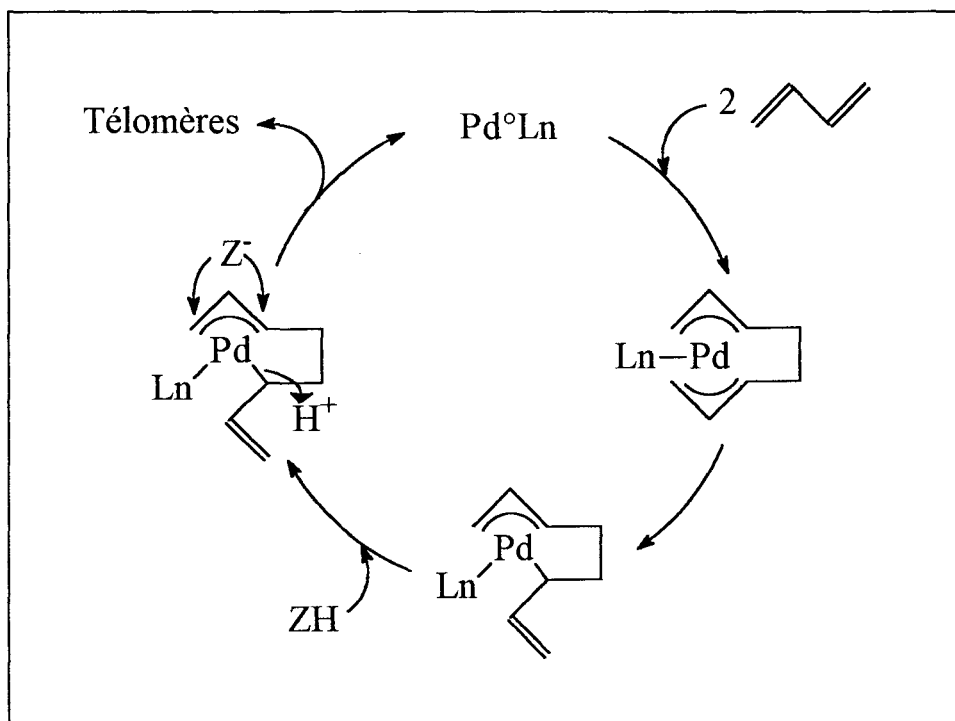
Le cycle catalytique:

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 [62,63].



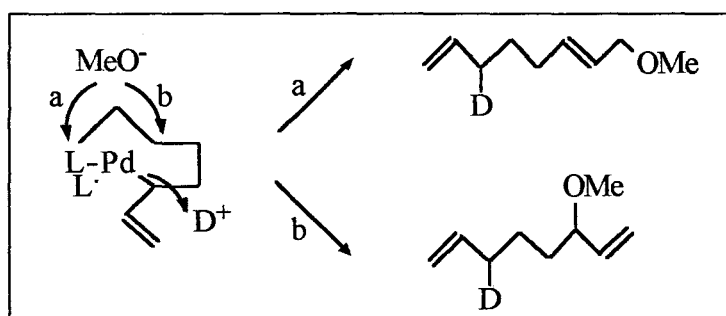
Nous avons donc le cycle catalytique suivant :

Fig I-25 : Cycle catalytique



Le passage par l'intermédiaire π -allylique est confirmé par les produits de la télomérisation avec du méthanol deutérié [64].

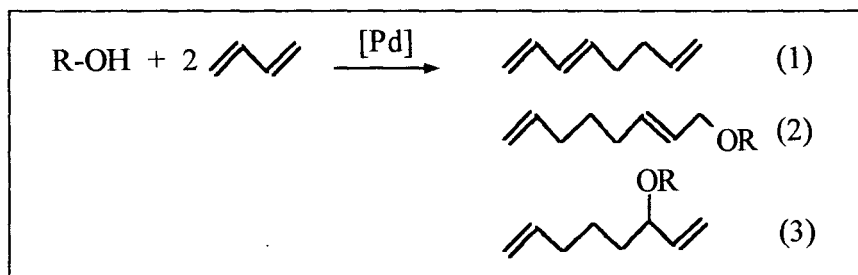
Fig I-26 : Télomérisation entre le butadiène et du méthanol deutérié



C-3- La télomérisation avec des alcools

En 1967, Takahashi [53] réalisa la dimérisation du butadiène dans des alcools (méthanol, éthanol, isopropanol) à la place des solvants habituels (benzène, acétone et THF). En plus des octatriènes-1,3,7, il synthétisa des octadiényléthers. Avec ces solvants, le processus catalytique est accéléré même à des basses températures (40-80°C). Par exemple, à 70°C dans le méthanol en présence de palladium anhydride maléique bis(triphénylphosphine) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{AM})$), la réaction donne un rendement en éthers de 90% en seulement une heure.

Fig I-27 : Télomérisation entre le butadiène et un alcool



Toute une gamme d'alcools a été testés en télomérisation avec le butadiène (Tableau I-2) :

Tableau I-2

Réf.	Alcools (ROH / / Pd)	Catalyseur	Température (°C)	Durée (h)	^b Rendements (%)		
					(1)	(2)	(3)
[55]	méthanol (4975 / 2400 / 1)	Pd(PPh ₃) ₂ (AM)	70	1	3	85	5
		Pd(PPh ₃) ₄	70	1	1	90	8
[55]	éthanol (4975 / 2400 / 1)	Pd(PPh ₃) ₂ (AM)	110-115	1	50	33	-
[55]	isopropanol (4975 / 2400 / 1)	Pd(PPh ₃) ₂ (AM)	100	4	75	traces	-
[65]	alcool benzylique (1300 / 1570 / 1)	Pd(OAc) ₂ PPh ₃	75	4	^a 24	52	-
[66]	phénol (715 / 3035 / 1)	PdCl ₂ PhONa	100	-	-	90	5
[65]	t-butanol (1800 / 1850 / 1)	Pd(OAc) ₂ PPh ₃	110	7	^a 93	-	-

^a Rendement total en dimères : octatriènes et vinylcyclohexène

^b Les rendements sont calculés par rapport au butadiène

La formation de télomères à partir de méthanol et de phénol se fait facilement. Mais l'addition nucléophile de l'isopropanol et du t-butanol sur l'intermédiaire octadiénylpalladium est quasi inexistante.

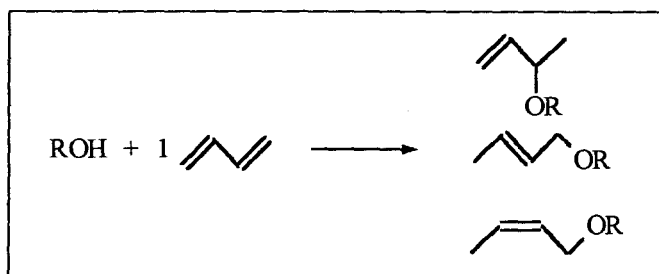
Takahashi a également étudié l'influence de la nature de l'alcool sur les proportions télomères / dimères obtenus. Il a montré qu'un excès d'alcool favorisait la télomérisation par rapport à la dimérisation (éthanol). Par contre le rapport télomères / dimères est indépendant de la durée de la réaction. La synthèse de télomères dépend donc de deux paramètres : l'encombrement stérique et l'acidité de l'alcool. Le phénol, plus encombré que l'alcool benzylique, est plus réactif vis à vis du butadiène que celui-ci car il est plus acide.

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

- la télomérisation dite dégénérée,
- la télomérisation avec association de plus de deux unités butadiéniques.

La télomérisation dite dégénérée est obtenue lorsque une seule unité butadiénique réagit avec un alcool :

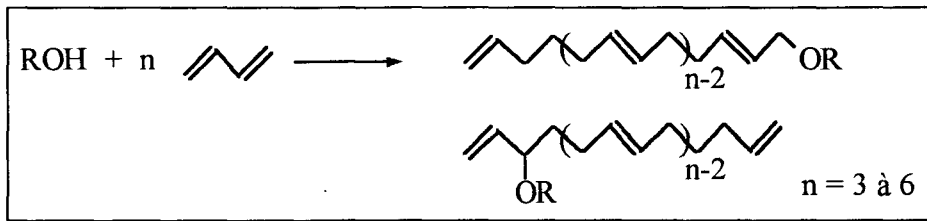
Fig I-28 : Télomérisation dégénérée



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

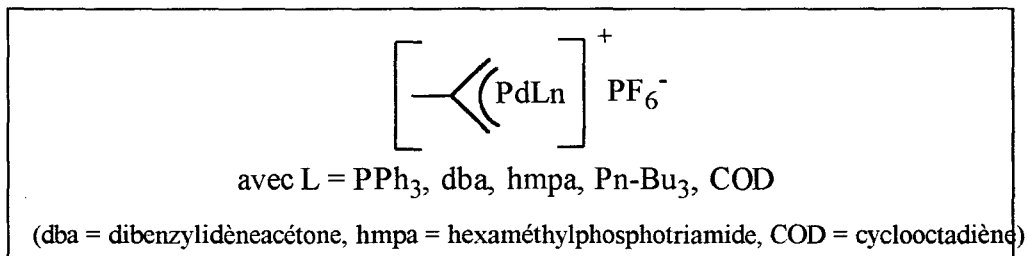
La formation de télomères supérieurs contenant plus de 2 unités de butadiène a été réalisée avec des complexes π -allyliques du palladium : par exemple du bis[acétate(η^3 -allyl)palladium] [65] ou des mélanges de bis[η^3 -allyl(chloro)palladium] et de sels d'argent [66].

Fig I-29 : Télomérisation avec association de plus de deux unités de butadiène



Ces produits ont été également synthétisés à l'aide de complexes cationiques π -allyliques du palladium stabilisés par des ligands monodentates ou bidentates [67] :

Fig I-30 : Palladium cationiques



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 réagit 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-3).

Tableau I-3

ROH	Conversion en butadiène (%)	Sélectivité en (%)							
		^a C ₈ ³	C ₁₆ ⁵	ROC ₈ ²	ROC ₁₂ ³	1-ROC ₁₆ ⁴	3-ROC ₁₆ ⁴	ROC ₂₀ ⁵	ROC ₂₄ ⁶
MeOH	94	2	3	20	1	2	32	2	9
EtOH	94	2	3	12	2	2	20	2	9
iPrOH	79	3	2	22	-	4	14	-	5
tBuOH	38	4	-	17	-	-	-	-	-
C ₃ H ₅ OH	45	-	-	10	-	-	-	-	-
PhOH	97	3	-	22	12	3	8	-	-

Conditions : [Pd] = 0,25 mmol/l; [C₄H₆] = 300 mmol/l; [ROH] = 750mmol/l; 80°C, 20 h.

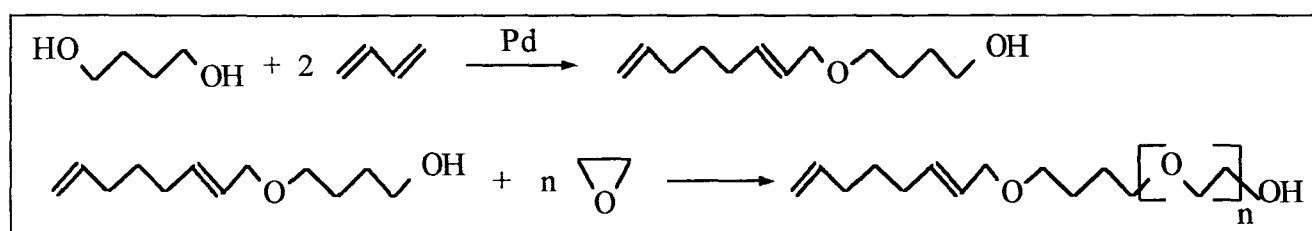
^a L'indice supérieur représente le nombre de doubles liaisons; l'indice inférieur : le nombre de carbones

La réaction catalytique observée avec le méthanol marche bien avec les autres alcools aliphatiques et avec le phénol; cependant, la conversion de butadiène décroît avec l'encombrement stérique du groupe alkyle. Des télomères supérieurs sont obtenus dans tous les cas sauf pour le t-butanol.

L'intérêt des réactions de télomérisation avec le butadiène est la formation en une seule étape de composés à chaînes linéaires insaturées. Par cette méthode, il est possible de synthétiser la queue hydrophobe d'un surfactant à partir d'un réactif facilement accessible.

En 1982, ICI déposa un brevet [68] qui revendique la synthèse de tensioactifs par télomérisation d'un diène avec un diol. La tête polaire, ainsi formée, est ensuite fixée par condensation de la fonction alcool restante avec de l'oxyde d'éthylène.

Fig I-31 : Brevet ICI

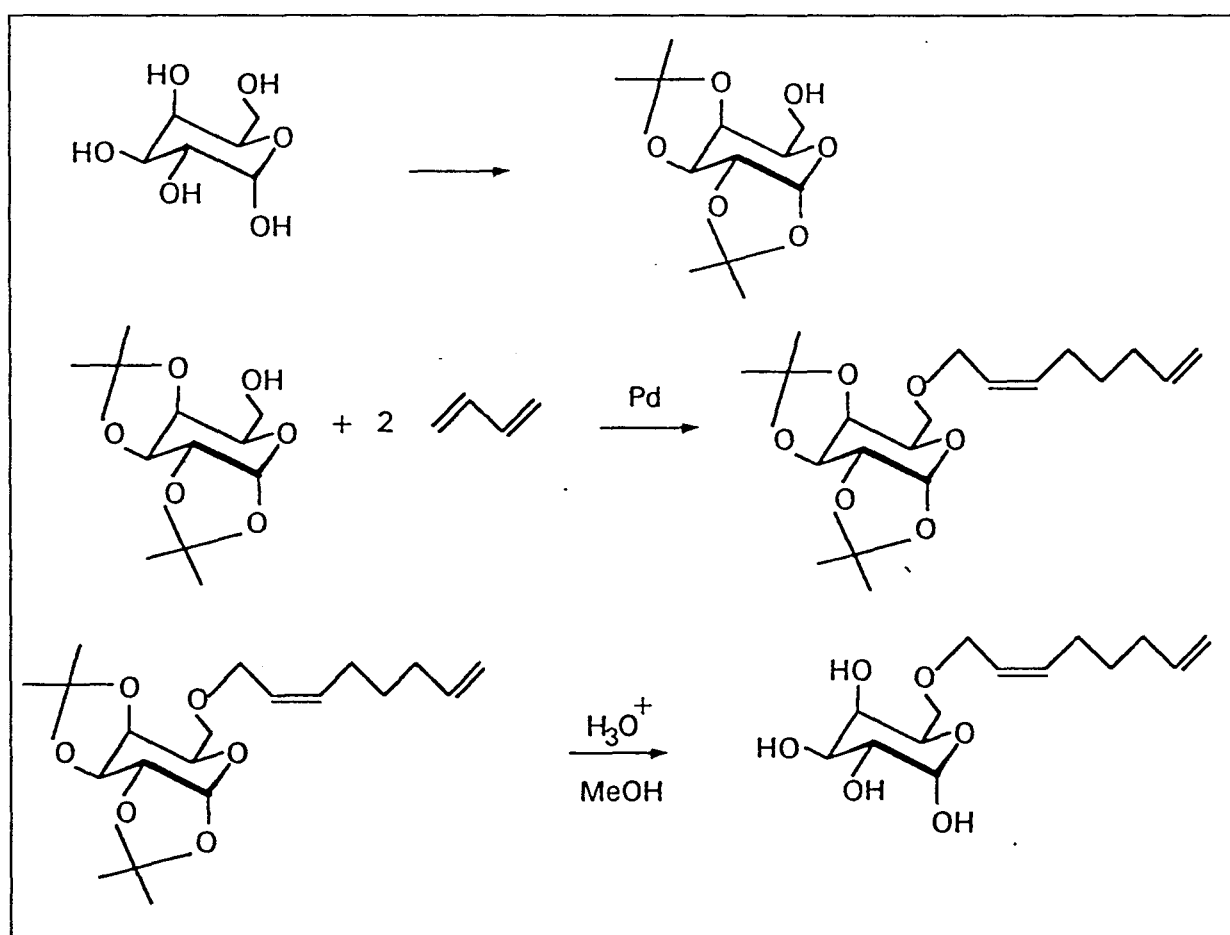


C-4- La télomérisation du butadiène avec les sucres

C-4-1- A partir de l' α -D-galactose

En 1988, Zakharin [69] décrit la synthèse en 3 étapes du 6-(Z-2,7-octadiényl)- α -D-galactopyranose en 3 étapes par télomérisation du butadiène avec du galactose dans lequel les groupements hydroxyles ont été préalablement protégés par de groupements isopropylidènes. Cette réaction est réalisée à 80°C en solution dans le toluène en présence d'un système catalytique constitué d'acétylacétonate de palladium, de triphénylphosphine et de triéthylaluminium. Elle conduit après déprotection et purification au 6-(Z-2,7-octadiényl)- α -D-galactopyranose sous forme d'hydrate.

Fig I-32 : Télomérisation entre le galactose et le butadiène



Après 10 heures de réaction, le rendement de la télomérisation est de 74% par rapport au dérivé diisopropylidénique. Une analyse par RMN ^{13}C et ^1H a montré que seul l'isomère cis a été formé contrairement aux résultats habituels. Ce phénomène est dû à l'encombrement stérique du diisopropylidène galactose.

L'emploi des groupes protecteurs isopropylidènes permet la réalisation de la catalyse dans des conditions classiques d'oligomérisation du butadiène (solvant, système catalytique). De plus, la réaction se limite à une monosubstitution : on n'obtient pas de mélange de produits.

Néanmoins, les étapes de protection et de déprotections sont chères et donc ne permettent pas l'utilisation d'un tel procédé à l'échelle industrielle.

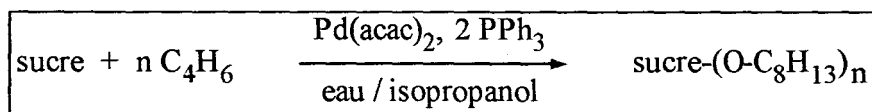
C-4-2- A partir du saccharose : synthèse directe

En 1990, la société Henkel déposa une demande de brevet international [70] revendiquant la télomérisation de diènes conjugués ou d'un mélange de diènes conjugués avec une très grande variété de composés ayant des fonctions alcools et / ou carboxyliques : des polyols, des mono et disaccharides, des alkylglucosides,... Le brevet englobe également les différents produits obtenus.

La réaction de télomérisation est réalisée sur des sucres non protégés, ce qui oblige à travailler dans un solvant plus approprié à ces composés hydrophiles. Une étude menée sur la télomérisation du butadiène avec le glycérol comme substrat a montré que l'isopropanol était le solvant le plus efficace.

Parmi tous les composés testés par Henkel, nous nous sommes uniquement intéressés aux exemples du saccharose (1), du glucose (2) et du méthylglucoside (3)

Les sucres ont été solubilisés dans un mélange d'isopropanol et d'eau. Le système catalytique est constitué d'un sel de palladium divalent, l'acétylacétonate de palladium ($\text{Pd}(\text{acac})_2$), associé à deux équivalents de triphénylphosphine.



Les résultats des différents tests catalytiques sont présentés dans le tableau I-4.

Tableau I-4

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

Sucre	C_4H_6 / Pd (molaire)	Sucre/Pd (molaire)	T (°C)	Durée (h)	Conversion en sucre (%)	Conversion en 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	1 120	70	10	>95	> 85	2,2

Le degré moyen N est le nombre moyen de substitutions réalisées sur 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 en GC.

Malgré la faible quantité de catalyseur utilisée, 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 moles de catalyseur et par heure. Pour le saccharose, elle est de 330 h^{-1} . Au vu de la bonne activité du système, les auteurs estiment que la récupération du catalyseur est inutile.

Toutefois, une partie non négligeable du butadiène a été perdue d'une part par dimérisation, d'autre part, par télomérisation de ce dernier avec les solvants pour donner des isopropyloctadiényléthers et des octadiénols, ce qui nuit au rendement de la réaction et rend plus difficile la séparation des produits. Ces sous produits n'ont pas été quantifiés.

En 1989, au sein du laboratoire et dans le cadre du G.S. "Sucrochimie", I. Pennequin a débuté des travaux portant sur la synthèse d'éthers de saccharose, de glucose et de fructose par l'emploi d'une réaction de catalyse homogène [71]. Ces recherches ont débouché sur le dépôt d'un brevet français en juillet 1992 [72]. I. Pennequin a découvert un nouveau procédé de télomérisation du butadiène avec des polyols dans lequel il ne se produit pas de télomérisation du diène avec le solvant et où les pertes par dimérisation se trouvent très nettement réduites tout en ayant une réactivité des produits au moins égale à celle décrite dans le brevet Henkel [70] et en utilisant des quantités de catalyseur comparables. Les réactions sont réalisées à partir de solutions aqueuses saturées en sucre (8 g de sucre dans 2 ml de soude 1N) en présence d'un système catalytique constitué d'acétate de palladium et de tris(m-sulfophényl)phosphine (TPPTS).

Une étude comparative a été réalisée entre les 2 procédés : nous avons adapté le test catalytique avec le saccharose décrit dans le brevet Henkel à un autoclave de 100 ml.

Les tests sont effectués à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ avec les proportions suivantes:



Sacc/Pd = 600  / Pd = 10 000  / Sacc = 16,8

Tableau I-5
Comparaison Henkel / Beghin-say

Conditions	Henkel	Béghin-Say
Solvant	H ₂ O : 2,2 g Isopropanol : 16,5 g	NaOH 1N : 2g
Pd	Pd(acac) ₂ : 15 mg	Pd(OAc) ₂ : 8,7 mg
Ligand	PPh ₃ : 27 mg	TPPTS : 66 mg
Saccharose	10,2 g	8 g
Butadiène	27 g	21,2g

Après 10h de réaction, on obtient des conversions du saccharose (> 90%) et du butadiène (84%) comparables.

Les degrés moyens de substitutions N déterminés à l'aide de l'analyse par spectrométrie de masse FAB sont très proches : 4,8 pour le test Béghin-Say et 5,5 pour Henkel. La quantité de dimères est plus importante dans le mélange eau / isopropanol : 14% du butadiène initial. Les éthers provenant de la télomérisation avec l'isopropanol sont également présents (1%), ainsi que des traces d'octadiénols. Dans la soude, la perte en butadiène est inférieure à 4% et il n'y a pas d'autres sous-produits.

I. Pennequin montre également qu'il est possible de diminuer le degré de substitution moyen N en diminuant la quantité de diène introduite ou en travaillant dans un milieu biphasique où les monoéthers sont extraits au fur et à mesure de leur formation.

La catalyse en milieu biphasique est réalisée en ajoutant un solvant organique non miscible à l'eau et qui solubilise les éthers de sucre, mais pas le saccharose. Plusieurs solvants ont été testés. Ce sont les cétones qui sont les plus efficaces : la butanone (MEK) et la 4-méthyl 2-pentanone (MIBK). Par exemple, dans un mélange MIBK / eau (3/1) en 2 h à 80°C, on obtient une conversion en saccharose de 60% et un degré de substitution moyen N égal à 2,4 contre 3,8 si l'on travaille sans cosolvant.

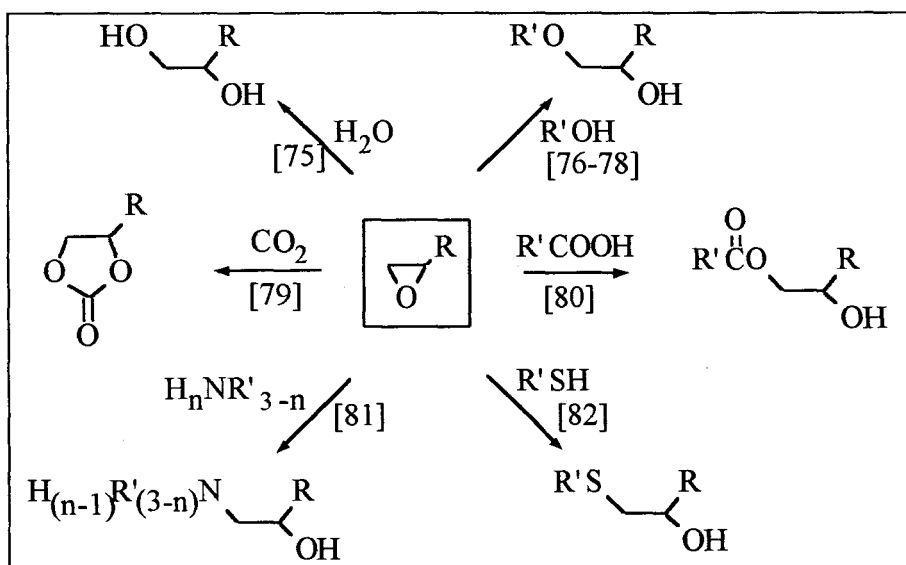
En 1992, une deuxième demande de brevet est déposée [73]. Henkel présente alors les résultats de tests catalytiques accomplis dans des conditions légèrement modifiées afin de diminuer le degré de substitution N. Il passe à 4 pour le saccharose et à 2 pour le glucose [74].

D- L'OUVERTURE D'EPOXYDES EN CATALYSE HOMOGENE

D-1- Réaction étudiée

Par ouverture du cycle constituant la fonction époxyde, on peut former de nombreux produits intéressants industriellement par leurs applications [46]. Ainsi, on peut synthétiser des glycols (solvants, liquides de refroidissement, résines,..), des polymères (détergents, applications textiles et en cosmétiques,..). Plus particulièrement avec de alcools, on forme des éthers de glycols ou éthers alcools.

Fig I-33 : Exemples de produits obtenus à partir d'époxydes

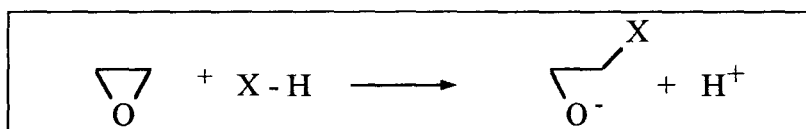


D-2- Généralités sur l'ouverture des époxydes

D-2-2-Présentation

Trois termes sont utilisés pour décrire l'attaque d'un nucléophile sur un époxyde :

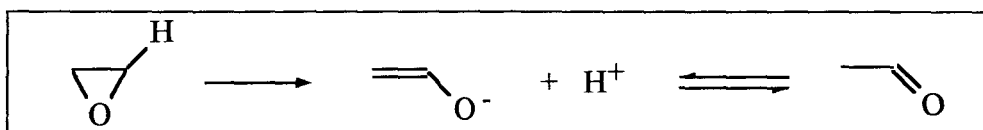
- l'*ouverture de l'époxyde* est un terme général regroupant toute réaction entraînant une modification du cycle oxirane telles que addition et substitution...
- l'*addition* rend compte du bilan de la réaction,
- le terme *substitution nucléophile* décrit plus précisément la réaction et permet d'appréhender facilement les mécanismes mis en jeu. En effet, la réaction d'attaque d'un nucléophile X-H sur un époxyde revient à couper une des deux liaisons C-O du cycle en substituant à l'oxygène libéré le substrat appelé encore substituant.



D-2-2- Sélectivité de la réaction de substitution

Lorsque l'époxyde comporte un atome d'hydrogène sur au moins un des deux carbones du cycle, une réaction d'élimination concurrente de la réaction de substitution, peut avoir lieu. Les produits obtenus sont des cétones ou des aldéhydes.

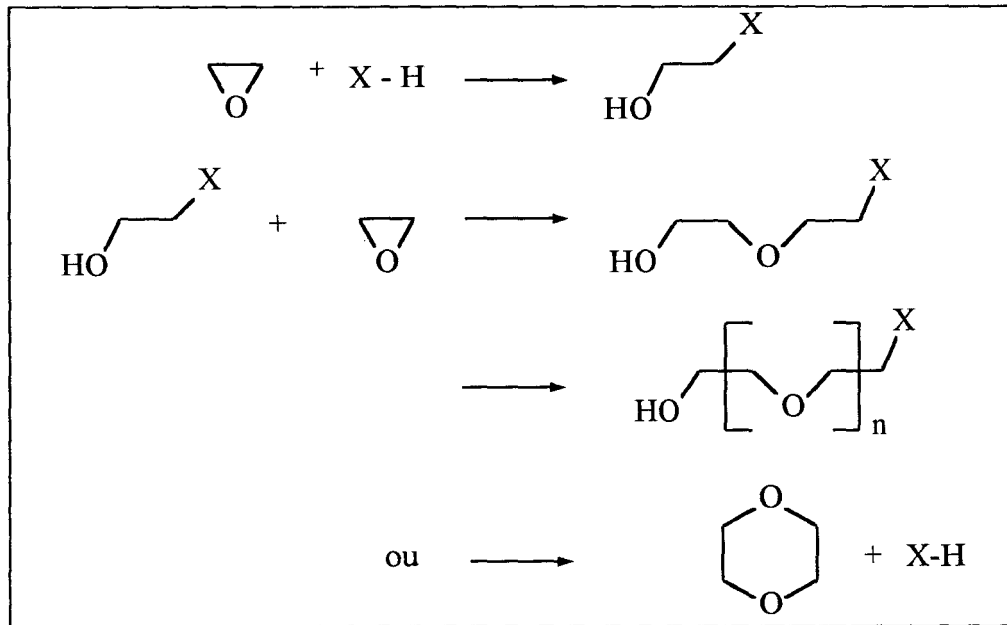
Ainsi l'époxyéthane peut se réarranger en acétaldéhyde [48].



Certains époxydes, ne pouvant pas se réarranger directement, peuvent être l'objet de contraction ou d'expansion de cycle amenant à la formation de cétones [83,84].

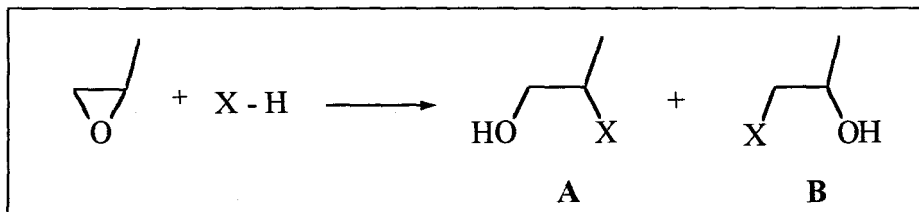
Outre ces problèmes d'arrangement intramoléculaire, la réaction d'attaque d'un substituant sur un époxyde peut être concurrencée par l'attaque de l'alcool formé au cours de la réaction sur l'époxyde amenant à la formation de di, tri voire de polymères [85].

Fig I-34 : Condensation intermoléculaire



D-2-3- Régiosélectivité de la substitution

Les époxydes asymétriques, comme l'époxydodécane, peuvent donner deux produits de substitution (sauf si le substituant est l'eau).

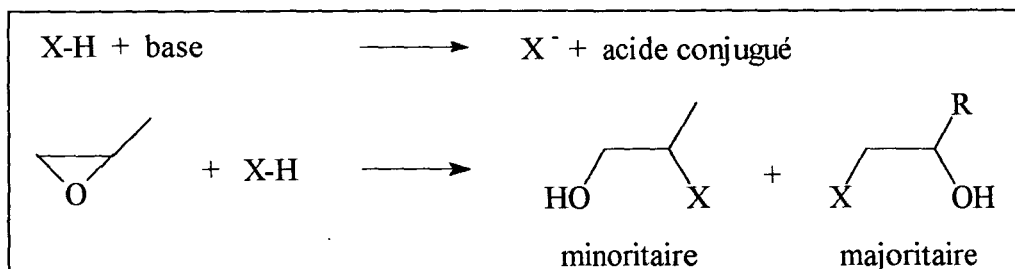


D-2-4- Les catalyseurs classiques

Cette réaction d'ouverture des époxydes doit être activée. Un simple apport de température ne suffit généralement pas. Il est alors nécessaire d'utiliser un catalyseur acide ou basique selon la nature des produits que l'on veut obtenir.

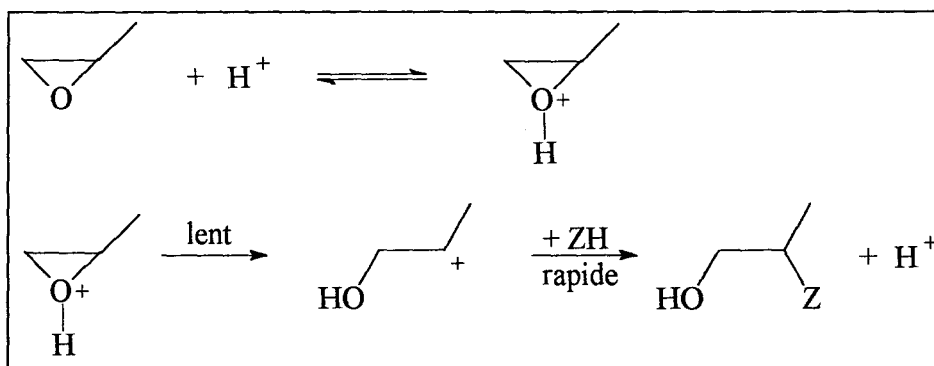
Le mécanisme d'ouverture des époxydes catalysée par les bases est du type SN₂. La base ionise le substituant X-H donnant X⁻. L'anion formé attaque alors assez facilement un des deux carbones chargés δ⁺ du cycle de l'époxyde [86,48].

Fig I-35 : Mécanisme d'ouverture catalysée par une base



La catalyse acide engendre un mécanisme de substitution de type S_N1 [86,48]. L'acide protone l'époxyde l'amenant à s'ouvrir pour donner un carbocation ou un carbone portant une charge partielle positive. Le substituant attaque alors le carbocation pour donner les produits de substitution.

Fig I-36 : Mécanisme d'ouverture catalysée par un acide



La régiosélectivité des réactions de substitution dépend de la catalyse employée. La catalyse basique amène à la formation du produit d'attaque du substituant sur le carbone portant une charge partielle positive. Pour un époxyde portant des groupements alkyles, le site d'attaque du substituant sera le carbone le moins substitué. La catalyse acide fait intervenir un carbocation. Ainsi le site d'attaque d'un substituant sur un époxyde portant des groupement alkyles, donneurs par effet inducteur, sera donc le carbone le plus substitué.

De plus, la stéréosélectivité de la réaction dépend de l'encombrement stérique. Le tableau I-6 résume quelques résultats obtenus sous conditions acide et basique. Les produits A et B correspondent aux produits de substitution respectivement les plus et les moins substitués.

Tableau I-6

Epoxyde	Substituant	A (%)	B (%)	^a RS(A)
CATALYSE BASIQUE				
époxypropane	C₂H₅OH + NaOH [87]	0	100	0
"	C₆H₅ONa [88]	0	100	0
"	C₆H₅SNa [89]	0	100	0
époxy-1,2 butane	BH₄Li [90]	0	100	0
époxyisobutane	N₃Na [91]	traces	100	0
CATALYSE ACIDE				
époxypropane	C₂H₅OH [87]			
	+ H ₂ SO ₄ 0,82%	24	41	37
	+ H ₂ SO ₄ 1,32%	31	25	55
"	C₆H₅ONa [88]			
	+ C ₆ H ₅ OSO ₃	51	49	26
"	HCl (éther 35°) [92]	26	74	15
"	HBr (éther 15°)[92]	15	85	20
époxy-1,2-butane	HCl [93]	20	80	55
époxyisobutane	HCl [93]	55	45	

^a RS(A) = régiosélectivité en produit final A

Soit A et B deux régioisomères produits de substitution : $RS(A) = A / (A + B)$

L'emploi d'un catalyseur basique favorise de manière quasi absolue la formation du produit de substitution le moins encombré.

Par contre, dans le cas d'une catalyse acide la régiosélectivité de la substitution dépend autant de l'encombrement stérique que de l'acide utilisé. lorsque l'époxyde ou le substituant mis en jeu est encombré, on forme de façon privilégiée le produit le moins substitué. A partir de l'époxy-1,2-butane, on obtient préférentiellement le produit d'ouverture A, alors qu'avec l'époxyisobutane la tendance est inversée : la réaction s'oriente de manière à favoriser autant l'isomère A que le B.

D-3- L'ouverture avec des alcools

L'ouverture des époxydes avec des alcools est une voie d'accès importante aux éthers β -hydroxylés. Comme l'on vient de le voir, cette réaction peut-être réalisée avec de nombreux catalyseurs.

Les systèmes homogènes incluant les acides de Brønsted [48,94] (par exemple H_2SO_4) et les bases [95] (alcooolates) ont permis de résoudre les problèmes de cinétique, de chimio et régiosélectivité. L'utilisation d'acides de Lewis [94] (BF_3 , $SnCl_4$, ..), qui sont des catalyseurs efficaces pour ce type de réactions, est plutôt limitée depuis que ces acides catalysent également la polymérisation des époxydes. $Co_2(CO)_8$ [96,97] montre également une activité catalytique dans l'ouverture de l'époxypropane par le méthanol, mais le procédé n'est pas sélectif car il catalyse également l'isomérisation de l'époxyde en acétone et la carbonylation en méthylhydroxybutanoate.

Plus récemment, un sel de cobalt II [98] a été décrit comme catalyseur de l'ouverture par des alcools primaires d'époxydes dits "défavorisés" (électroniquement ou par gêne stérique).

Des systèmes hétérogènes tels que les oxydes d'aluminium-zéolites [99], ou plus récemment, des composés étain phosphates [100,101] ont également été décrits comme catalyseurs de cette réaction.

D-4- L'ouverture des époxydes avec des sucres

D-4-1- Epoxydes de moins de 8 carbones

Les époxydes de faible poids moléculaire, comme les oxydes d'éthylène, propylène et butylène, réagissent avec le saccharose dans des solvants organiques tels que le DMSO ou en solution aqueuse avec un catalyseur basique (NaOH, KOH) ou avec une amine (tertiaire ou quaternaire).

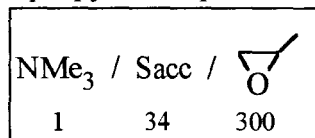
En 1948, LeMaistre [49] fait réagir du saccharose et de l'oxyde d'éthylène dans la soude à température ambiante. Différents rapports oxyde d'éthylène / saccharose ont été testés (de 1 à 11). Les produits obtenus sont des gommages et n'ont pas pu être séparés. Ce sont des mélanges d'hydroxyéthyléthers de saccharose. Ces éthers sont très hygroscopiques et n'ont qu'une activité de surface réduite.

Guettes [50] réalise la synthèse de polyéthers de saccharose par un procédé en deux étapes. Dans un premier temps, le saccharose (6,8 kg) dissout dans une solution aqueuse basique (mélange d'une solution d'ammoniaque à 25% et de potasse) est chauffé entre 50-70°C. L'oxyde de propylène (13 kg) est ensuite ajouté et après 1 heure de réaction, l'eau restante dans le

mélange est éliminée par passage d'azote sec à travers la solution durant 4 heures. Une quantité supplémentaire d'époxyde (19 kg) est alors rajouté et le mélange est chauffé à 100-120°C. On obtient des polyéthers de saccharose ayant un nombre d'hydroxyde de 480 mg KOH/g et une viscosité de 7 000 mPa.s.

Les amines ont également été utilisées en tant que catalyseurs. En 1965, Patton [102] dépose un brevet où il décrit la condensation en deux étapes du saccharose avec des époxyalcanes en présence d'amines tertiaires (NBu₃, tétraméthylbutanediamine, tétraméthyldiamine,..). La méthode consiste à synthétiser dans un premier temps, un mélange d'hydroxyalkyléthers de saccharose contenant 0,5 à 1,5 motifs d'époxyde par groupement OH du sucre, qui vont ensuite servir à augmenter la solubilité du sucre dans l'époxyde et ainsi à rendre possible la réaction de condensation sans solvant. Le produit final est un mélange d'éthers à haut poids moléculaire très peu souillé par des traces de glycols ou de monopolymères de l'époxyde.

Cette réaction est également décrite sans solvant en présence de triméthylamine (Me₃N) comme catalyseur. En 1959, Anderson [103] fait réagir du saccharose avec différents époxydes (oxydes d'éthylène, propylène et styrène) en présence de NMe₃. L'amine catalyse l'oxyalkylation de composés hydroxylés (sucres) avec des époxydes, et les active de manière à ce qu'ils réagissent à des températures inférieures à 80°C. Le produit final est un mélange d'hydroxyalkyléthers de saccharose dont la composition exacte est mal connue. L'auteur donne uniquement le nombre moyen d'unité d'époxyde / molécule de saccharose. Tous les essais sont réalisés avec un rapport époxyde / saccharose supérieur ou égal à 5. Par exemple, du saccharose réagit avec un large excès d'oxyde de propylène en présence de NMe₃ :



Après 2,25 h de réaction à 100°C, tout le saccharose a été converti. On obtient un mélange réactionnel contenant en moyenne 8,66 groupes d'oxypropylène par saccharose.

Ce procédé a l'avantage d'utiliser l'époxyde comme réactif et comme solvant de la réaction. Cela permet d'éviter les solvants organiques classiques (DMSO, DMF) difficiles à éliminer et qui nécessitent la mise en place d'un système de recyclage. Toutefois, les produits obtenus restent de composition variable.

Toutefois, comme pour les éthers de saccharose formés par télomérisation du butadiène avec le saccharose, ce sont les éthers issus de la condensation du saccharose avec des époxyalcanes d'au moins 8 carbones qui devraient présenter les caractéristiques les plus favorables pour pouvoir être envisagés en tant que produits de détergence.

C-4-2- Epoxydes de plus de 8 carbones

Un des principaux problèmes rencontrés lors des premières tentatives de condensation des époxydes avec des sucres est la faible réactivité des époxydes à chaîne grasse. Il est donc nécessaire d'utiliser des conditions plus sévères afin de ne pas diminuer le rendement.

Kollonitsh fait réagir le saccharose réagit avec l'époxydodécane dans le DMF en présence de carbonate de potassium à 99°C. Le rendement en monoéthers n'est que de 20% au bout de 12h.

Hasegawa [104] améliore nettement le rendement par l'emploi d'hydroxyde de tétraéthylammonium (Et_4NOH) comme catalyseur et en travaillant à une température variant de 120 à 150°C. La réaction se fait dans le DMF avec des rendements en éthers de saccharose de l'ordre de 50%.

En 1991, Salvi [105] reprend les travaux d'Hasegawa, mais à la place de l'hydroxyde de tétraéthylammonium, il utilise comme catalyseur l'hydroxyde de triméthylbenzylammonium. La catalyse se déroule dans le DMF à 120°C. L'étude par RMN ^{13}C et ^1H montre que seuls les monoéthers de saccharose sont obtenus avec un rendement de 45%. Le sous-produit observé est l'octan-1,2-diol résultant de l'ouverture du 1,2-époxyoctane par l'eau contenue dans le solvant. A partir de l'époxydodécane dans les mêmes conditions opératoires, le rendement en monoéthers hydroxydodécyliques est seulement de 20%.

E- OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE

Les esters de saccharose sont des composés fragiles à cause de leur tendance à s'hydrolyser en milieu basique. Ils trouvent toutefois des applications dans des domaines particuliers (cosmétologie, agro-alimentaire, ..). Pour contourner ce problème, des travaux ont été réalisés sur la synthèse d'éthers de saccharose, plus stables dans les milieux basiques.

Au cours de nos travaux, nous avons entrepris la synthèse de surfactants non ioniques devant participer à la formulation de détergents. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes fixés comme objectifs :

- l'optimisation du procédé de télomérisation du butadiène avec le saccharose (brevet Béghin-Say) permettant d'obtenir de manière prépondérante des monoéthers de saccharose,
- la recherche d'une nouvelle voie d'accès à des produits fonctionnalisés : la synthèse d'éthers d'alcools formés par action d'un 1,2-époxyalcane sur le saccharose.

Chapitre II

LA TELOMERISATION DU BUTADIENE AVEC LE SACCHAROSE

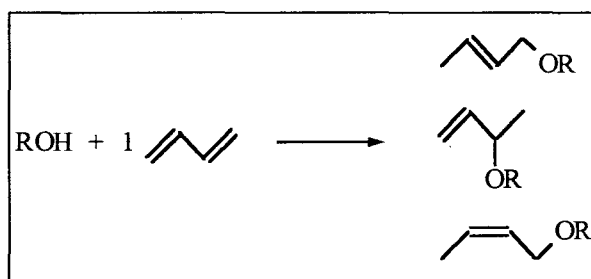
A- DEMARCHE ANALYTIQUE

A-1- Produits accessibles par télomérisation du butadiène avec le saccharose

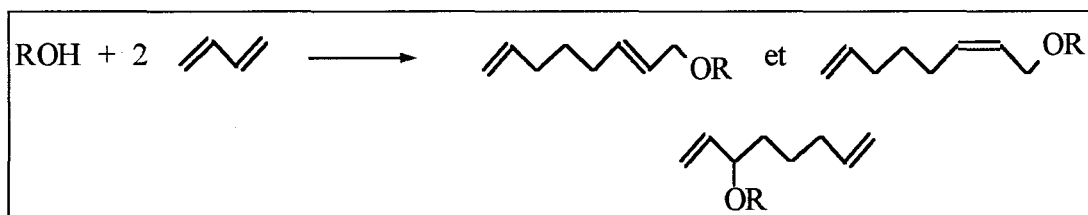
A-1-1- Rappel

Comme nous venons de le voir dans la partie bibliographique, un alcool peut conduire à toute une gamme de composés par télomérisation avec le butadiène.

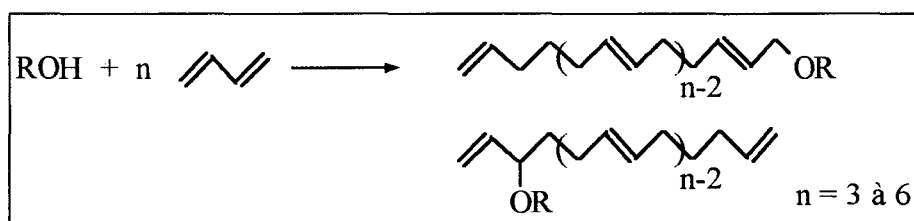
- Télomérisation dégénérée :



- Télomérisation classique :



- Télomérisation à plus de deux unités butadiéniques :



Le nombre de possibilités augmente encore lorsque c'est un polyol tel que le saccharose qui réagit avec le butadiène.

En télomérisation, ce sont les alcools primaires qui sont les plus réactifs. On peut donc prévoir pour une monoéthérisation du saccharose, un mélange de télomères ayant des chaînes alkyles accrochées aux trois fonctions alcools primaires; c'est à dire sur les positions 6, 1' et 6'. Dans le cas d'une polysubstitution, l'encombrement stérique dû à la première chaîne alkyle peut modifier l'ordre de réactivité des autres groupements hydroxyles.

Par conséquent, la réaction de télomérisation entre le butadiène et des sucres non protégés va amener à un grand nombre de produits. Par exemple, le nombre de possibilités d'éthers de saccharose ayant uniquement des chaînes à 8 carbones est de 8^3 soit 4095 car chaque fonction hydroxyle peut être liée à la chaîne à 8 carbones selon 3 isomères possibles ou peut rester libre.

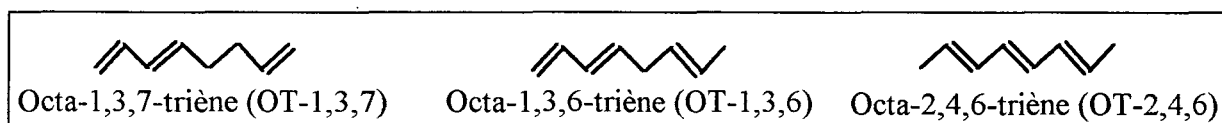
L'étude des divers télomères nécessite donc un classement par type de composé. Nous avons essayé pour chaque molécule de déterminer les caractéristiques suivantes :

- le degré (n) de substitution du sucre, c'est-à-dire le nombre de groupement hydroxyles transformés en éthers,
- la longueur de la chaîne alkyle de chaque fonction éther,
- la nature de cette chaîne : linéaire ou ramifiée,
- le degré moyen (N) de substitution.

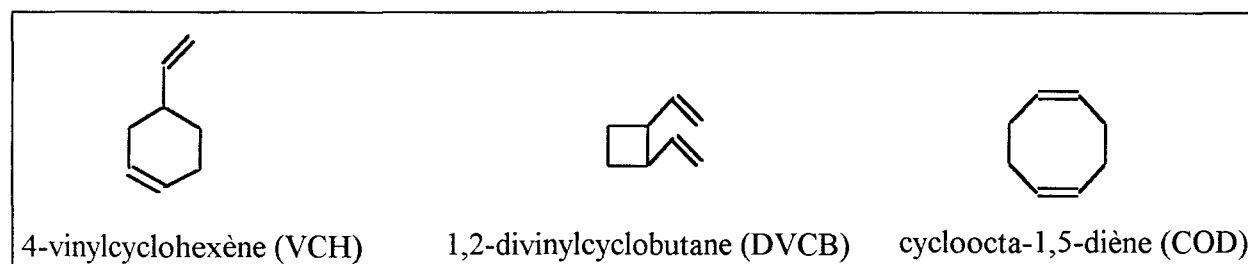
A-1-2- Les sous produits

La dimérisation du butadiène va souvent de pair avec la télomérisation. L'étude bibliographique 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



Dimères cycliques :

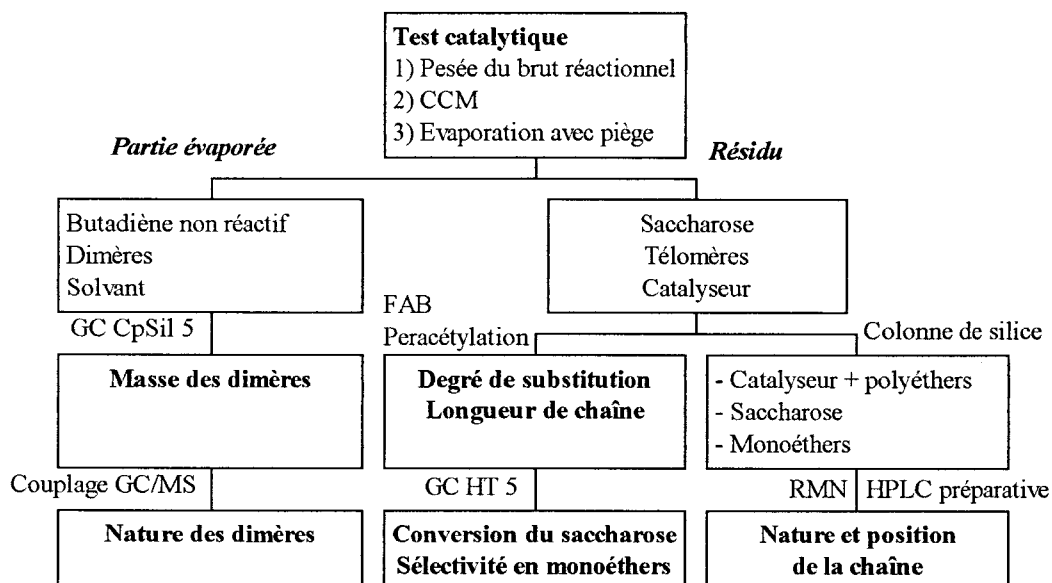


A-2- Démarche analytique

A-2-1- Analyse des tests catalytiques

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

Fig II-1 :
Démarche suivie lors de l'analyse des tests avec le saccharose



A l'aide de ces différentes méthodes, nous pouvons déterminer la conversion, la sélectivité, et aussi la structure des télomères étudiés.

A-2-2- Caractérisation des télomères

α - Le degré de substitution (n) :

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe A-1, la première caractéristique des mélanges réactionnels obtenus est le degré de substitution des télomères. La spectrométrie de masse nous a permis de détecter les différents polyéthers qui composent le mélange réactionnel.

Les télomères sont des composés polyhydroxylés. Ce sont des substances non volatiles qui peuvent atteindre des masses molaires élevées comme le montre le tableau II-1 suivant.

Tableau II-1
Masses molaires des éthers étudiés

Degré de substitution n	Longueur de la chaîne alkyle	Masse molaire des éthers de saccharose
1	C ₄	396
	C ₈	450
	C ₁₂	504
	C ₁₆	558
	C ₂₀	612
	C₂₄	666
2	C ₄ + C ₈	504
	C ₈ + C ₈	558
	C₈ + C₁₆	666
	etc...	
3	C ₈	666
4	C ₈	774
5	C ₈	882
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 chaîne alkyles de 8 carbones. Il est évident qu'il existe trop de possibilités de produits pour pouvoir tous les citer dans ce tableau.

Pour l'analyse directe de ces composés, il n'a pas été possible d'utiliser les 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 appelée 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 modes.

La technique utilisée est la suivante : les échantillons sont dissous dans du glycérol (mode positif) ou du thioglycérol et de l'acétate de sodium (mode négatif); ces matrices assurent le transport physique des molécules vers le site d'ionisation et génèrent des ions primaires qui vont ioniser les composés. Il arrive 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 ce fait, il faut signaler les proportions relatives des différents produits observés en FAB ne correspondent pas nécessairement à la composition réelle de l'échantillon analysé.

Le tableau II-1 montre qu'une masse molaire donnée peut correspondre à plusieurs produits. Par exemple, une masse molaire de 666 peut être celle d'un monoéther en C₂₄ ou d'un diéther en (C₈,C₁₆) ou encore d'un triéther en C₈. Ainsi, l'analyse en spectroscopie de masse du brut réactionnel ne permet pas de distinguer pour une même masse molaire quel est le télomère étudié.

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 différents. Par exemple, le monoéther en C₂₄ aura ses 7 fonctions hydroxyles libres acétylées d'où une masse molaire égale à (M+7x42) alors que le diéther en (C₈,C₁₆) n'a plus que 6 fonctions alcools acétylables d'où une majoration de masse de 6x42. Si n est le degré de substitution du saccharose, en acétylant nous avons une augmentation de masse de (8-n)x42 pour le saccharose : la valeur de n est alors déterminée sans ambiguïté.

Il faut bien souligner que cette technique est uniquement utilisée pour la mise en évidence des différents télomères présents dans le mélange réactionnel et non pour une analyse quantitative. Une analyse en chromatographie phase gaz est réalisable sur des bruts réactionnels peracétylés contenant des polyéthers de degré inférieur ou égal à 4 grâce à une colonne capillaire "haute température" (HT 5). La phase stationnaire est constituée d'un polymère siloxane-carborane qui permet de travailler à des température très élevées allant jusqu'à 370°C. Les télomères sont séparés selon leur masse moléculaire. Leur masse est déterminée par couplage GC/MS (l'analyse spectrométrique se fait par ionisation chimique).

β- Degré moyen de substitution (N) :

N est le degré moyen de substitution, c'est-à-dire le nombre moyen d'unité de motif C₈ greffé par unité de saccharose.

L'analyse par chromatographie GC (HT 5) permet de donner les proportions relatives entre les différents produits qui constituent le brut réactionnel. Soit S₁, S₂, S₃ et S₄ les proportions relatives (sélectivités calculées par GC) respectives des monoéthers, des diéthers, des triéthers et des tétraéthers détectables par GC (HT5) qui constituent l'échantillon.

On appelle N le degré moyen de substitution de l'échantillon le rapport suivant :

$$N = 1 \times S_1 + 2 \times S_2 + 3 \times S_3 + 4 \times S_4 = \sum n_i \times S_i$$

où i ∈ [1-4] et n_i est le degré de substitution des différents télomères

γ - Longueur de la chaîne alkyle :

Avant chaque acétylation, l'analyse d'un spectre FAB d'un brut réactionnel donne pour chaque éther une valeur de masse M_1 qui correspond à : $M + pxM_{but}$. Après peracétylation, la nouvelle masse obtenue est $M_2 = M + pxM_{but} + (8-n) \times 42$ pour le saccharose (avec n le degré de substitution). C'est le rapport p/n qui nous donne la longueur de la chaîne.

Tableau II-2
Longueur de la chaîne alkyle des télomères

n	p/n	Longueur de la chaîne alkyle
1	1	C4
	2	C8
	4	C16
2	1	C4 + C4
	2	C4 + C12 ou C8 + C8
	3	C4 + C20 ou C8 + C16 ou C12 + C12

Nous pouvons noter qu'il n'y a pas d'ambiguïté en ce qui concerne les monoéthers. Par contre, plus le degré de substitution est grand, plus le nombre de combinaisons possibles est élevé.

Toutefois, le but de notre étude étant la synthèse de télomères de faible degré de substitution, nous n'avons pas approfondi l'identification des chaînes des polyéthers.

χ - Nature de la chaîne alkyle :

La dernière caractéristique des télomères à déterminer est la nature de leurs chaînes alkyles : sont elles linéaires ou branchées ?

Cette étude n'a été réalisée que sur des échantillons de monoéthers pour la raison citée ci-dessus. Les monoéthers sont séparés dans un premier temps du reste du brut réactionnel par chromatographie sur colonne de silice, puis sont séparés les uns des autres par HPLC. Chaque monoéther récupéré en quantité suffisante est analysé par spectrométrie RMN ^{13}C . La distinction entre une chaîne linéaire ou branchée est obtenue grâce au premier carbone de la chaîne alkyle qui est du type : $-CH_2-$ si elle est linéaire ou $-CH-$ pour une chaîne branchée.

En pratique, en raison de sa trop longue durée, cette étude n'a pas été réalisée pour tous les tests catalytiques. D'une manière générale, l'analyse des échantillons a été accomplie par chromatographie en phase gaz et par spectrométrie de masse (MS et FAB).

B- RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS : [71]

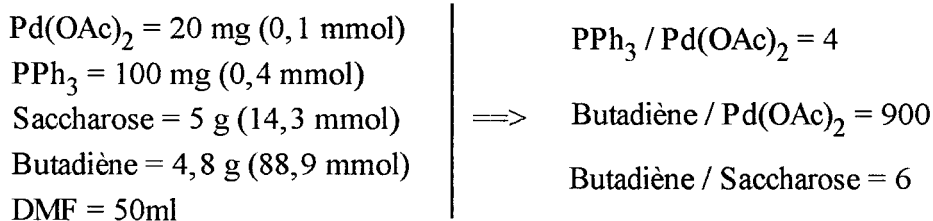
Le système catalytique utilisé doit être pris parmi des complexes de palladium zérovalent ou parmi des sels de palladium (cf § I-C-2); l'acétate de palladium ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) associé à une phosphine (PPh_3 , TPPTS, ...) s'est révélé efficace dans la télomérisation du butadiène avec le saccharose.

Ce complexe de palladium ainsi que les différentes phosphines utilisées ont l'avantage d'être des solides non sensibles à l'air.

B-1- Télomérisation dans le DMF

La plus grande solubilité du saccharose à haute température est obtenue avec le diméthylsulphoxide (DMSO). Toutefois, ce solvant a une température d'ébullition élevée et est ainsi difficile à éliminer. C'est pourquoi le diméthylformamide (DMF) a été utilisé, présentant le meilleur compromis entre la solubilité et la température d'ébullition. De plus, le DMF a l'avantage de solubiliser correctement le butadiène, puisqu'il est employé pour extraire ce diène des coupes C4 [106]. Un essai avec un système catalytique constitué de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et PPh_3 a conduit au mélange des isomères cis et trans de l'octatri-1,3,7-ène.

Conditions expérimentales :



Les tests catalytiques sont réalisés dans un autoclave de 100 ml à la température de 80°C.

Tableau II-3
Télomérisation dans le DMF

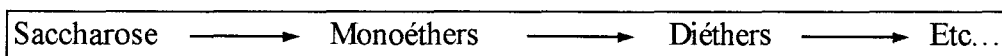
Test	Durée (h)	Conversion du Saccharose (%)	Conversion du Butadiène (%)	^a Sélectivités en Télomères (%)	Dimères ^b (%)
1	2	48	27	mono C ₈ : 87 mono C ₁₆ : 3 di C ₈ : 10	9
2	4	81	57	mono C ₈ : 65 mono C ₁₆ : 8 di C ₈ : 27	21

^a Pourcentages déterminés par GC (HT5)

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

Les isomères cis et trans de l'octa-1,3,7-triène sont les seuls sous-produits observés. La quantité de butadiène perdue par dimérisation représente environ un tiers de la consommation totale. Lorsque le temps réactionnel augmente (20 h), la perte de butadiène en dimères représente la moitié de la quantité initiale alors que la conversion du saccharose n'augmente que faiblement (85 % au lieu de 81 %).

Après 4 heures de réaction, les monoéthers, jusqu'alors majoritaires dans le milieu réactionnel, subissent une deuxième substitution, puis une troisième et une quatrième substitution au cours du temps. Nous sommes en présence de réactions successives :



L'adaptation de la télomérisation au saccharose a été menée à bien dans le DMF avec le système catalytique Pd(OAc)₂, 4 PPh₃. L'utilisation du sucre non protégé a présenté deux inconvénients majeurs : l'absence de réactivité lors de la première substitution et la non limitation à une monosubstitution. De plus, l'analyse des tests catalytiques s'est heurtée au problème de l'élimination du solvant. Le DMF a été évaporé en grande partie sous pression réduite, cependant les produits restent pollués.

B-2- Télomérisation en milieu aqueux

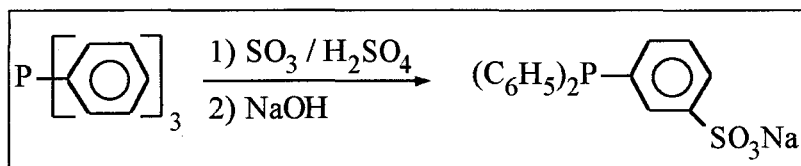
La transposition de la télomérisation au milieu aqueux nécessite une modification du système catalytique : le complexe de palladium doit être solubilisé dans l'eau pour remplir son rôle de catalyseur. Cette contrainte a été résolue grâce à l'utilisation de phosphines hydrosolubles.

B-2-1- Les complexes hydrosolubles

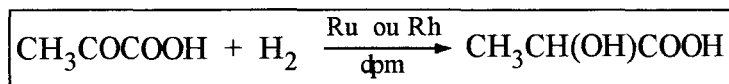
Cette chimie des phosphines hydrosolubles est actuellement en plein essor. Depuis 1975, de nombreux travaux ont été menés sur l'hydrosolubilisation des métaux de transition via l'utilisation de ligands hydrosolubles. Ceci permet d'effectuer des réactions catalytiques dans l'eau ou en système biphasique eau - solvant organique. Dans ce dernier cas, le(s) réactif(s) et produit(s) de la réaction sont dans la phase organique, le catalyseur est dans la phase aqueuse, ce qui permet une séparation aisée du catalyseur ou son recyclage.

La solubilité dans l'eau de ces phosphines est assurée par l'introduction dans la molécule de groupements hydrosolubles tels que : $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$. Alors que les phosphines sulphonées sont solubles dans l'eau sous forme de sulfonates, les phosphines carboxyliques et aminées ne sont solubles qu'en solution respectivement basique et acide.

En 1958, J. Chatt [107] a synthétisé la m-sulphophényldiphényl phosphine (dmp) par sulfonation directe de la triphénylphosphine dans un mélange oléum-acide sulfurique :



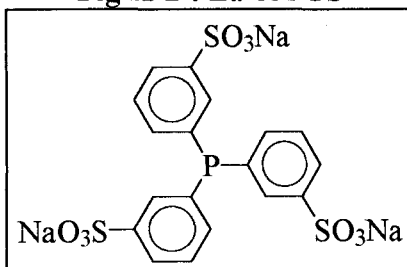
Ce ligand a été testé en 1974 par F. Joo pour hydrogéner l'acide pyruvique en acide lactique en présence de ruthénium et du rhodium [108] :



Toutefois, l'introduction d'un seul groupement polaire ne permet qu'une solubilité faible dans l'eau (80 g/l).

La sulfonation de chacun des noyaux benzéniques de la triphénylphosphine a été réussie la première fois par Kuntz [109,110]. La triphénylphosphine trisulfonate de sodium (TPPTS) a une solubilité très importante dans l'eau : 1,1 kg/l.

Fig II-2 : La TPPTS



Cette phosphine est à la base d'un procédé très performant d'hydroformylation du propène en butyraldéhyde mis au point par la société Hoechst (Procédé Ruhrchemie-Rhône Poulenc / 300 000 tonnes par an) [111]. La réaction est effectuée avec un système catalytique à base de rhodium et de TPPTS. Grâce à cette phosphine, le rhodium n'est pas entraîné dans la phase organique et les quantités de rhodium perdues peuvent être considérées comme négligeables : dix années de production ont nécessité l'ajout de 2 kilogrammes de rhodium soit une perte de 10^{-12} kilogramme de rhodium par kilogramme de n-butanol produit.

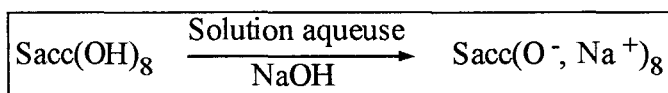
Le nouveau système catalytique qui a été utilisé pour la télomérisation butadiène-sucre est l'association $Pd(OAc)_2$ et TPPTS.

B-2-2- La télomérisation en milieu basique

En travaillant dans l'eau, nous sommes parvenu à éliminer les problèmes de purification des produits rencontrés dans le cas de la télomérisation en milieu organique (DMF).

La catalyse en milieu aqueux n'est possible qu'avec des solutions très concentrées en sucre (solution à 80 %) : ce sirop permet d'augmenter la solubilité du butadiène dans l'eau. L'ajout de soude à ces solutions facilite la dissolution du saccharose et améliore par ce biais très nettement la réactivité du système ainsi que la reproductibilité des tests catalytiques (qui n'était pas obtenue dans l'eau pure).

En milieu basique, le saccharose se trouve majoritairement sous forme de saccharate :



Les fonctions alcools du saccharate sont plus acides (pK environ de 12) que celles des alcools classiques (pK > 15). Ce caractère acide est dû à l'effet inductif des oxygènes très nombreux de cette molécule.

Takahashi et coll. [61] ont montré que la synthèse de télomères était tributaire de deux paramètres : l'encombrement stérique et l'acidité de l'alcool. Par exemple, le phénol qui est plus acide que l'alcool benzylique est plus réactif que celui-ci vis-à-vis du butadiène malgré son encombrement stérique. En effet, dans le cycle catalytique c'est la forme alcoolate qui réagit sur le complexe. Donc : plus la quantité de saccharate dans le milieu est importante, plus l'activité est élevée.

Test 3 : autoclave de 100 ml, 2h30, 80°C

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 200 mg (0,35 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g soit 25 ml (278 mmol)

NaOH 1N = 2 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

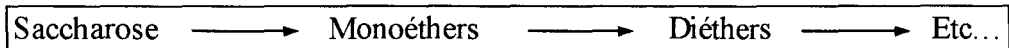
TPPTS / Pd(OAc)₂ = 4 Butadiène / Pd(OAc)₂ = 3240 Butadiène / Saccharose = 12

L'activité du système a été suivie par la baisse de pression du diène dans l'autoclave qui passe de 11 à 5 bar. On obtient un mélange réactionnel très visqueux de couleur brun-jaune. La conversion du saccharose est totale avec une consommation du diène de 54 %. L'activité est si grande que les éthers majoritaires sont des triéthers et des tétraéthers. Le degré moyen de substitution N est évalué à 3,3 par chromatographie GC. La répartition des produits est détaillée dans le tableau II-4 :

Tableau II-4
Répartition des produits du test 3 (NaOH N, 2h30)

Conversion du Saccharose (%)	Conversion du Butadiène (%)	Dimères du Butadiène (%)	Sélectivités en			
			Monoéthers (%)	Diéthers (%)	Triéthers (%)	Tétraéthers (%)
100	54	3	1	16	50	33

L'ajout de soude nous a permis de pallier le problème de dissolution du sucre dans le milieu, mais la réactivité du système est telle que se pose maintenant le problème des réactions successives :



Le monoéther est encore plus réactif en milieu basique que dans le DMF. Il n'est pas possible de s'arrêter aux monoéthers et le degré de substitution moyen dépend de la durée de réaction.

Néanmoins, il a été remarqué que pour un temps réactionnel court, on pouvait obtenir une sélectivité en monoéthers importante mais cela au détriment de la conversion du saccharose comme le montre les résultats du tableau II-5 :

Tableau II-5

Evolution des sélectivités des éthers en fonction de la durée de réaction

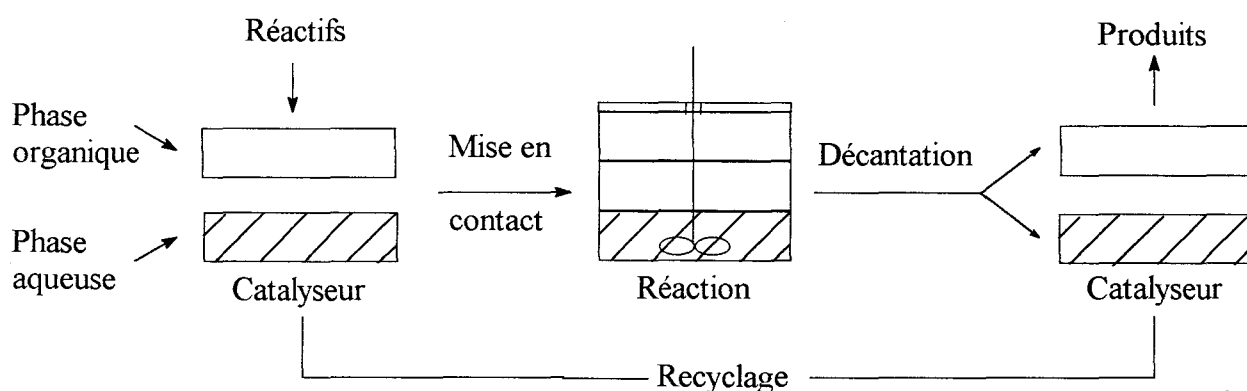
Test	Durée (mn)	Conversion	Conversion	Dimères	Sélectivités en			
		Saccharose (%)	Butadiène (%)	Butadiène (%)	C8 (%)	2C8 (%)	3C8 (%)	4C8 (%)
4	23	84	20	1	43	44	14	-
5	26	87	36	2	22	34	28	16
6	30	88	40	2	15	34	26	25

Les essais qui vont suivre vont essayer de résoudre ce nouveau problème en utilisant des techniques d'extraction en cours de réaction.

C- TELOMERISATION EN SYSTEME BIPHASIQUE

C-1- Intérêt pour le système biphasique

Pour mettre à profit la bonne activité rencontrée en milieu basique, il faudrait pouvoir extraire les monoéthers au fur et à mesure de leur formation du milieu réactionnel. La catalyse biphasique serait une réponse à ce problème : elle consiste à mettre en oeuvre des catalyseurs homogènes en milieu biphasique en les maintenant dans la phase aqueuse. Les phases organique et aqueuse étant non miscibles, la réaction s'effectue à l'interface et/ou dans la phase aqueuse contenant le catalyseur. Après réaction, on récupère le catalyseur en séparant les deux phases.



La séparation biphasique eau-solvant est de ce fait à l'origine du développement des phosphines hydrosolubles, car la récupération du catalyseur représente un enjeu économique très important. Ce concept a été développé industriellement avec succès pour l'hydroformylation du propène en butyraldéhyde par la société Hoechst [111] (cf § II-B-2-1). Le produit final se sépare de la phase aqueuse spontanément. En ce qui concerne la télomérisation du méthanol en milieu aqueux [112], le milieu réactionnel devient progressivement biphasique, la deuxième phase étant créée par les télomères formés.

C-1-1- Régime continu ou discontinu

Deux types de régime de catalyse biphasique peuvent être considérés : le régime discontinu et le régime continu. Le procédé en discontinu suppose d'arrêter la réaction à un moment donné et d'extraire à l'aide d'un solvant les monoéthers formés, puis la solution basique est recyclée de manière à être réutilisée. L'inconvénient majeur de ce mode de travail concerne la récupération des télomères qui doit se faire sous atmosphère inerte afin de ne pas détruire l'espèce catalytique active $\text{Pd}^\circ\text{L}_n$.

C'est pourquoi nous n'avons pas examiné ce type de procédé et nous lui avons préféré le mode continu dans lequel un solvant organique est additionné à la solution basique avant le début de la réaction. La catalyse serait alors réalisée dans la phase aqueuse jusqu'à un certain moment qui devra être déterminé au préalable de manière à trouver le meilleur compromis entre la conversion du saccharose et la sélectivité en monoéthers. Au cours de la réaction, les monoéthers migreraient dans la phase organique et une simple décantation permettrait de les récupérer. En principe, les produits de la réaction ne devraient plus être pollués par le palladium et pourraient ainsi être utilisés dans les secteurs industriels tels que l'agro-alimentaire, la cosmétologie, etc..

C-1-2- Choix du cosolvant

Le solvant organique nécessaire à la création d'un milieu biphasique doit répondre aux critères suivants :

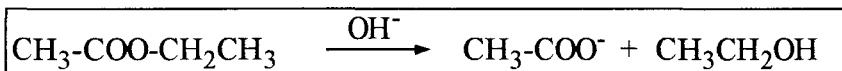
- 1) être non miscible avec l'eau,
- 2) solubiliser les éthers de saccharose et non le saccharose,
- 3) ne pas trop solubiliser de butadiène,
- 4) ne pas réagir avec le butadiène par télomérisation.

La solubilité des télomères dans un solvant dépend de leur degré de substitution : plus leur n est grand, plus leur lipophilie est grande d'où la nécessité d'utiliser des solvants peu polaires. Par contre, les monoéthers et les diéthers nécessitent pour leur extraction des solvants organiques très polaires.

Remarque : il faut noter que les propriétés surfactantes des différents composés entrent également en jeu.

Différents solvants capables d'extraire des éthers de sucres sont cités dans la bibliographie. Brown [29] a utilisé un mélange d'eau et d'acétate d'éthyle pour séparer les α -D-alkylglucosides formés du glucose n'ayant pas réagi. Les éthers de sucre sont solubles dans la phase organique et sont ainsi isolés du reste du mélange réactionnel par simple décantation.

Différents essais effectués au sein du laboratoire ont montré que l'acétate d'éthyle n'était pas un solvant suffisamment polaire pour extraire les éthers de saccharose de la phase aqueuse. Dans la bibliographie, ce solvant était utilisé pour extraire des octylglucosides qui sont plus lipophiles que les monoéthers de saccharose. De plus, l'acétate d'éthyle se saponifie en milieu basique :



Cette réaction forme de l'éthanol qui est susceptible d'entrer en compétition avec le saccharose lors de la télomérisation du butadiène.

El-Nokaly [43] a utilisé la butanone pour isoler des mono et di-O-dodécyléthers de saccharose du reste du saccharose n'ayant pas réagi. La répartition des produits récupérés est la suivante : 63 % de diéthers, 34 % de monoéthers et 3 % de saccharose. Pour séparer des tétraéthers, il préconise par contre l'emploi d'un solvant non polaire tel que l'éther de pétrole.

En s'inspirant de la bibliographie, nous avons testé 2 solvants d'extraction : la butanone et la 4-méthyl pentan-2-one.

C-2- Utilisation de la butanone (MEK)

C-2-1- MEK / NaOH = 5 / 2

Le comportement de la butanone (MEK : Methyl Ethyl Ketone) n'est pas comparable à celle de l'acétate d'éthyle. L'introduction de la cétone conserve et semble même améliorer l'efficacité du système obtenue en milieu basique.

Le test catalytique 7 a été réalisé dans la soude, en additionnant à notre mélange habituel une quantité arbitraire de butanone (5 ml pour 2 ml de soude).

Test 7 : autoclave de 100 ml, 30 mn, 80°C

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 150 mg (0,27 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g soit 25 ml (278 mmol)

NaOH 1N = 2 ml

MEK = 5 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

TPPTS / Pd(OAc)₂ = 3

Butadiène / Pd(OAc)₂ = 3240

Butadiène / Saccharose = 12

Comme pour l'acétate d'éthyle, la pression de butadiène au début de la réaction (à 80°C) n'atteint pas 11 bar (pression de vapeur saturante du butadiène) mais seulement 7 bar : la MEK solubilise une partie du butadiène. Assez rapidement la pression diminue ce qui nous conduit à limiter la durée de réaction à 32 mn au lieu de 2h30 pour la soude : la butanone semble encore augmenter l'activité habituelle des solutions de soude 1 N.

Après réaction, la pression finale est de 4,5 bar. Le brut réactionnel obtenu est un liquide visqueux jaune monophasique et non biphasique comme on pouvait s'y attendre. Ce sont les propriétés tensioactives des éthers de saccharose qui sont à l'origine de ce phénomène : elles abaissent les tensions interfaciales de ces deux solvants et permettent ainsi une miscibilité totale des deux phases.

Le bilan massique montre que la solution a consommé 83 % du butadiène initial. Mais ce pourcentage ne correspond plus à la consommation réelle du diène car une partie a été solubilisée dans la butanone. La perte du butadiène en dimères n'augmente pas : 1,5 % (OT-1,3,7 majoritaires). La conversion du saccharose est pour la première fois totale. L'analyse en des télomères peracétylés nous donne les résultats consignés dans le tableau II-6.

Tableau II-6
Répartition des produits du test 7

Conversion du Saccharose (%)	Conversion du Butadiène (%)	Dimères du Butadiène (%)	Sélectivités en			
			Monoéthers (%)	Diéthers (%)	Triéthers (%)	Tétraéthers (%)
100	50	1,5	5	15	58	23

La réaction est très rapide : en 30 minutes tout le saccharose est transformé en éthers de degré de substitution supérieur ou égal à 2. L'ajout de butanone n'a pas ralenti la réactivité du système : elle l'a même légèrement amélioré.

Malgré tout, la butanone n'a pas pu tenir son rôle de solvant d'extraction. Nous avons synthétisé une trop grande quantité d'éthers de saccharose tensioactifs par rapport au volume des deux solvants mis en jeu. Pour conserver un système biphasique, nous avons augmenté les volumes des deux solvants, ce qui revient à diluer la quantité de surfactants formés.

C-2-2- MEK / NaOH = 3 / 1

Nous avons choisi arbitrairement de travailler avec 10 ml de soude et 30 ml de butanone. Dans ces conditions, l'action tensioactive des éthers de saccharose devrait être moindre et permettre l'obtention d'un brut réactionnel biphasique.

Test 8 : autoclave de 100 ml, 32 mn, 80°C

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 150 mg (0,27 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g soit 25 ml (278 mmol)

NaOH 1N = 10 ml

MEK = 30 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

TPPTS / Pd(OAc)₂ = 3 Butadiène / Pd(OAc)₂ = 3240 Butadiène / Saccharose = 12

Les 30 ml de butanone ajoutés solubilisent une grande partie du butadiène introduit car la pression maximale atteinte n'est que de 5 bar. On observe qu'une légère baisse de la pression au cours de la réaction, pression qui stagne à 4,5 bar.

Au bout de 30 minutes de réaction, on récupère un brut réactionnel biphasique. Les phases sont séparées par décantation. La phase supérieure est un liquide de couleur jaune paille et la phase inférieure est un sirop visqueux de couleur kaki foncé.

Lors de l'évaporation du solvant de la phase supérieure, on s'aperçoit avec surprise que l'on récupère un mélange biphasique eau / MEK. On a donc une partie de l'eau de la phase aqueuse qui a été solubilisée dans la phase organique durant la réaction. Ce phénomène est toujours dû aux propriétés tensioactives des éthers de sucre.

Après analyse du contenu des différentes phases par chromatographie GC, on trouve que :

- la phase aqueuse contient 3 g de saccharose sur les 8 g initiaux,
- la phase organique est constituée de télomères, de traces de sucre et de dimères du butadiène (< 1 %).

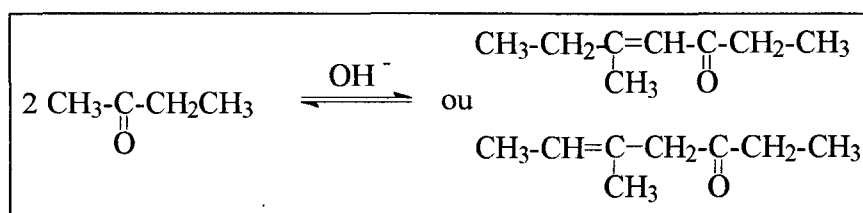
On a donc une conversion globale du saccharose de 63 %. L'analyse par chromatographie de la phase organique montre que deux éthers sont majoritaires : les diéthers (39 %) et les triéthers (43 %), contre seulement 10 % de monoéthers. Le degré moyen de substitution N, calculé à partir des données de la GC, est de 2,5. Un test catalytique réalisé dans les mêmes conditions que le test 8, mais sans ajouter de cétone, s'est avéré infructueux : le complexe de palladium n'étant plus suffisamment stabilisé s'est décomposé en donnant du palladium métallique qui précipite dans le fond de l'autoclave (test 9).

C-2-3- Conclusion

La dilution du milieu réactionnel nous a permis de conserver un système biphasique. Mais l'activité du système se trouve de ce fait diminuée.

La butanone n'a pas joué son rôle de solvant d'extraction vis-à-vis des monoéthers. Au cours de la réaction, ce sont les polyéthers qui ont été extraits : les di, tri et tétraéthers de saccharose. Les monoéthers sont probablement trop polaires pour être extraits par la butanone et subissent donc une seconde, voire une troisième substitution avant de migrer de la solution basique vers la phase organique. Si on retrouve tout de même des monoéthers dans la phase organique, c'est que celle-ci est constituée d'un mélange eau / butanone. Ce mélange est plus polaire que la butanone seule, ce qui permet la solubilisation des monoéthers et également d'une partie du système catalytique (ce qui expliquerait la couleur jaune pâle de la phase organique).

Un autre inconvénient de la butanone est la réaction de céto-lisation avec crotonisation : c'est une réaction catalysée par les ions OH^- :



Dans les essais qui suivent, nous avons remplacé la butanone par une cétone plus encombrée donc moins crotonisable : la 4-Méthyl Pentan-2-one (MIBK : Methyl IsoButyl Ketone).

C-3- Utilisation de la 4-méthyl pentan-2-one (MIBK)

C-3-1- MIBK / NaOH = 5 / 2

Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles utilisées pour le test 7 (cf § II-C-2-1).

Test 10 : autoclave de 100 ml, 32 mn, 80°C

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

TPPTS = 150 mg (0,27 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g soit 25 ml (278 mmol)

NaOH 1N = 2 ml

MIBK = 5 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

$\text{TPPTS} / \text{Pd(OAc)}_2 = 3$

$\text{Butadiène} / \text{Pd(OAc)}_2 = 3240$

$\text{Butadiène} / \text{Saccharose} = 12$

Comme pour le test 7, le brut réactionnel est un liquide couleur jaune paille monophasique. Le bilan massique montre une consommation du butadiène initial de 57 %. Une partie a servi à la réaction de télo-mérisation et l'autre partie est dissoute dans la cétone. La perte de butadiène en dimères est toujours de 1,5 % (80 % OT-1,3,7, 18 % VCH et 2 % MVCP). Le degré moyen N de substitution est de 2,8.

Tout comme pour le test 7, la conversion du saccharose est totale. L'analyse en GC des télo-mères peracétylés nous permet de calculer les proportions des différents éthers dans le

mélange et de faire une comparaison avec les résultats obtenus pour les tests 6 (soude sans cosolvant cf § II-B-2-2) et 7 dans le tableau II-7 :

Tableau II-7
Comparaison des tests 6, 7 et 10

Test	Solvants	Conversion du Saccharose (%)	Conversion du Butadiène (%)	Dimères du Butadiène (%)	Sélectivité en (%)			
					C ₈	2C ₈	3C ₈	4C ₈
6	Soude	88	40	2	15	34	26	25
7	Soude/MEK	100	50	1,5	5	15	58	23
10	Soude/MIBK	100	57	1,5	9	14	62	15

Conditions opératoires : Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol), TPPTS = 150 mg (0,27 mmol), Saccharose = 8 g (23,4 mmol), Butadiène = 15 g soit 25 ml (278 mmol), NaOH 1N = 2 ml, cosolvant (MEK ou MIBK) = 5 ml, 80°C, 30 mn

Remarques: 1) Il faut rappeler que les pourcentages des télomères calculés par GC ne sont qu'une estimation puisque les quantités de tétraéthers annoncées laissent prévoir l'existence de pentaéthers non détectables par cette méthode dans nos conditions, mais toutefois ils détectés par spectrométrie de masse de type FAB.

2) Dans le pourcentage relatif aux monoéthers C₈ sont contenus les monoéthers C₁₆. De même, le pourcentage des diéthers (2C₈), on ne tient pas compte des C₈ + C₁₆ qui sont comptabilisés dans les triéthers (3C₈), ce qui gonfle légèrement leur chiffre par rapport aux diéthers.

Le comportement de la 4-méthyl pentan-2-one est comparable à celui de la butanone. L'efficacité du système est conservée.

C-3-2- MIBK / NaOH = 3 / 1

On garde les mêmes conditions opératoires que pour le test 8 (cf § II-C-2-2), soit :

Test 11, 12 et 13 : autoclave de 100 ml, 32 mn, 80°C

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 150 mg (0,27 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g soit 25 ml (278 mmol)

NaOH 1N = 10 ml

MIBK = 30 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

TPPTS / Pd(OAc)₂ = 3

Butadiène / Pd(OAc)₂ = 3240

Butadiène / Saccharose = 12

Comme pour la butanone, la pression initiale est de 5 bar. Aucune baisse de pression n'est visible durant la réaction. Le brut réactionnel est biphasique : les deux phases en présence sont de volumes identiques, ce qui laisse présager la solubilisation partielle d'une des deux phases dans l'autre.

Lors de l'évaporation des solvants des différentes phases, nous avons constaté avec surprise que, contrairement au test 8, c'est dans la phase inférieure que l'on trouve un mélange eau / cétone. Cette constatation permet de supposer que nous allons retrouver des éthers de sucre dans cette phase. La phase supérieure est constituée uniquement de MIBK.

L'analyse par GC, nous montre que ce test a échoué. La phase inférieure est constituée pour 70 % de saccharose et 30 % de télomères répartis de la manière suivante : monoéthers > diéthers >> triéthers. Par contre, dans la phase supérieure, nous n'avons décelé des monoéthers qu'à l'état de traces, les diéthers et les triéthers étant majoritaires.

Ce résultat nous ayant surpris, nous avons recommencé le test catalytique pour plus de certitude (test 12) mais le résultat fut le même.

De plus dans ce système, le catalyseur n'est plus stable : le palladium divalent est réduit en palladium zérovalent. On observe des particules noires de palladium métallique en suspension entre les deux phases.

La 4-méthyl pentan-2-one n'a pas su tenir son rôle de solvant d'extraction. D'une part, elle ne solubilise pas du tout les monoéthers mais les di et les triéthers. D'autre part, le système de solvant NaOH N / MIBK dans les proportions utilisées ne stabilise pas suffisamment le catalyseur

pour que la réaction se déroule correctement : la conversion du saccharose n'est que de 30 %, donc le système catalytique doit être détruit en cours de réaction. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'on ajoute 10 ml de soude 1N au lieu de 2 ml. Cet apport d'ions OH⁻ supplémentaires peut contribuer à une oxydation plus rapide et plus quantitative de la TPPTS en oxydes ce qui déstabiliserait le système catalytique et provoquerait la réduction du palladium divalent.

Nous avons alors pensé changer les proportions entre les deux solvants afin de retrouver un système catalytique stable et efficace.

C-3-3- MIBK / NaOH = 5 / 1

Au lieu d'augmenter les volumes des deux solvants en même temps, nous avons décidé de garder la quantité de soude constante (2 ml) et d'augmenter le volume de cétone d'un facteur 2 par rapport au test 10 soit 10 ml de MIBK.

Test 14 : autoclave de 100 ml, 45 mn, 80°C

Pd(OAc)₂ = 20 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 150 mg (0,27 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g soit 25 ml (278 mmol)

NaOH 1N = 2 ml

MIBK = 10 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

TPPTS / Pd(OAc)₂ = 3 Butadiène / Pd(OAc)₂ = 3240 Butadiène / Saccharose = 12

Tableau II-8

Comparaison des résultats des tests 10 et 14

Test	Volume de MIBK (ml)	Conversion du Saccharose (%)	Conversion du Butadiène (%)	Sélectivité (%) en				N
				C ₈	2C ₈	3C ₈	4C ₈	
10	5	100	57	9	14	62	15	2,8
14	10	100	45	11	30	42	18	2,7

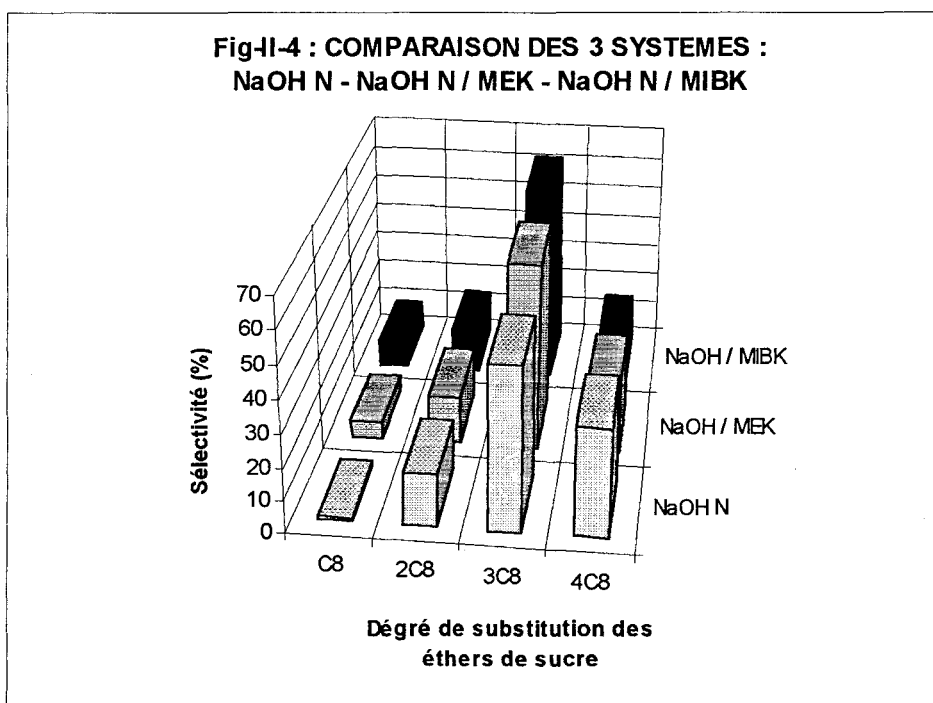
Malgré une grande quantité de cétone, le brut réactionnel obtenu est monophasique. La conversion du saccharose est toutefois totale. L'analyse en GC nous donne les résultats suivants : 11 % de monéthers, 30 % de diéthers, 42 % de triéthers et 17 % de tétraéthers. Ce qui nous conduit à un degré moyen de substitution de 2,7.

C-4- Comparaison des 3 systèmes de solvants pour un rapport soude / cosolvant de 2/5

A conversions du saccharose égales (100 %) et en gardant les mêmes conditions expérimentales (le seul paramètre qui change est la nature du cosolvant), on peut comparer la répartition des produits obtenus pour les trois systèmes suivants :

- solution de NaOH 1 N (test 3, 2h30),
- système biphasique NaOH 1 N / MEK (test 7),
- système biphasique NaOH 1 N / MIBK (test 10).

Ces tests sont comparés à partir des sélectivités calculées par GC (HT5). Le rapport soude / cosolvant considéré est de 2 / 5 (cf Fig II-4).



Cet histogramme traduit bien le fait que le système le moins sélectif est celui pour lequel les tests sont effectués dans la soude : la gamme des télomères est la plus étendue. Lorsque l'on rajoute au système de la butanone, cette gamme se décale vers les produits moins substitués. Ce décalage est encore plus net lorsque l'on utilise la méthylpentanone à la place de la butanone comme cosolvant.

Le système soude / méthylpentanone semble donc être très intéressant pour l'amélioration de la sélectivité du système. Nous conserverons l'association Pd^{II} - TPPTS / NaOH N - MIBK pour les manipulations suivantes. Sur les bases du test 10 (conditions expérimentales), nous avons donc essayé d'optimiser la réaction en étudiant l'influence de divers paramètres sur l'activité de la réaction.

D- OPTIMISATION DE LA REACTION

D-1- Influence des quantités relatives butadiène/saccharose

D-1-1- Utilisation d'un autoclave de 100 ml

Tous les tests catalytiques précédents ont été réalisés avec 12 équivalents de butadiène par saccharose. Or 2 équivalents de butadiène soit 17 % de la quantité initiale suffiraient à transformer tout le saccharose en monooctadiényléthers. Les conditions que nous avons utilisées sont donc trop excessives et nécessitent une optimisation.

Dans les manipulations qui vont suivre, nous avons essayé de voir jusqu'à quelle valeur nous pouvions abaisser le rapport butadiène / saccharose de manière à ne pas trop diminuer la réactivité du système.

La réaction se fait dans un autoclave de 100 ml, à 80°C, durant 30 minutes en utilisant les conditions opératoires suivantes :

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

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

$\text{Saccharose} = 8 \text{ g (23,4 mmol)}$

$\text{NaOH 1N} = 2 \text{ ml}$

$\text{MIBK} = 5 \text{ ml}$

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

$\text{TPPTS} / \text{Pd}(\text{OAc})_2 = 3$ $\text{Saccharose} / \text{Pd}(\text{OAc})_2 = 270$

Nous avons étudié 4 rapports butadiène/saccharose différents soit :

<p>Butadiène / Saccharose = R avec R = 12, 6, 3 ou 2</p>
--

Les résultats obtenus pour les différents tests réactionnels sont consignés dans le tableau suivant II-9 :

Tableau II-9
Influence des quantités relatives butadiène/saccharose

Test	R	Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	^a Dimères du butadiène (%)	Sélectivité en monoéthers C ₈ et C ₁₆ (%)	Sélectivité en télomères majoritaires (%)	N
10	12	100	55	1,5	9	3C ₈ : 62	2,85
15	6	94	65	< 1	23	2C ₈ : 42 3C ₈ : 31	2,05
16	3	< 10	15	< 1	12	2C ₈ : 64 3C ₈ : 23	2,15
17	2 ^b	-	-	-	-	-	-

^a OT-1,3,7 majoritaires, octadiénols présents à l'état de traces

^b Pas de réaction

A partir d'un rapport butadiène/saccharose inférieur à 6, la quantité de butadiène devient trop faible pour que la pression de l'autoclave atteigne à 80°C la pression de vapeur saturante du butadiène. Pour ce rapport, la pression maximale atteinte est de 6,5 bar au lieu de 11,5 bar. Une partie du butadiène est dissoute dans la cétone, ce qui explique la faible pression.

Pour un rapport butadiène/saccharose de 3, la réaction est quasi inexistante : il y a très peu de butadiène disponible hors de la phase organique pour faire la réaction. Le mélange réactionnel est dans ce cas biphasique et la conversion du saccharose est inférieure à 10 %.

Quand le rapport passe à 2 : la réaction est totalement inhibée.

Plus la quantité de butadiène ajoutée est faible, moins il y a de butadiène disponible pour la réaction, car on a toujours une quantité minimale qui est dissoute dans la cétone. Il semble donc nécessaire de conserver une quantité suffisante de diène pour que la réaction ait lieu, mais il est alors difficile de trouver un bon compromis entre la conversion du saccharose et la sélectivité en monoéthers. Une autre alternative serait de diminuer le volume mort de l'autoclave (volume non occupé par des liquides). Il serait ainsi possible de saturer plus facilement ce nouveau volume en butadiène, car plus petit.

C'est pourquoi nous avons décidé de travailler dans un autoclave de contenance plus petite (50 ml), ce qui permet une meilleure solubilisation du butadiène dans le milieu réactionnel.

D-1-2- Utilisation d'un autoclave de 50 ml

Les conditions opératoires restent identiques (cf § II-C-1-2). Nous avons étudié l'influence de 4 rapports butadiène/saccharose sur la répartition des produits obtenus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-10 :

Tableau II-10
Répartition des télomères en fonction de la quantité de butadiène ajoutée

Test	R	Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	^a Dimères du butadiène (%)	Sélectivité en monoéthers C ₈ et C ₁₆ (%)	Sélectivité en télomères majoritaires (%)	N
18	12	100	53	4	5	3C ₈ : 54	2,95
19	6	99	86	< 1	11	2C ₈ : 34 3C ₈ : 44	2,65
20	3	71	85	< 1	38	C ₈ : 37 2C ₈ : 44	1,85
21	2 ^b	38	59	< 1	59	C ₈ : 58 2C ₈ : 28	1,55

^a OT-1,3,7 majoritaires, octadiénols présents à l'état de traces

^b Durée de réaction de 24 h

C'est pour un rapport butadiène/saccharose égal à 3, que l'on obtient majoritairement des mono et des diéthers (81 %) tout en gardant une bonne conversion en saccharose. En dessous de ce rapport la conversion du saccharose chute : pour un rapport égal à 2, la sélectivité est meilleure (86 %) mais au détriment de la conversion du saccharose (38 %). Le butadiène introduit en faible quantité est presque totalement solubilisé dans la phase organique (méthylpentanone) et très peu dans la phase aqueuse.

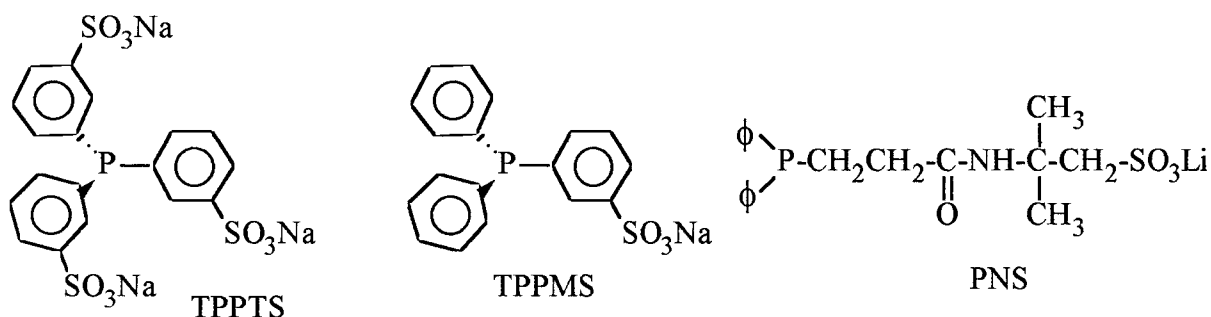
Remarque: Quelque soit la quantité de butadiène introduite, la pression initiale de l'autoclave à 80°C est faible : elle ne dépasse jamais 6 bar.

Il semble que un rapport butadiène/saccharose de 3 soit un optimum pour un bon compromis entre la conversion du saccharose et les sélectivités en mono et diéthers de sucre.

D-2- Influence de la phosphine utilisée

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la nature de la phosphine. Parmi différentes phosphines hydrosolubles sulfonées, nous avons choisi de tester 3 d'entre elles :

- la TPPTS (triphénylphosphine trisulfonée),
- la TPPMS (triphénylphosphine monosulfonée),
- et la PNS (N-[1',1'-diméthyl-2'-éthanesulfonate]-diphénylphosphine-3-propanamide monosulfonée).



L'expérience montre que la TPPMS (test 22) et la PNS (test 23) ne remplissent pas aussi efficacement leur rôle de ligand que la TPPTS. En effet, dans les conditions du test 20, aucune réaction n'est observée. Il semble que ces phosphines ne stabilisent pas suffisamment le catalyseur en milieu basique, car on récupère une grande quantité de palladium sous forme Pd⁰ précipité (particules noires).

Pour la suite de nos manipulations, nous n'utiliserons que la TPPTS comme phosphine de la réaction.

Nous avons ensuite fait varier la quantité de TPPTS ajoutée afin d'étudier le comportement du système catalytique en présence d'un excès ou d'un défaut de phosphine. Les autres conditions expérimentales sont maintenues (autoclave de 50 ml, 80°C, 30 mn). Les résultats sont regroupés dans le tableau II-11.

Tableau II-11

Effet de la quantité de phosphine ajoutée sur la réactivité du système

Test	TPPTS/Pd	Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	Dimères du butadiène (%)	Sélectivité en monoéthers (%)	N
24	4	66	87	< 1	36	2,0
20	3	71	85	< 1	38	1,8
25	2	73	97	1	33	2,0

Conditions opératoires : 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), NaOH 1N = 2 ml, MIBK = 5 ml.

Remarque : Pour un rapport TPPTS/Pd de 2 et de 1, la durée de réaction a du être multipliée par 3 (soit 1h30 à la place de 30mn) vu la mauvaise réactivité du système.

Pour un rapport TPPTS/Pd de 6 aucune réaction n'a été observée. L'excès de phosphine semble diminuer l'activité de Pd(OAc)₂ par le fait que le butadiène ne peut plus se coordonner sur le palladium.

Lorsque ce rapport est de 4 ou de 3, on a une bonne conversion en saccharose (70 %) pour une sélectivité correcte en monoéthers (environ 40 %). Si on diminue davantage la quantité de phosphine ajoutée, la conversion en saccharose augmente légèrement (car le temps de réaction est prolongé) au détriment de la sélectivité en monoéthers.

Trois équivalents de ligands sont effectivement nécessaires au palladium divalent pour la réduction et la stabilisation. Nous continuerons donc à utiliser ce rapport molaire.

D-3- Etude de l'influence de la nature du cosolvant ajouté

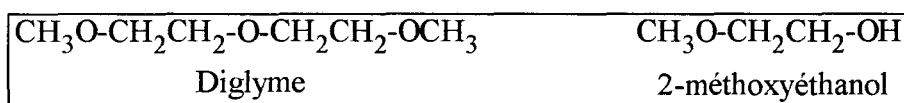
La réalisation d'un système biphasique conduisant à une meilleure sélectivité en monoéthers est liée au choix du solvant organique ajouté. Tout d'abord, le solvant ne doit pas freiner la diffusion du butadiène dans le sirop de sucre (trop grande solubilité) et surtout, il faut éviter les réactions secondaires entre ce solvant et le reste du milieu réactionnel (saponification, crotonisation ou télomérisation). Par conséquent, il est très difficile de trouver un solvant capable de satisfaire toutes ces exigences.

Jusqu'à présent, nous avons toujours ajouté au mélange réactionnel un solvant organique non miscible avec la phase aqueuse (acétate d'éthyle, butanone, méthylpentanone) afin d'extraire les monoéthers aussitôt formés de la phase aqueuse. Toutefois, les tentatives réalisées en vu

d'obtenir un brut réactionnel biphasique (cf. § II-C) ont échoué ou n'ont pu aboutir qu'à l'extraction de polyéthers de degré supérieur ou égal à 2 avec des conversions en saccharose faibles (60 %).

Comme le solvant organique n'arrive pas à jouer son rôle de solvant d'extraction et que le système biphasique ne peut être maintenu à cause des propriétés tensioactives des éthers de saccharose formés, nous nous sommes demandés si l'ajout d'un solvant autre que des cétones et pas forcément non miscible avec l'eau ne pourrait pas améliorer la sélectivité de notre système.

C'est dans cette optique que nous avons essayé deux autres solvants : le 2-méthoxyéthyléther (Diglyme) et le 2-méthoxyéthanol qui sont des éthers de l'éthylène glycol et du diéthylène glycol très couramment utilisés comme solvants dans l'industrie.



Nous avons testé ces deux solvants dans les conditions expérimentales déterminées précédemment, à savoir dans autoclave de 50 ml, à une température de 80°C,

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

Butadiène = 3,75 g (69 mmol)

TPPTS = 150 mg (0,27 mmol)

NaOH 1N = 2 ml

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

cosolvant = 5 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

TPPTS / $\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 3$

Butadiène / $\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 810$

Butadiène / Saccharose = 3

D-3-1- Test 26 : Diglyme ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$)₂O

Au bout de 30 mn de réaction, on obtient un brut réactionnel (test 26) homogène de couleur jaune paille. La pression en butadiène chute plus rapidement que lors du test avec la MIBK (test 20) : elle passe de 5,5 bar à 2 bar en 20 mn au lieu de 30 mn, pour atteindre finalement une pression de 1 bar. Ce système de solvant semble encore plus réactif que celui avec la cétone.

Le bilan massique montre que la consommation du butadiène gaz est quasi totale. Après peracétylation du brut réactionnel et analyse par chromatographie GC, on obtient les résultats suivants : 83 % du saccharose sont convertis en éthers avec les proportions suivantes 44 % de monoéthers (C_8 et C_{16}), 42 % de diéthers, 13 % de triéthers et moins de 1 % de tétraéthers. On calcule ainsi un degré moyen de substitution N de 1,70 contre 1,85 pour la MIBK (test 20).

Par rapport aux tests réalisés avec la MIBK, ce système est plus réactif et plus sélectif en monoéthers. En effet, on a une conversion en saccharose plus élevée (83 % contre 70 %), de même pour la sélectivité en monoéthers (44 % au lieu de 36 %). La perte du diène par dimérisation est toujours négligeable (< 1 %).

D-3-2- Test 27 : 2-méthoxyéthanol $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Après avoir essayé le diglyme, nous nous sommes demandé si un éther de chaîne plus courte, donc plus facile à éliminer, pouvait également convenir. Nous avons choisi le monomère du diglyme : le 2-méthoxyéthanol, malgré une réaction potentielle entre ce solvant et le butadiène; c'est un solvant économiquement intéressant et qui de plus est très utilisé dans l'industrie. Nous avons donc remplacé le diglyme par le 2-méthoxyéthanol pour le test 27. Les conditions opératoires sont inchangées.

Comme précédemment, la pression au début de la réaction est de 5,5 bar. Mais assez rapidement nous constatons une baisse de pression. Après réaction (en 30 mn), la pression finale est inférieure à 1 bar.

Le bilan massique nous indique que le mélange réactionnel a consommé tout le butadiène. Les pertes en dimères et en télomères du 2-méthoxyéthanol sont toujours négligeables (< à 1 %).

La conversion du butadiène est inférieure à celle du test 26 : 72 % contre 83 %. Mais l'analyse en GC des télomères peracétylés révèle une forte proportion de monoéthers : 57 % de monoéthers, 35 % de diéthers, 7 % de triéthers et 1 % de tétraéthers. Le degré de substitution moyen est de 1,5.

D-3-3- Comparaison des différents systèmes de solvants utilisés

Pour mieux pouvoir constater l'évolution de la gamme des produits obtenus en fonction du cosolvant utilisé, nous avons comparé les résultats des différents tests catalytiques réalisés dans les mêmes conditions opératoires : autoclave de 50 ml, 80°C :

Pd(OAc) ₂ = 20 mg (0,09 mmol)	Butadiène = 3,75 g (69 mmol)
TPPTS = 150 mg (0,27 mmol)	NaOH 1N = 2 ml
Saccharose = 8 g (23,4 mmol)	Cosolvant = 5 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

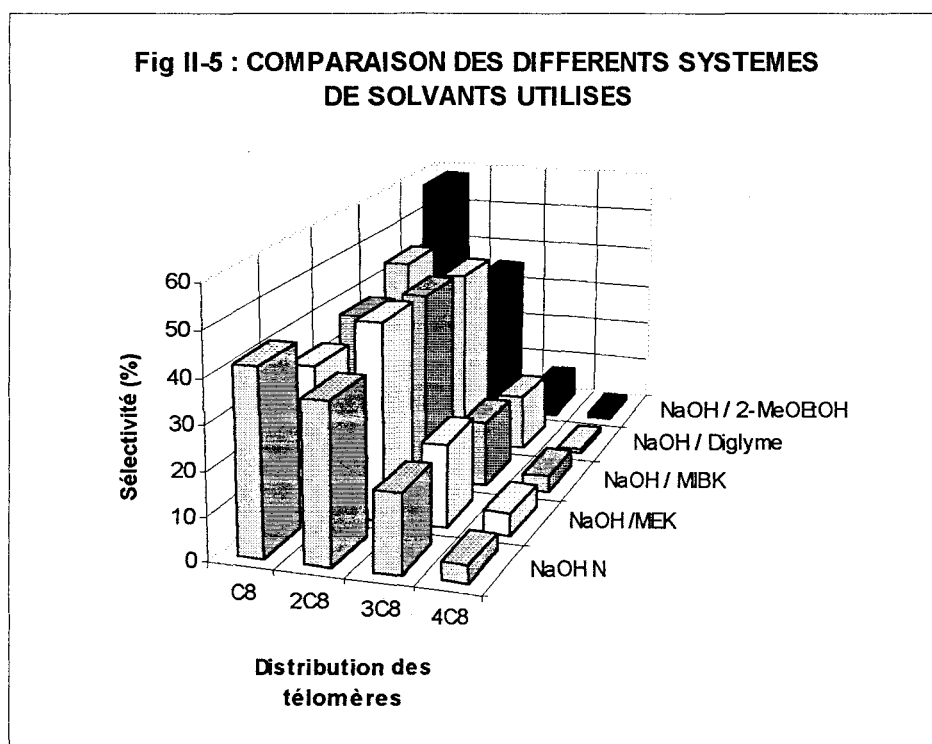
$$\text{TPPTS} / \text{Pd(OAc)}_2 = 3 \quad \text{Butadiène} / \text{Pd(OAc)}_2 = 810 \quad \text{Butadiène} / \text{Saccharose} = 3$$

Les résultats sont consignés dans le tableau II-12 suivant :

Tableau II-12
Comparaison des différents systèmes de solvants utilisés

Test	Cosolvant	Durée (mn)	Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	Sélectivité en (%)				N
					C ₈	2C ₈	3C ₈	4C ₈	
28	NaOH	60	54	66	42	36	18	4	1,85
7	MEK	30	65	76	34	45	19	5	1,95
20	MIBK	30	70	85	38	44	15	4	1,85
26	Diglyme	30	83	95	44	42	13	< 1	1,70
27	2-MeOEtOH	30	72	73	58	35	7	< 1	1,50

Quelque soit le système de solvants utilisé, avec les conditions expérimentales adoptées, nous sommes parvenu à obtenir un système où les monoéthers et les diéthers sont les produits majoritaires de la réaction. Ils représentent à eux seuls plus de 78 % des télomères. L'histogramme de la figure II-5 donne la répartition des produits en fonction du type de système de solvants utilisé.



Parmi tous ces systèmes de solvants, c'est le test dans la soude (test 28) qui est le moins sélectif de tous : la gamme de produits obtenus est la plus étendue. De plus, la réactivité du système est si faible qu'il faut prolonger la durée de la réaction. Au bout de 60 mn, seulement 54 % du saccharose sont convertis en télomères.

Comme nous l'avons décrit au §-II-C-2, lorsque l'on remplace la butanone par la méthylpentanone on observe un décalage de la gamme vers les produits moins substitués. Les diéthers sont majoritaires (45 %) par rapport aux monoéthers (> 34 %).

Lorsque la cétone est remplacée par le diglyme ou le 2-méthoxyéthanol, la répartition des produits change encore : les monoéthers deviennent majoritaires par rapport aux diéthers. Avec le 2-méthoxyéthanol, on arrive à un degré moyen de substitution N de 1,50 ce qui correspondrait à un mélange qui serait constitué d'environ moitié-moitié de monoéthers et de diéthers dans le mélange réactionnel.

L'objectif que nous nous étions fixés sur le degré moyen de substitution N, à savoir se rapprocher le plus possible d'un brut réactionnel uniquement constitué de monoéthers voire d'un mélange de mono et de diéthers, a bien été largement atteint . Il s'agit maintenant de savoir si les résultats expérimentaux obtenus sont conservés lorsque l'on modifie le système catalytique.

D-4- Modification du système catalytique

D-4-1- Introduction

Pour connaître le caractère tensioactif de nos produits, nous avons calculé les valeurs HLB des différents éthers de saccharose en utilisant la formule empirique décrite au §-I-A-3 :

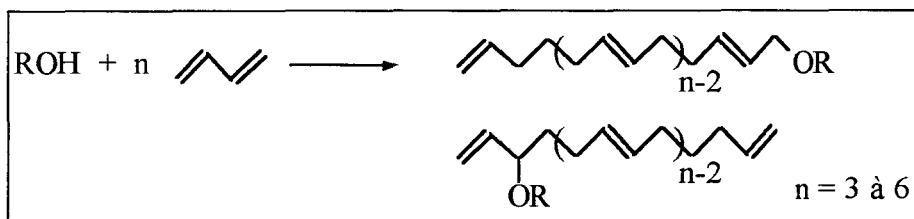
- monooctadiénylesaccharose = 15,2
- dioctadiénylesaccharose = 12,2
- monodécatriénylesaccharose = 13,5
- mélange monooctadiénylesaccharose / dioctadiénylesaccharose (50/50) = 13,7

D'après les résultats de la bibliographie, une chaîne grasse de 12 carbones serait optimale pour conférer au saccharose les propriétés surfactantes recherchées.

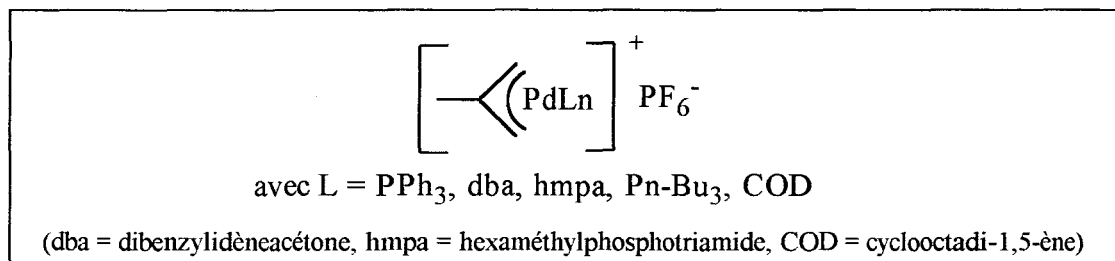
Si on calcule le HLB correspondant à des monodécylsaccharoses, on trouve que celui-ci est égal à 13,4. Pour obtenir un HLB comparable, il faut donc soit synthétiser un mélange constitué de monooctadiénylesaccharoses et de dioctadiénylesaccharoses (50/50) ou mieux des monodécatriénylesaccharoses.

En optimisant les différents paramètres de notre réaction, nous sommes parvenus à obtenir sélectivement un mélange de mono-octadiényle et dioctadiénylesaccharoses (> 85 %).

Nous avons vu dans la bibliographie (cf § I-C-3) qu'il était possible de synthétiser des télomères de différents alcools contenant plus de 2 unités butadiéniques en utilisant des complexes π -allyliques de palladium [65,66] : par exemple, du bis[acétate(η^3 -allyl)palladium] ou des mélanges de bis[η^3 -allyl(chloro)palladium] et de sels d'argent.



Ces produits ont été également synthétisés à l'aide de complexes cationiques π -allyliques du palladium stabilisé par des ligands monodentates ou bidentates [67]:



Ce type de complexe est généralement préparé par addition d'un sel allyloxyphosphonium sur un complexe zérovalent du palladium. Par exemple, le tris(dibenzylidène acétone)dipalladium [67] réagit 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 (cf § I-C-3). La réaction catalytique observée avec le méthanol marche bien avec les autres alcools aliphatiques et avec le phénol. Cependant, la conversion de butadiène décroît avec l'encombrement stérique du groupe alkyle. Des télomères supérieurs sont obtenus dans tous les cas sauf pour le *t*-butanol.

Il semble donc possible de former des monoéthers à longue chaîne en quantités suffisantes en changeant de système catalytique. Dans les essais qui vont suivre, nous avons essayé d'adapter les synthèses décrites dans la littérature aux conditions de notre réaction. Nous avons choisi de travailler avec un hydruure de palladium formé à partir du mélange : "PdHCl(PCy₃)₂ + AgPF₆ + butadiène". Notre objectif sera donc de modifier la longueur des chaînes (C₁₂, C₁₆,...) tout en gardant une bonne sélectivité en monoéthers (> 50 %).

D-4-2- Télomérisation en milieu organique : DMF

Dans un premier temps, nous avons testé notre nouveau système catalytique dans les conditions du test 1 (cf § I-B-1) c'est-à-dire dans le DMF, mais en l'absence de triphénylphosphine.

Test 29 : autoclave de 100 ml, 80°C

$\text{PdHCl}(\text{PCy}_3)_2 = 69 \text{ mg (0,09 mmol)}$

$\text{AgPF}_6 = 25 \text{ mg (0,09 mmol)}$

Saccharose = 5 g (23,4 mmol)

Butadiène = 4,8 g (89 mmol)

DMF = 50 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

$\text{AgPF}_6 / \text{PdHCl}(\text{PCy}_3)_2 = 1$

$\text{Sacc} / \text{PdHCl}(\text{PCy}_3)_2 = 150$

Butadiène / Sacc = 6

Au bout de 24 h de réaction, aucune diminution significative de pression n'a été relevée. On récupère un liquide légèrement trouble de couleur jaune paille. On observe également un dépôt noirâtre sur les parois de l'autoclave : une partie du palladium divalent a précipité sous forme de palladium métal.

L'analyse du brut réactionnel par GC nous confirme que ce test a échoué : seulement 7 % du saccharose a réagi avec le butadiène. On observe la présence de monoéthers C_8 et C_{12} avec des sélectivités respectives de 80 % et 20 %. La quantité de butadiène ayant réagi par dimérisation est de 6 %. Les isomères cis et trans de l'octatri-1,3,7-ène sont les seuls sous produits observés.

A la vue de cet échec, nous nous sommes demandés quel serait le résultat si nous rajoutions à ce système catalytique 3 équivalents de triphénylphosphine par équivalent de $\text{PdHCl}(\text{PCy}_3)_2$, soit 77 mg (0,27 mmol).

Le brut réactionnel obtenu après 5 heures de réaction est un liquide limpide de couleur jaune paille. La présence de palladium métal sur les parois de l'autoclave est à nouveau constatée.

Par analyse GC, la conversion du saccharose est estimée à 25 %. Les seuls pics imputables à des éthers de sucre se trouvent dans le domaine des monoéthers C_8 . On peut supposer que l'on a formé sélectivement environ 75 % de monoéthers C_8 . Dans ces conditions, on a une consommation du butadiène de 9 % avec une perte par dimérisation qui ne dépasse pas 1 % (OT-1,3,7).

Comme notre objectif était de former des éthers de chaînes à plus de 8 carbones, ce résultat nous a étonnés. Nous avons donc approfondi l'étude du brut réactionnel par analyse en spectrométrie de masse (FAB) de l'échantillon préalablement peracétylé. Celle-ci révèle l'existence d'éthers de saccharose de chaînes plus longues que 8 carbones. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau II-13 :

Tableau II-13
Répartition des produits calculée d'après la FAB

Conversion du saccharose (%)	Sélectivité (%) en							
	C ₈	C ₁₂	2C ₈	C ₁₆	C ₈ + C ₁₆	C ₂₀	2C ₈ + C ₁₆	2C ₁₆
22	65	2	5	20	2	4	0,5	1

Remarque : Les résultats obtenus par spectrométrie de masse de type FAB ne peuvent généralement pas être utilisés de manière quantitative : le signal relatif à un composé n'est pas toujours proportionnel à sa concentration dans le mélange analysé car l'intensité détectée peut varier selon la solubilité du produit considéré dans la matrice utilisée.

En plus des monoéthers en C₈ qui sont très largement majoritaires on voit apparaître toute une gamme d'éthers à chaînes plus longues. Ces éthers n'avaient pas été décelés lors de l'analyse du test 1 par spectrométrie de masse. Les monoéthers C₁₆ sont obtenus avec une sélectivité de l'ordre de 20 % alors que dans les tests catalytiques où on utilise un palladium divalent non cationique, cette sélectivité ne dépasse guère les 5 %. De plus, les monoéthers à chaîne en C₁₂ ou C₂₀ n'avaient jusqu'alors jamais été détectés.

Nous avons comparé les deux systèmes catalytiques : un palladium divalent non cationique Pd(OAc)₂/PPh₃ et un palladium cationique AgPF₆ / PdHCl(PCy₃)₂ avec ou sans PPh₃. Les différents résultats sont reportés dans le tableau II-14.

Tableau II-14

Influence du système catalytique sur la répartition des produits

Catalyseur	Test	Conversion saccharose (%)	Conversion butadiène (%)	Dimères du butadiène (%)	Sélectivité (%) en						N
					C ₈	C ₁₂	2C ₈	C ₁₆	C ₂₀	3C ₈	
Pd(OAc) ₂ + 3 PPh ₃	1	48	19	9	86	-	10	4	-	-	1,1
PdHCl(PCy ₃) ₂ + AgPF ₆	29	7	2	6	5	2	-	-	-	-	1
PdHCl(PCy ₃) ₂ + AgPF ₆ + 3 PPh ₃	30	25	11	< 1	65	3	8	20	4	-	1,1

Au vu de ces résultats, l'utilisation d'un palladium cationique semble très prometteuse. Nous avons donc essayé d'adapter ce nouveau système catalytique à la catalyse en milieu aqueux.

D-4-3- Télomérisation en milieu basique

Comme dans le DMF, nous avons d'abord testé le palladium cationique " PdHCl(PCy₃)₂ + AgPF₆ " en l'absence de TPPTS. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

Test 31 : autoclave de 100 ml, 80°C

PdHCl(PCy₃)₂ = 61 mg (0,09 mmol)

AgPF₆ = 22 mg (0,09 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 15 g (278 mmol)

NaOH N = 2 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

AgPF₆ / PdHCl(PCy₃)₂ = 1

Butadiène / Pd = 3240

Butadiène / Sacc = 12

La durée de réaction est de 2h30. Après analyses du brut réactionnel, on constate que le saccharose n'a pas réagi avec le butadiène. La seule perte de diène se fait par dimérisation : 17 % du butadiène est converti en OT-1,3,7 (produits majoritaires).

Nous avons ensuite ajouté au système catalytique 3 équivalents de TPPTS par équivalent de palladium (test 32). Dans ce cas, la conversion du saccharose est quasi totale ($> 95\%$). L'analyse en GC des télomères peracétylés nous permet de calculer les proportions des différents éthers contenus dans le mélange et de faire une comparaison avec les résultats obtenus pour le test 3 (test réalisé dans la soude avec $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, cf § II-B-2-2) dans le tableau II-15 :

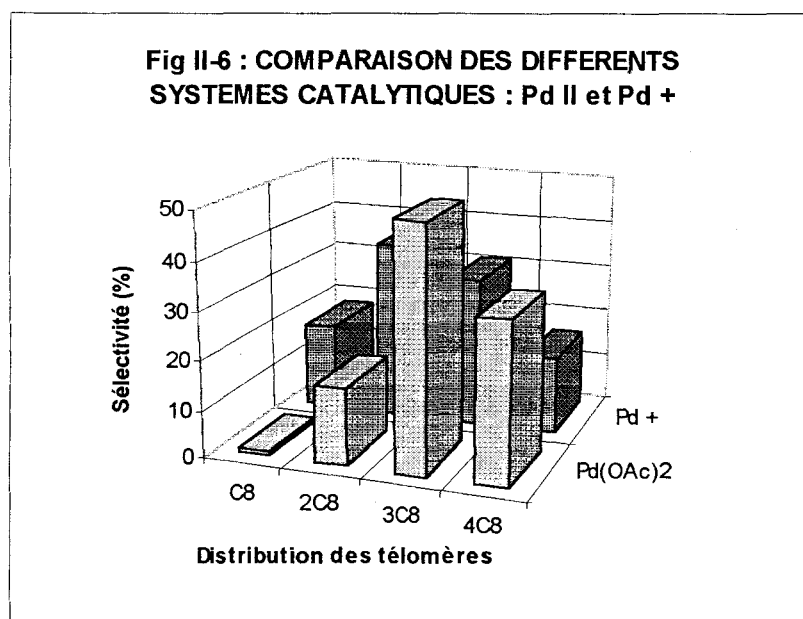
Tableau II-15
Comparaison des tests 32 et 3

Test	Type de catalyseur	Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	Dimères du butadiène (%)	Sélectivité (%) en				N
					C ₈	2C ₈	3C ₈	4C ₈	
3	Pd II	100	54	3	1	16	50	33	3,3
32	Pd +	96	46	4	18	37	31	16	2,5

Conditions opératoires : $\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 20$ mg ou $\text{PdHCl}(\text{PCy}_3)_2 = 61$ mg (0,09 mmol), TPPTS = 150 mg (0,27 mmol), Saccharose = 8 g (23,4 mmol), Butadiène = 15 g soit 25 ml (278 mmol), NaOH 1N = 2 ml, 80°C, 2 h 30 mn

Remarque: Il faut rappeler que les pourcentages des télomères calculés par GC (HT5) ne sont qu'une estimation puisque les quantités de tétraéthers annoncées laissent prévoir l'existence de pentaéthers non détectables par cette méthode dans nos conditions.

Pour des temps de réaction identiques et des conversions du saccharose comparables, on note dans le cas du test 32 (palladium cationique) un net décalage de la gamme des télomères vers des produits les moins substitués. On calcule un degré moyen de substitution de 2,5 pour le test 32 contre 3,3 pour le test 3. Les télomères majoritaires sont des di et des triéthers, alors que pour le test 3 ce sont les tri et les tétraéthers qui sont prépondérants comme le montre l'histogramme suivant :



Le système catalytique au palladium cationique semble plus performant que celui avec l'acétate de palladium : on a de meilleures sélectivités en télomères ayant un degré de substitution faible. Toutefois, en milieu basique ce système ne permet pas d'obtenir des éthers à chaînes C₁₂, C₁₆ ou C₂₀, comme c'était le cas en milieu organique (DMF). L'analyse par couplage spectrométrie de masse / chromatographie en phase gaz, nous indique que seule la famille des nC₈ (mono, di, ..) est présente. Par spectrométrie de masse de type FAB, on détecte des traces de composés ayant des chaînes C₁₆ mais plus de chaînes en C₁₂ ou C₂₀.

Il faut noter que cette étude a été réalisée avec un rapport saccharose/butadiène de 12 et en travaillant dans un autoclave de 100 ml. Dans un second temps, nous avons testé ce nouveau système catalytique dans nos conditions "optimales", c'est-à-dire : travail dans un autoclave de 50 ml avec un rapport saccharose / butadiène de 3.

D-4-4- Amélioration de la sélectivité en monoéthers

On reprend les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées au § II-D-3, soit :

Conditions opératoires : 80°C,

Pd(OAc)₂ = 20 mg ou

PdHCl(PCy₃)₂ = 61 mg (0,09 mmol) + AgPF₆ = 25 mg (0,09 mmol)

TPPTS = 150 mg (0,27 mmol)

Saccharose = 8 g (23,4 mmol)

Butadiène = 3,75 g (69 mmol)

NaOH 1N = 2 ml

cosolvant = 5 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

TPPTS / Pd = 3 Butadiène / Pd = 810 Butadiène / Saccharose = 3

Nous avons testé le palladium cationique avec différents systèmes de solvants : dans l'eau, dans la soude et dans la soude + 2-méthoxyéthanol et nous avons comparé les différents résultats avec ceux obtenus dans les mêmes conditions mais avec un palladium divalent.

H₂O

Test	Type de catalyseur	Temps (h)	Conversion saccharose (%)	Conversion butadiène (%)	Dimères butadiène (%)	Sélectivité (%) en				N
						C ₈	2C ₈	3C ₈	4C ₈	
33	Pd ^{II}	24	13	12	< 1	61	31	8	-	1,5
34	Pd ⁺	21	50	54	7	45	42	12	1	1,7

Nous avons montré que les tests réalisés dans l'eau sans ajout de soude et en présence de palladium divalent non cationique étaient de reproductibilité aléatoire, malgré une activité du système catalytique correcte (cf § II-B-2-2). Les résultats du test 33 confirment le fait que le problème de dissolution du saccharose ralentit considérablement la réaction : en 24 h, on récupère un mélange pâteux constitué à 83 % de sucre. La faible conversion du butadiène en dimères indique que la catalyse a été bloquée à un certain niveau de la réaction : le palladium non cationique s'est trouvé réduit sous forme de palladium métallique (particules noires en suspension) et est donc inefficace pour la catalyse.

Dans le cas du palladium cationique, le brut en fin de réaction est d'aspect sirupeux et de couleur kaki clair. Après 21 h de réaction, on estime par GC à 50 % la conversion du saccharose. Les monoéthers et les diéthers sont les télomères majoritaires (> 88 %).

Malgré une répartition des produits satisfaisante, monoéthers et diéthers majoritaires, ce système n'est pas suffisamment réactif : la durée de réaction pour obtenir une conversion correcte du saccharose est beaucoup trop longue (50 % en 21 h). Il nous faut donc revenir à un type de réaction plus classique à base de soude.

NaOH

Test	Type de catalyseur	Temps (h)	Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	Dimères du butadiène (%)	Sélectivité (%) en				N
						C ₈	2C ₈	3C ₈	4C ₈	
28	Pd ^{II}	1	54	66	1	42	36	18	4	1,9
36	Pd ⁺	2,5	55	54	3	57	37	6	-	1,5

Pour obtenir une conversion du saccharose comparable au test 28, il faut augmenter fortement la durée de réaction (1h à 2h30). Malgré cela, la même constatation que dans le cas de l'eau est à faire : la gamme des produits formés est plus décalée vers les éthers les moins substitués. On calcule par GC un degré moyen de substitution de 1,50 contre 1,85 pour le test 28.

Le système catalytique à base de palladium cationique semble être moins réactif que celui employant de l'acétate de palladium pour favoriser la formation des monoéthers voire des diéthers au lieu d'éthers plus substitués.

Nous nous sommes ensuite demandés si cette différence de réactivité serait également observée dans le cas où l'on rajoute un cosolvant organique (2-méthoxyéthanol) à la solution saturée de saccharose dans la soude.

NaOH / 2-méthoxyéthanol

Test	Type de catalyseur	Temps (mn)	Conversion du saccharose (%)	Conversion du butadiène (%)	Dimères du butadiène (%)	Sélectivité (%) en				N
						C ₈	2C ₈	3C ₈	4C ₈	
27	Pd ^{II}	30	71	73	< 1	56	35	8	1	1,6
37	Pd ⁺	30	68	72	2	58	34	7	1	1,5

Lorsque l'on rajoute du 2-méthoxyéthanol au mélange réactionnel, les deux systèmes catalytiques, l'acétate de palladium et le palladium cationique, ont des réactivités tout à fait comparables. Au bout de 30 minutes, on obtient des conversions du saccharose et des sélectivités en télomères identiques.



Lorsque l'on travaille avec un complexe cationique π -allylique du palladium, on note un léger décalage de la gamme des produits vers les éthers de sucre les moins substitués. L'utilisation d'un tel catalyseur ne change rien dans la mise en oeuvre d'un test catalytique car il n'est pas très sensible à l'air. Toutefois, la synthèse de ce complexe est longue et onéreuse. C'est pourquoi, pour les manipulations suivantes : nous conserverons donc l'association Pd(OAc)₂/ TPPTS.

La nature du système catalytique étant une fois pour toute définie, nous nous sommes intéressés à un autre facteur économiquement important : la quantité de catalyseur utilisée.

D-5- Effet de la concentration en catalyseur

Tout comme la réduction du rapport butadiène/saccharose, l'augmentation du rapport substrat/catalyseur est économiquement intéressante.

Pour diminuer la concentration de catalyseur dans le milieu, nous avons choisi d'augmenter les quantités des autres réactifs en maintenant constantes les masses de catalyseur et de phosphine. Dans un premier temps, nous avons tout simplement multiplié par 3 les quantités de saccharose, butadiène et solvants. Ce qui correspond à un rapport molaire Saccharose/Pd(OAc)₂ de 810 à la place de 270. Avec de telles conditions opératoires (augmentation du volume global), nous avons été obligés de travailler dans un autoclave de 100 ml.

Pour diminuer encore de moitié la concentration en palladium, c'est à dire pour travailler avec un rapport molaire Saccharose / Pd(OAc)₂ de 1620, nous avons simplement divisé par 2 les quantités de catalyseur et de TPPTS.

Ces deux nouvelles concentrations en catalyseur ont été testées avec le système de solvants soude / diglyme. Les résultats de cette étude ont été comparés avec ceux du test 26, où le rapport molaire Saccharose / Pd(OAc)₂ est de 270. L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le tableau II-16 :

Tableau II-16

Influence de la concentration en catalyseur dans le cas du système de solvants soude / diglyme

Test	Sacc / Pd	Durée de réaction	Conversion du Saccharose (%)	Conversion du Butadiène (%)	Sélectivités (%) en				N
					C ₈	2C ₈	3C ₈	4C ₈	
26	270	30 mn	83	95	44	42	13	< 1	1,7
38	810	2h	71	77	50	39	11	< 1	1,65
39	1620	2h45	75	77	56	36	8	< 1	1,55

Remarque : - pour garder une réactivité comparable au test 26 nous avons été obligés d'augmenter la durée de réaction : elle passe de 30 minutes à 2 heures pour un rapport molaire de 810 et à 2 h 45 pour un rapport de 1620.

- la conversion du butadiène en dimères et en octadiénols n'augmente pas. Elle est toujours inférieure à 1 %.

En général, une durée de réaction trop importante favorise la formation de di, tri et autres éthers de degré supérieur. Ce n'est pas le cas ici : la répartition des produits reste inchangée par rapport au test 26. Mais les sélectivités des différents produits varient : la proportion de monoéthers a augmenté au détriment de celles des autres télomères. On a plus de 50 % de monoéthers et moins de 40 % de diéthers. On note toute fois une légère baisse de la conversion du saccharose. Ce phénomène s'explique par une moins bonne agitation du mélange réactionnel due à l'importance de la quantité de saccharose introduite au départ (24 g au lieu de 8 g), ce qui entraîne une certaine baisse de l'activité du système.

Pour un rapport molaire Saccharose / Pd(OAc)₂ de 1620 (test 36), on calcule à partir des résultats obtenus par GC (HT 5) le degré moyen de substitution N qui est de 1,55 au lieu de 1,70 pour le test 26. Donc malgré un temps de réaction plus long, on arrive à former sélectivement des monoéthers et de diéthers.

En remplaçant le diglyme par le 2-méthoxyéthanol et en travaillant avec un rapport molaire Saccharose / Pd(OAc)₂ de 1620 on obtient les résultats rassemblés dans le tableau II-17 :

Tableau II-17

Influence de la concentration en catalyseur dans le cas du système
de solvants soude / 2-méthoxyéthanol

Test	Sacc / Pd	Durée de réaction	Conversion du Saccharose (%)	Conversion du Butadiène (%)	Sélectivités (%) en				N
					C ₈	2C ₈	3C ₈	4C ₈	
27	270	30 mn	72	73	58	35	7	< 1	1,55
40	1620	2 h	75	74	59	35	6	< 1	1,50

Lorsque l'on diminue la concentration en catalyseur d'un facteur 6 et que l'on multiplie la durée de réaction par 4 (test 27), on obtient des résultats comparables à ceux du test 40. L'augmentation de la durée réactionnelle est compréhensible vu la grande quantité de saccharose employée (24 g au lieu de 8 g).

Nous sommes parvenus à conserver l'efficacité de notre système tout en diminuant d'un facteur 6 la concentration en catalyseur.

E- CONCLUSION

Le composé de départ étant un sucre non protégé, on obtient un mélange de polyéthers de saccharose par télomérisation du butadiène. Le degré moyen de substitution de ces produits dépend essentiellement du rapport butadiène/saccharose, ainsi que des solvants utilisés et de la durée de la réaction. Notre objectif a été d'obtenir des produits peu substitués, c'est à dire majoritairement des mono-octadiénylethers et des dioctadiénylethers de saccharose.

En système biphasique, la butanone additionnée à la solution basique de saccharose s'avère la plus efficace. Les télomères de degré 2 et 3 sont extraits de la phase aqueuse, empêchant ainsi le greffage d'une nouvelle chaîne alkyle et donc une polysubstitution du saccharose. Néanmoins, le mélange d'éthers synthétisés par ce procédé est trop hydrophobe pour être utilisé en détergence.

Une diminution du rapport volumique entre les deux solvants (5/2) entraîne la perte du caractère biphasique du brut réactionnel. La réaction est toutefois totale et conduit majoritairement à des diéthers et des triéthers. Une diminution du volume de l'autoclave (50 ml) et du rapport butadiène/saccharose ($R=3$) permet la synthèse sélective d'un mélange de monoéthers et de diéthers de saccharose.

L'ajout d'un solvant organique polaire miscible à l'eau (diglyme ou le 2-méthoxyéthanol) permet une diminution non négligeable du degré moyen de substitution des produits de la réaction ($N = 1,50$) tout en conservant une bonne conversion en saccharose ($>70\%$).

L'objectif que nous nous étions fixé, à savoir de réaliser la synthèse sélective de mono-octadiénylethers de saccharose voire d'un mélange de mono-octadiénylethers et de dioctadiénylethers (50/50) a été atteint.

Pendant il aurait été préférable d'aboutir à des éthers de saccharose ayant une chaîne grasse de 12 carbones, structure optimale pour conférer au sucre les propriétés de détergence recherchées. La télomérisation avec plus de deux unités butadiéniques nécessite la modification de notre système catalytique. En milieu organique, l'utilisation d'un complexe cationique π -allyliques du palladium a permis la synthèse d'éthers de saccharose ayant des chaînes de 8, 12, 16 et 20 carbones. Toutefois ces résultats n'ont pas été reproductibles en milieu basique.

Les résultats de ces travaux laissent entrevoir différentes possibilités susceptibles d'améliorer notre système déjà performant. Ainsi, l'optimisation en milieu aqueux du palladium cationique, l'utilisation d'autres diènes telle que l'isoprène ou encore le travail en phase aqueuse supportée apparaissent comme étant des voies intéressantes à développer.

La seconde partie de notre travail est consacrée à l'investigation d'une nouvelle voie d'accès à des produits fonctionnalisés issus du saccharose : la synthèse d'éthers alcools formés par action du saccharose sur un 1,2-époxyalcane.

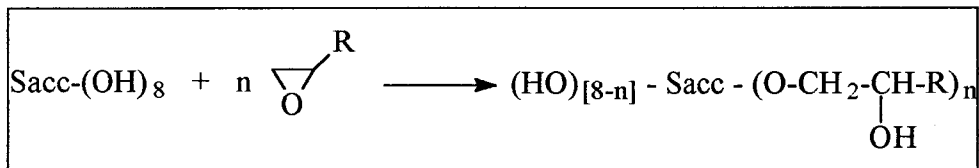
CHAPITRE III

OUVERTURE DE L'EPOXYDODECANE PAR LE SACCHAROSE

A- PRESENTATION DE LA REACTION

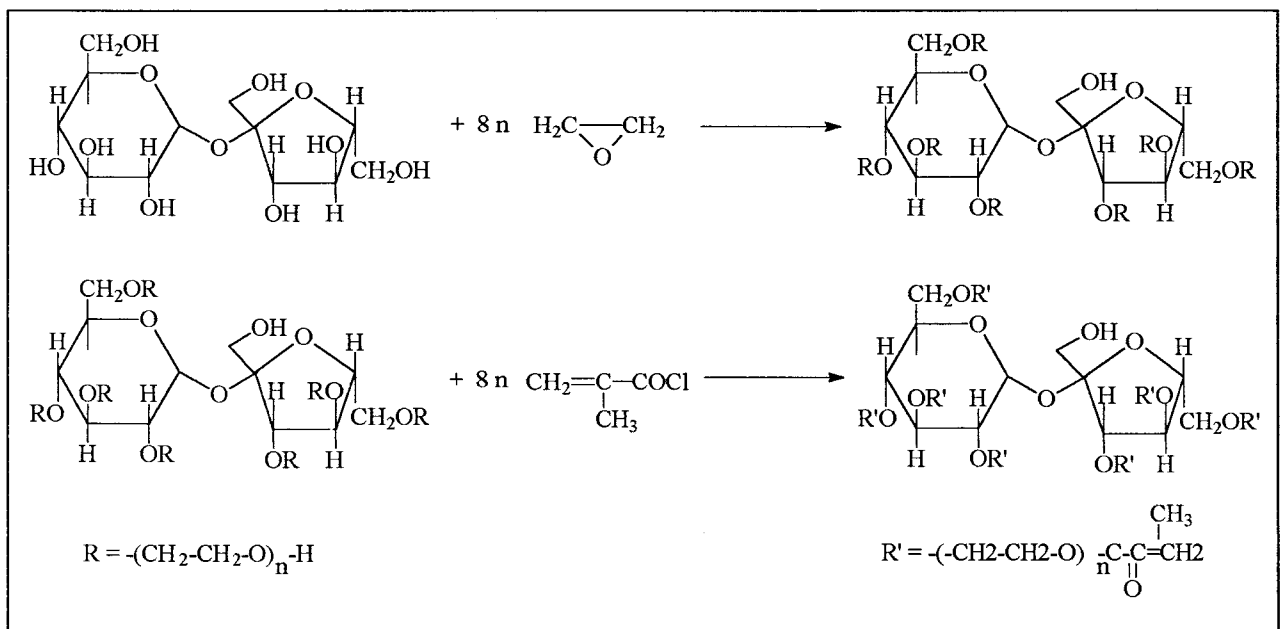
A-1- Rappel

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un type particulier de surfactants à base de sucre : les hydroxyalkyléthers de saccharose issus de la condensation d'une molécule de saccharose avec un ou plusieurs motifs époxyde.



Ces éthers sont utilisés en tant que surfactants non ioniques qui rentrent dans la composition de produits pharmacologiques et cosmétiques. Ils constituent également un bon point de départ pour la fabrication de macromolécules [46] :

Fig III-1 : Polymérisation radicalaire d'alkoxyalkyléthers de saccharose avec du chlorure de polyméthacrylate

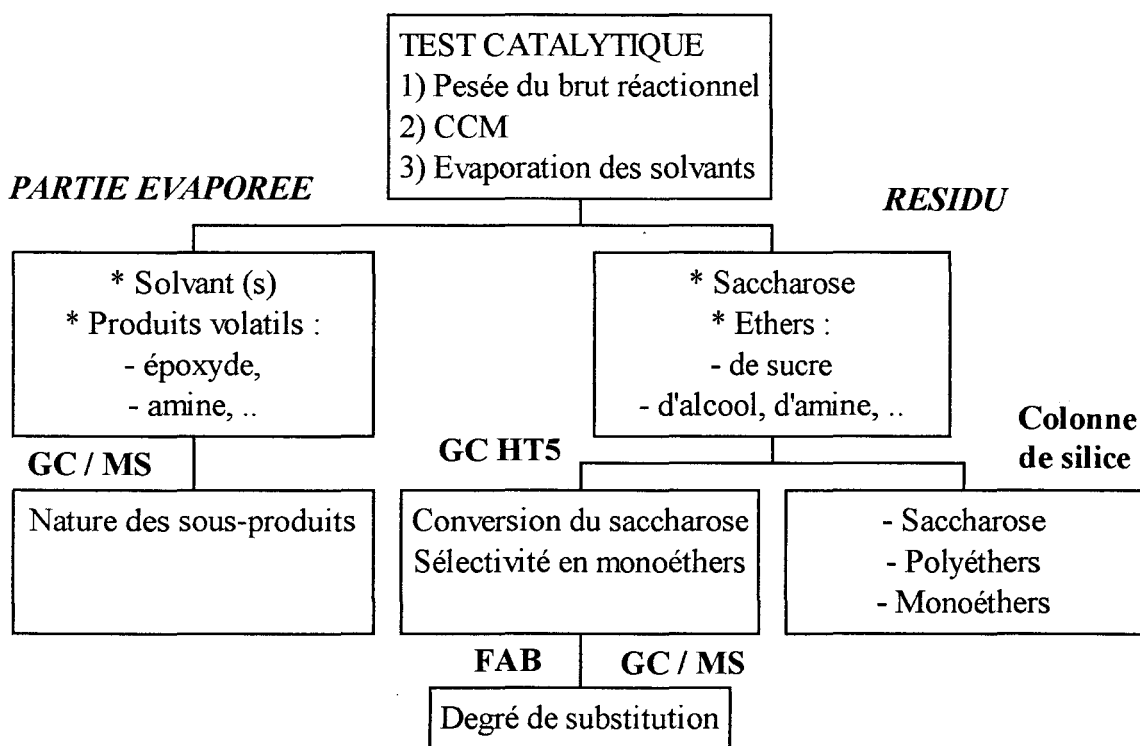


Les hydroxylalkyléthers trouvent de très larges applications en tant que détergents non ioniques. Tout comme les éthers de saccharose obtenus par télomérisation du butadiène, ces produits ont de très bonnes propriétés de surfactance et de détergence. De même, ils sont plus stables en milieu alcalin que les esters de sucres.

A-2- Analyses des tests catalytiques

La démarche suivie pour l'analyse des tests catalytiques d'ouverture d'époxyde par le saccharose est décrite par l'organigramme suivant :

Fig III-2 : Analyses du brut réactionnel
Ouverture d'époxyde par le saccharose



A l'aide de ces différentes méthodes, nous pouvons déterminer la conversion du saccharose, les sélectivités en éthers alcools et la nature des produits secondaires.

B- OUVERTURE PAR DES METAUX DE TRANSITION

B-1- Ouverture des époxydes catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

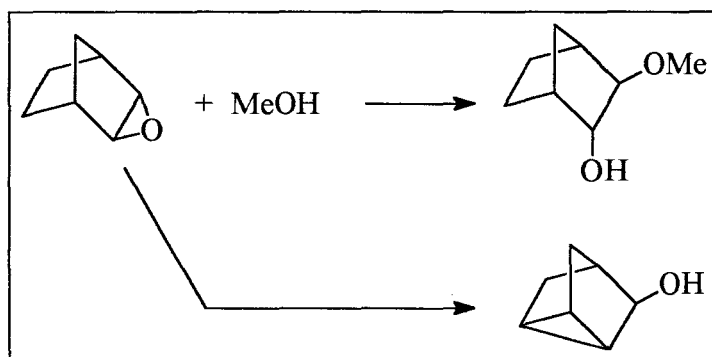
B-1-1- Bibliographie

L'ouverture des époxydes par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est connue depuis 1961. Les produits obtenus sont des aldéhydes ou des cétones (élimination), des produits de carbonylation et des produits de substitution (Cf § I-D-1).

Des expériences menées en présence de substrats tels que des alcools ou des silanes montrent que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ peut catalyser l'ouverture des époxydes par ces composés. Toutefois, les sélectivités ne sont pas très élevées : 8 % de produits de substitution du méthanol sur l'époxypropane [113].

Des études plus récentes effectuées par F. Mathé dans notre laboratoire ont permis de montrer que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ était capable d'activer l'attaque du méthanol sur l'époxybornane avec une sélectivité de 60 %. En l'absence de méthanol, l'époxybornane s'isomérisé en nortricyclanol (rendement = 60 %).

Fig III-2 : Ouverture de l'époxybornane



Remarque : Une forte pression en CO (120 bar) permet d'améliorer quelque peu la sélectivité.

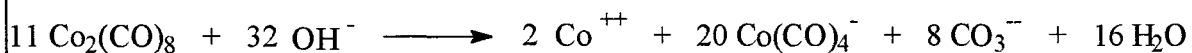
Si l'époxynorbornane est remplacé par l'époxycyclohexane [114], les résultats sont encore meilleurs : on obtient 90 % de sélectivité en méthoxy-2-cyclohexanol pour une conversion en époxyde de 90 %. Toutefois, l'emploi d'un alcool plus encombré (2-propanol) diminue la sélectivité de moitié (31 %).

En fait, l'espèce catalytique responsable de l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est une base : le composé anion cobalt tétracarbonyle réduit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, provenant de la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:



B-1-2- Ouverture par le saccharose

L'idée de départ consiste à former in situ du cobaltate tétracarbonyl $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et de soude :



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est un produit sensible à l'air, mais non à l'eau et peut donc être utilisé en milieu aqueux sous atmosphère inerte.

Le mode opératoire utilisé est le suivant : le saccharose est dissous dans de la soude 1N, fraîchement préparée, de manière à obtenir une solution saturée à 90°C. Le $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est pesé à l'abri de l'air, puis est dissous dans du THF fraîchement distillé. On obtient une solution marron foncé. Cette solution est ensuite transférée sur le sirop de saccharose chauffé à 90°C. Deux phases distinctes sont obtenues. La phase supérieure, composée du THF, s'éclaircit au contact de la phase inférieure qui se colore progressivement de mauve. L'époxyde est ensuite ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel.

Deux époxydes ont été testés avec cette méthode : l'époxybutane (époxyde soluble dans l'eau) et l'époxydodécane.

α -L'époxybutane

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

Test 41 :

$\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 61 \text{ mg (0,18 mmol)}$

Epoxybutane = 2,5 ml (30 mmol)

Saccharose = 4,9 g (15 mmol)

THF = 2 ml

NaOH N = 1,3 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

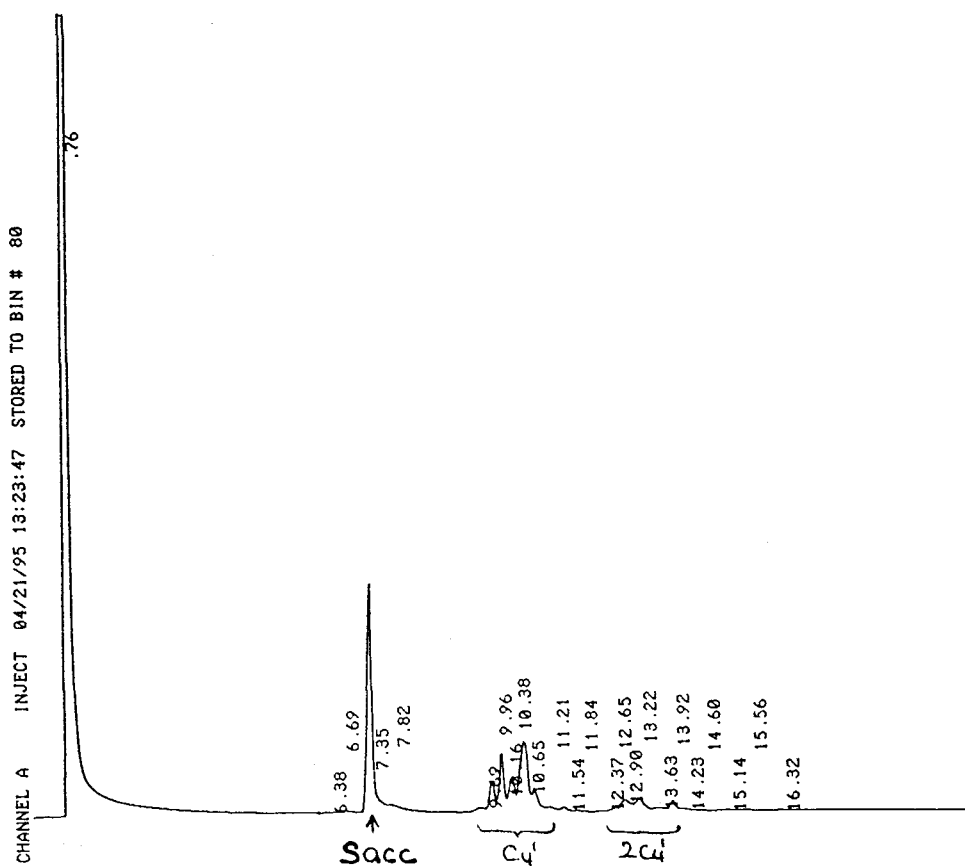
époxyde / $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 160$

époxyde / saccharose = 2

Le mélange réactionnel est agité à 90°C , pendant 24 h. En fin de réaction, on obtient deux phases. La phase inférieure est un liquide visqueux de couleur bordeaux et la phase supérieure est un liquide jaune clair. L'analyse par GC de la phase inférieure indique que 50% du saccharose sont convertis en monoéthers C'_4 et diéthers C'_4 (50/50).

Chromatogramme III-1 : Phase supérieure test 41

(Programmation : 220°C à 370°C , $5^\circ\text{C}/\text{mn}$)



β -L'époxydodécane

Un premier essai a été réalisé dans un tube de Schlenck muni d'un bouchon rotaflow, avec les conditions suivantes :

Test 43 :

$\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 226 \text{ mg (0,7 mmol)}$

Epoxydodécane = 6,5 ml (30 mmol)

Saccharose = 4,9 g (15 mmol)

THF = 2 ml

NaOH N = 1,3 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 43$

époxyde / saccharose = 2

Après 24 h de réaction, le test s'avère infructueux : aucune conversion de saccharose en éthers n'est observée.

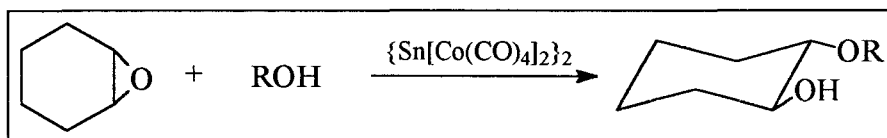
Un nouveau problème apparaît : le mélange réactionnel est trop visqueux pour être agité correctement par un système d'agitation magnétique. Un nouvel essai (test 44) est réalisé dans un autoclave en acier de 100 ml muni d'une agitation mécanique. Les quantités de réactifs utilisées sont multipliées par 3 par rapport au test 43 et la température de réaction est montée à 95°C.

Aucune amélioration n'est observée : aucune trace de produits d'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose n'est détectée. La réaction semble inhibée par la présence de réactifs trop encombrés.

B-2- Utilisation du cluster $\{\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}_2$

Des expériences menées au sein du laboratoire [115, 116] ont montré que le cluster $\{\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}_2$ permet d'activer l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane à température ambiante. On obtient une sélectivité de 100 % en β -alcoyalcools (Fig III-3) :

Fig III-3 : Attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane



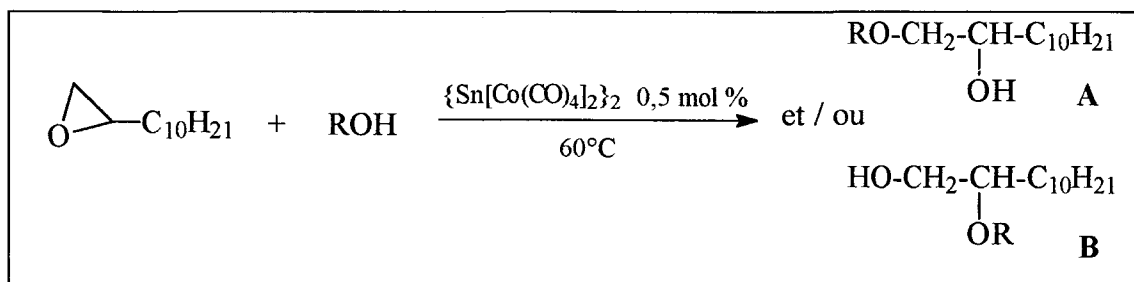
L'entité active est un complexe divalent à base d'étain, $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, obtenu soit par élimination réductrice de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sur le complexe $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, soit de manière plus efficace par coupure du dimère $\{\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}_2$.

Ce catalyseur est le seul en son genre capable d'activer l'attaque d'alcools secondaires ou tertiaires sur des époxydes à température ambiante.

B-2-1- Ouverture de l'époxydodécane par des alcools

Nous avons essayé de transposer la réaction réalisée avec l'époxycyclohexane à l'époxydodécane. Nous travaillons avec un excès d'alcool afin d'éviter la formation de produits secondaires issus de la condensation des hydroxyalkyléthers formés avec l'époxyde restant n'ayant pas réagi.

Fig III-4 : Ouverture de l'époxydodécane par les alcools



La durée de réaction varie entre 10 mn et 1 h selon l'alcool utilisé. En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur colonne de silice pour éliminer le catalyseur, puis analysé par GC Cp Cil 5. La réaction est totale : tout l'époxydodécane a été consommé.

La réaction n'est pas régiospécifique. On obtient les deux produits d'ouverture (A et B). Les résultats obtenus avec différents alcools sont rassemblés dans le tableau III-1 :

Tableau III-1
Ouverture de l'époxydodécane par différents alcools

Test	Nature de l'alcool	Conversion de l'époxydodécane (%)	Sélectivité en produits A / B (mol %)
45	tBuOH	100	58 / 42
46	iPrOH	100	60 / 40
47	EtOH	80	55 / 45
48	MeOH	-	-

Conditions : $\{\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}_2 = 115 \text{ mg (0,1 mmol)}$, époxydodécane = 4,6 g (25 mmol),

ROH = 10 ml; Epoxyde / Sn = 200, ROH / époxyde = 3

La réaction est totale avec le méthyl-2-propan-2-ol et le propan-2-ol : au bout de 10 minutes, tout l'époxydodécane est consommé. La solution reste verte, bien après la fin de la réaction.

En ce qui concerne le test réalisé avec l'éthanol, la conversion en époxyde au bout de 10 minutes n'est que de 80 %. Au-delà de ce temps, le catalyseur se dégrade. La couleur de la solution passe du vert au rouge sang. Après 10 mn, la conversion de l'époxyde n'augmente que très légèrement : on forme des produits secondaires issus de la condensation du 2-éthoxydodécanol et du 1-éthoxydodécane-2-ol avec l'époxydodécane n'ayant pas réagi.

Dans le cas du méthanol, aucune trace de produit d'ouverture n'est observée. La solution passe du vert foncé instantanément au rouge orangé.

B-2-2- Ouverture avec le saccharose

Lors de l'ouverture de l'époxydodécane par les alcools, le problème du solvant de la réaction ne se posait pas puisque l'alcool utilisé servait à la fois de substrat et de solvant.

Dans le cas du saccharose, le choix d'un solvant de réaction adéquat s'impose. Ce solvant doit répondre aux critères suivants :

- solubiliser le saccharose (totalement ou partiellement),
- être miscible à l'époxydodécane,
- solubiliser et ne pas détruire le cluster,
- ne pas réagir avec l'époxydodécane.

D'après les travaux réalisés dans le laboratoire, les solvants les mieux adaptés à l'emploi de ce catalyseur sont des solvants peu polaires aprotiques (toluène, acétone, THF).

Les solvants de réaction classiques du saccharose (DMF, DMSO, H₂O,...) ne stabilisent pas le cluster (tests 49 à 55). Dans le DMF, par exemple, le cluster se dégrade : la solution passe du vert au noir. De plus, le catalyseur n'est pas soluble dans l'eau.

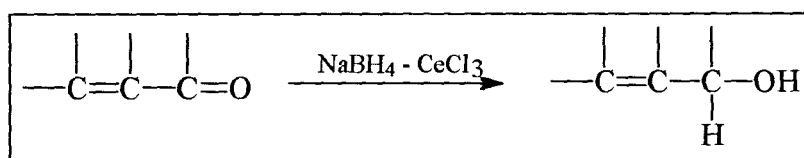
Tous les essais réalisés avec le saccharose et différents solvants se sont avérés infructueux. Aucun solvant classique du saccharose n'est à même de stabiliser le catalyseur : le cluster se dégrade en cours de réaction ou est insoluble dans le milieu réactionnel. Ainsi, les résultats positifs entrevus avec les alcools ne sont pas transposables au saccharose. Nous avons préféré abandonner cette voie sans issue pour nous consacrer à l'étude d'un autre type de catalyseurs acides : les sels de lanthanides.

B-3- Les sels de lanthanides

B-3-1- Présentation

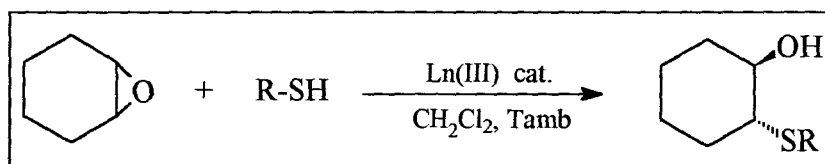
Les complexes de lanthanides ont été utilisés comme acides de Lewis pour catalyser certaines transformations organiques [117], telles que : les réactions de Diels-Alder [118] ou de Friedel et Crafts [119]. En particulier, les chlorures de lanthanides (III) anhydres sont connus pour être des acides très forts, se situant entre le Mg(II) et le Ti(IV). Ils ont une très grande affinité pour les bases fortes. Leur oxophilie est fréquemment utilisée dans la transformation de groupes fonctionnels, par exemple la réduction de cétones par $\text{NaBH}_4\text{-CeCl}_3$ (fig III-5).

Fig III-5 : Réduction sélective en 1,2 d' α -étones

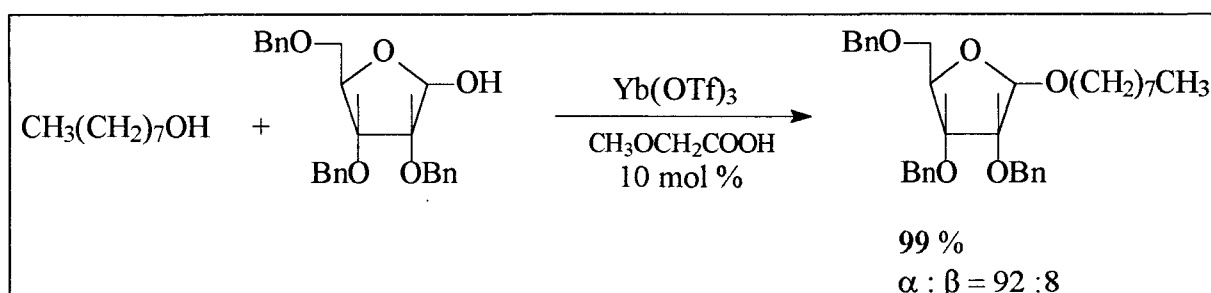


Kagan [120] a montré que ces réactifs étaient également des catalyseurs efficaces et peu onéreux pour la réaction d'ouverture des époxydes et cela sous des conditions très douces (fig III-6).

Fig III-6 : Ouverture d'époxydes par des thiols catalysée par des chlorures de lanthanides

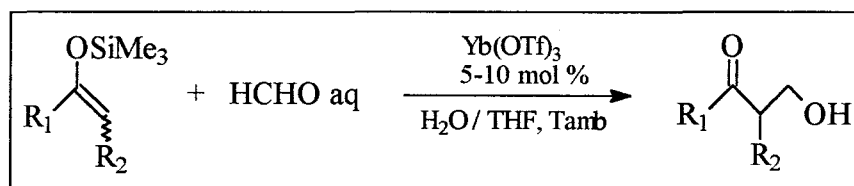


Plus récemment, des trifluorométhanesulfonates de lanthanides, ou triflates de lanthanides ($\text{Ln}(\text{OTf})_3$), ont été utilisés en catalyse. Alors que la plupart des acides de Lewis se désactivent ou se décomposent au contact de l'eau, ces triflates sont stables même en milieu aqueux sans rien perdre de leur efficacité. Nombre de réactions peuvent ainsi être catalysées par ces réactifs qui amènent à des procédés très sélectifs : réaction de Diels-Alder et de Michael [121], réaction d'aldolisation [122], acylation de Friedel et Crafts [123], réaction de glycosylation [124] (fig III-7).

Fig III-7 : Réaction de glycosylation catalysée par $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 

Kobayashi [122] a utilisé le triflate d'ytterbium en milieu aqueux pour catalyser la réaction d'hydroxyméthylation d'éthers énol silylés par du formaldéhyde. Il travaille avec un mélange de solvants eau / THF (1/4). Après 24 h de réaction, le rendement en produit final est de 94 % (fig III-8).

Fig III-8 : Réaction d'hydroxyméthylation



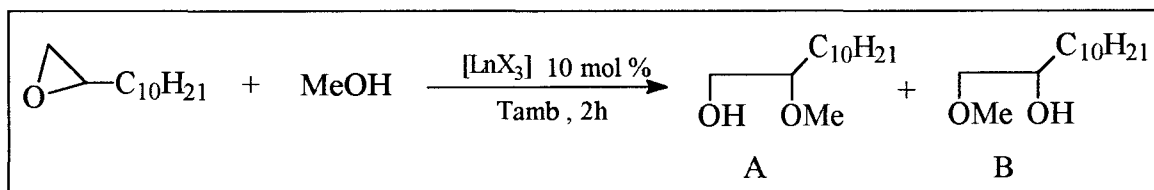
L'auteur souligne le fait que son catalyseur ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$) est capable d'ouvrir des époxydes, mais il ne précise ni les conditions opératoires, ni la nature du substrat.

Au vu de ces résultats, nous avons testé deux sels d'ytterbium : le chlorure et le triflate d'ytterbium. Nous avons choisi ce lanthanide car, d'après la bibliographie, il donne les acides de Lewis les plus efficaces. Pour commencer nos investigations, nous avons essayé d'ouvrir l'époxydodécane par le méthanol en présence de l'un de ces catalyseurs.

B-3-2- Ouverture de l'époxydodécane par le méthanol

Dans un premier temps nous avons testé nos deux catalyseurs sur la réaction d'ouverture de l'époxydodécane par un alcool : le méthanol. On obtient deux isomères (A et/ou B) selon que l'attaque se fait sur l'un ou l'autre des deux carbones de la fonction époxyde (fig III-9).

Fig III-9 : Ouverture de l'époxydodécane par le méthanol



Les essais catalytiques sont réalisés à température ambiante, sous pression d'azote. Le méthanol, en excès, sert à la fois de solvant et de substrat. Les conditions opératoires sont les suivantes :

$\text{LnX}_3 = 0.8 \text{ mmol}$ soit $\text{YbCl}_3 = 224 \text{ mg}$ ou $\text{Yb}(\text{OTf})_3 = 496 \text{ mg}$

Epoxydodécane = 8 mmol soit 1.75 ml

$\text{MeOH} = 80 \text{ mmol} = 2 \text{ ml}$

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / $\text{LnX}_3 = 20$ $\text{MeOH} / \text{époxyde} = 10$

Après 2h30 de réaction, les bruts réactionnels sont analysés par GC CpCil 5 sans purification préalable. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III-2 :

Tableau III-2

Ouverture de l'époxydodécane par le méthanol

Test	LnX_3	Conversion de l'époxydodécane (%)	Sélectivité	
			A + B (%)	A / B mol %
56	YbCl_3	87	100	0/100
57	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	99	90	60/40

L'identification des produits a été réalisée par analyse du brut réactionnel en couplage GC/MS. Dans le cas de $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, la sélectivité en produits A et B n'est que de 90 %. On détecte la présence de produits secondaires (4 isomères) provenant de l'attaque de l'époxydodécane sur les produits d'ouverture de la première substitution.

$\text{Yb}(\text{OTf})_3$ est plus réactif que YbCl_3 (après 1h, la réaction est quasi totale), mais est moins sélectif car les deux isomères d'ouverture sont obtenus.

Cependant, l'utilisation de $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ offre l'avantage de pouvoir réaliser cette catalyse en milieu aqueux, milieu qui est le plus approprié en ce qui concerne la catalyse de l'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose.

B-3-3- Activation de l'attaque du saccharose sur l'époxydodécane

Contrairement à la plupart des catalyseurs classiques qui nécessitent l'emploi de solvants aprotiques, les triflates de lanthanides peuvent être utilisés en milieu contenant de l'eau [122] (ex : THF / H_2O). Ces nouveaux catalyseurs permettent d'envisager une catalyse d'ouverture d'époxydes dans un milieu plus propice à l'utilisation de sucres en tant que nucléophiles.

Nous travaillons avec des solutions saturées de saccharose (80 % en masse à 80°C) pour donner au milieu réactionnel un caractère plus organique et ainsi améliorer le contact entre le saccharose et l'époxydodécane.

Les tests catalytiques sont réalisés dans des tubes de Schlenck de 50 ml à une température de 80°C, dans les conditions opératoires suivantes :

Test 58 :

$\text{Yb}(\text{OTf})_3 = 496 \text{ mg (0,4 mmol)}$

Epoxydodécane = 1,50 g (8 mmol)

Saccharose = 0,34 g (1 mmol)

$\text{H}_2\text{O} = 0,2 \text{ ml}$

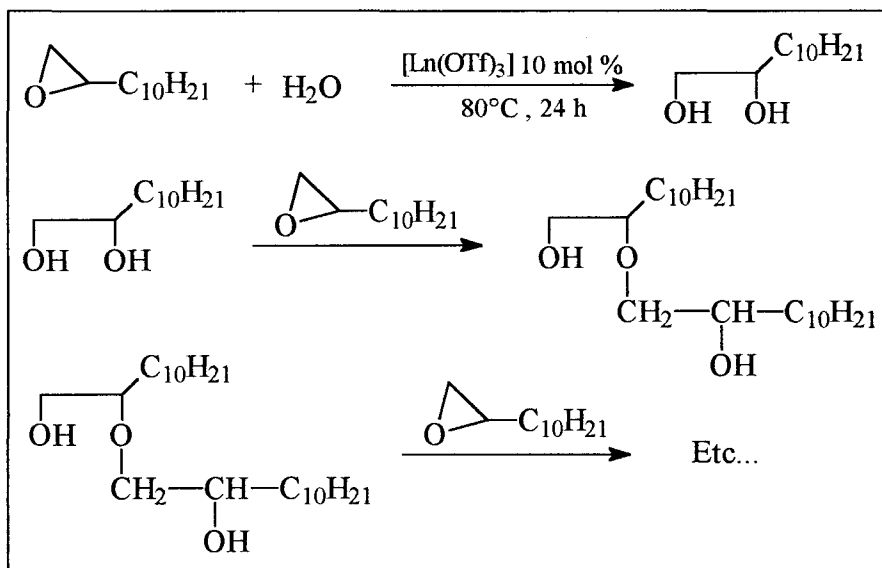
ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / $\text{Ln}(\text{OTf})_3 = 20$

époxyde / saccharose = 8

Après 24 heures de réaction, on obtient un mélange réactionnel visqueux de couleur blanchâtre. L'analyse par GC HT5 du brut acétylé indique que très peu de saccharose a réagi directement avec l'époxydodécane (< 5 %). La quasi totalité du saccharose a été hydrolysée en glucose et fructose à cause de l'acidité du catalyseur. On note également la présence de produits d'ouverture de l'époxydodécane par les monosaccharides, ainsi que par l'eau.

Fig III-10 : Attaque de l'époxydodécane par l'eau



Malgré l'incompatibilité du système époxydodécane / eau (on obtient deux phases bien distinctes), la réaction d'attaque de l'eau et des monosaccharides (glucose, fructose) sur l'époxyde est prépondérante par rapport à celle avec le saccharose. Le travail en milieu anhydre semble de rigueur. L'emploi de l'eau comme solvant semble exclut en ce qui concerne l'utilisation des triflates de lanthanides.

Ces mêmes résultats sont observés lorsque l'on travaille dans du DMF anhydre dans les mêmes conditions opératoires (test 59). On observe la formation de sous produits issus de l'attaque de l'époxyde par les monosaccharides, ainsi que par l'eau résiduelle dans le milieu (solvant pas totalement anhydre, sucre hydraté) sur l'époxyde; ces produits sont très largement majoritaires par rapport aux hydroxyalkyléthers de saccharose.

Deux nouveaux problèmes se posent : la réactivité de l'époxydodécane avec l'eau et l'hydrolyse acide de saccharose en présence de Yb(OTf)₃. C'est un acide de Lewis beaucoup trop fort pour le saccharose. Donc, Yb(OTf)₃ ne convient pas à notre réaction.

B-3-4- Conclusion

L'emploi de catalyseurs acides ne semble pas être adapté à notre type de réaction. Nous nous heurtons toujours aux mêmes difficultés : le saccharose est trop sensible aux hydrolyses acides et l'époxydodécane est trop facilement ouvert par l'eau ou des sous produits dans des conditions acides.

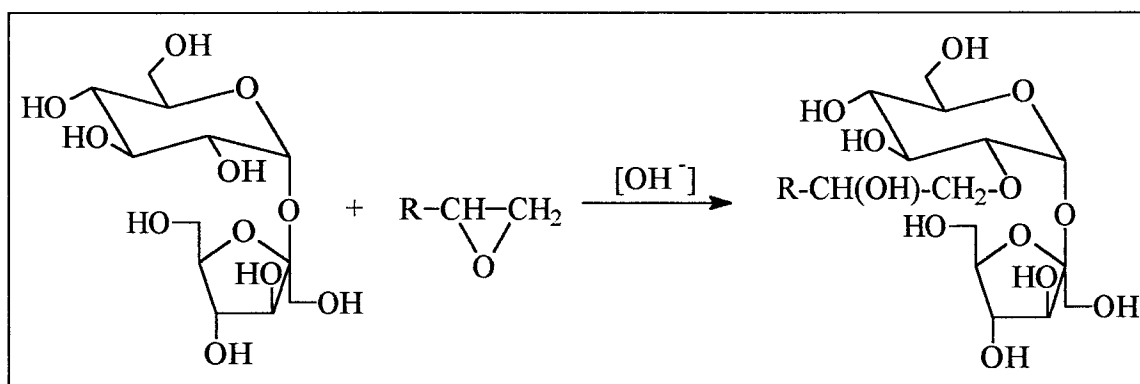
Ceci nous amène à considérer un dernier type de catalyse : la catalyse basique, d'autant que comme nous l'avons vu lors de la réaction de télomérisation du butadiène, le saccharose reste stable même en solution très basique (Cf chapitre II).

C- OUVERTURE PAR VOIE BASIQUE

C-1- Utilisation d'alcoolates

Reinefeld et coll. [42] ont réalisé l'éthérisation du saccharose par différents époxydes en utilisant des bases fortes, en quantités stoechiométriques, dans le DMSO à 98°C.

Fig III-11 : Ouverture des époxydes par voie basique



Nous avons repris ces travaux, afin de synthétiser des éthers α -hydroxybutyliques (C'_4) et dodécyliques (C'_{12}). Ces essais serviront de tests de référence pour l'obtention de chromatogrammes types.

L'attaque du saccharose sur l'époxybutane est réalisée dans une solution aqueuse de soude à 1 % sous les conditions opératoires suivantes :

Test 60 :

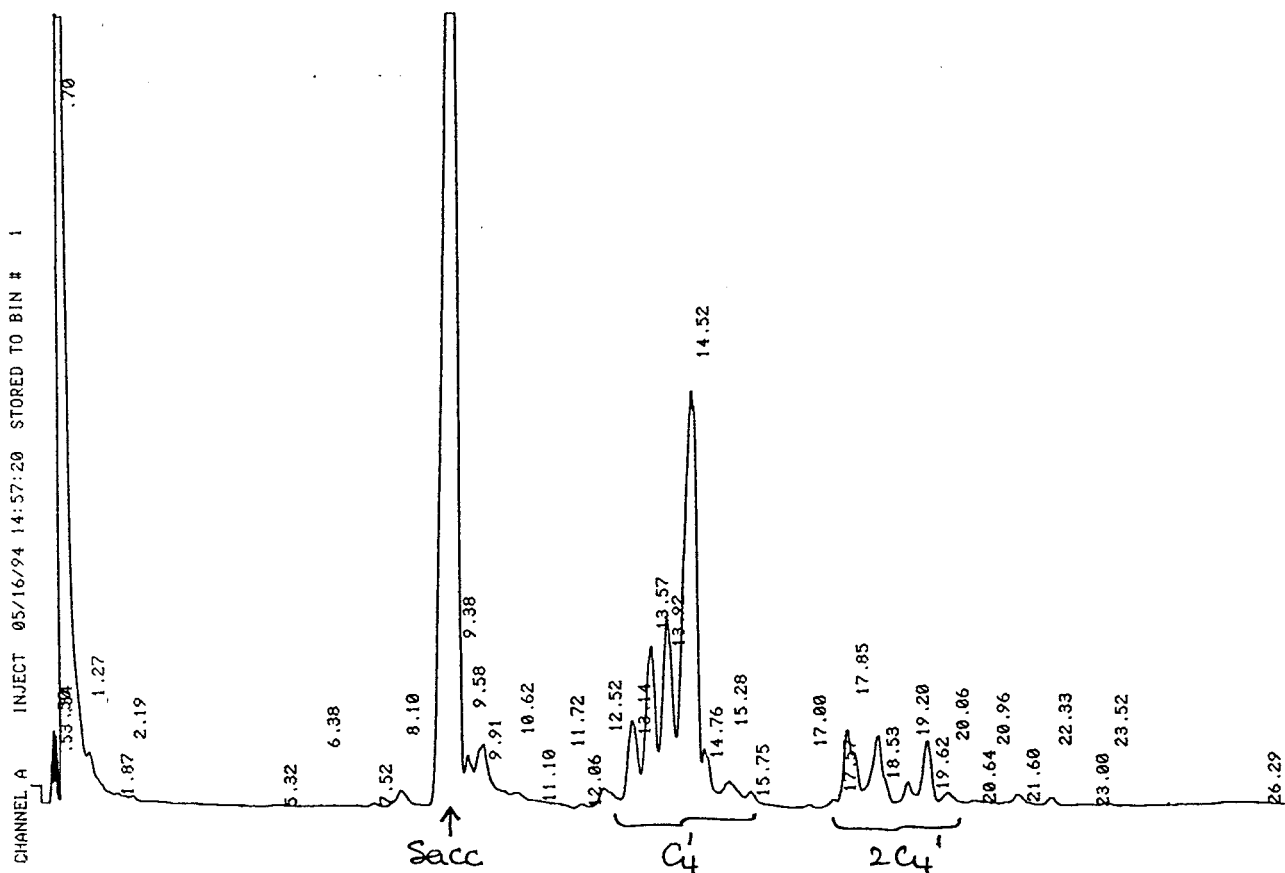
NaOH 1N à 1 % = 15 ml

Epoxybutane = 0,9 ml (10 mmol)

Saccharose = 3,42 g (10 mmol)

Le test 60 est effectué à température ambiante. Après 24 h de réaction, 44 % du saccharose ont réagi pour donner 82 % de monoéthers et 18 % de diéthers.

Chromatogramme III-2 : Test 60
(programmation : 220°C à 350°C, 5°C/mn)



L'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose nécessite des conditions opératoires plus sévères :

Test 61 :

MeONa = 200 mg (5 mmol)

Epoxydodécane = 0,92 g (5 mmol)

Saccharose = 1,7 g (5 mmol)

DMSO = 10 ml

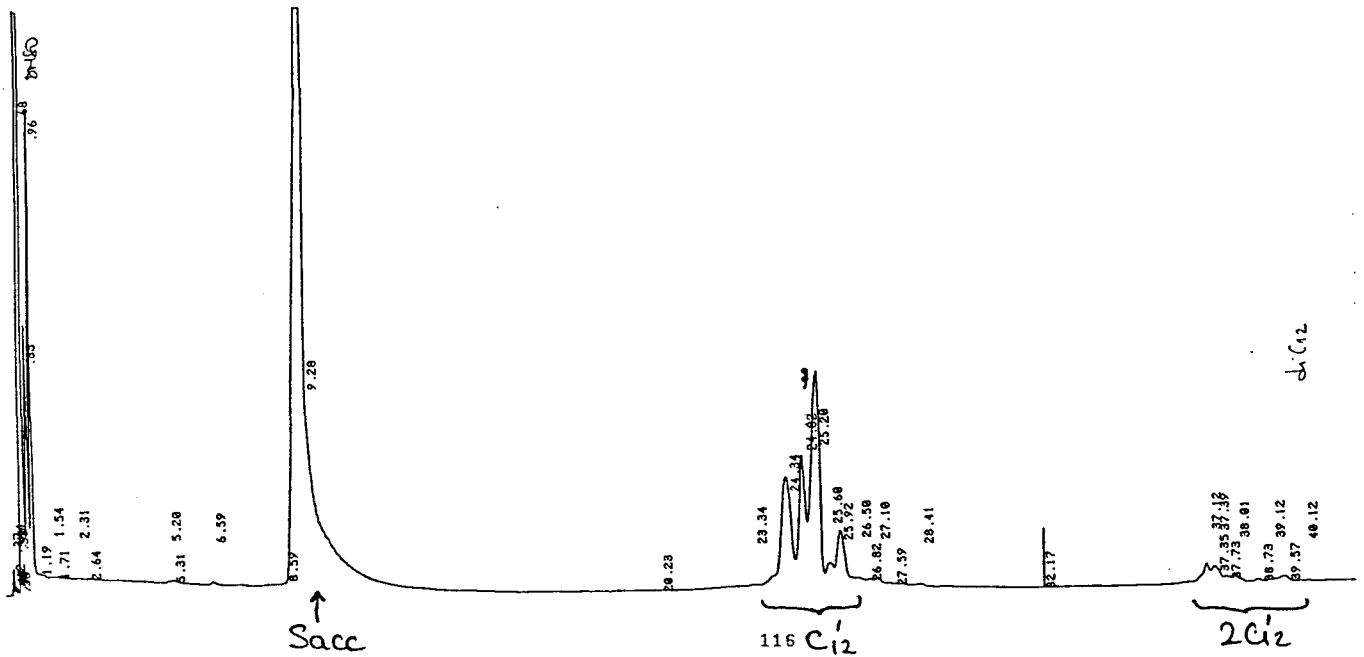
ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / MeONa = 1

saccharose / époxyde = 1

Le mélange réactionnel est chauffé à 98°C. Après 2 h, 25% du saccharose sont convertis avec une sélectivité en monoéthers C₁₂ de 93%. Les produits d'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose sont les seuls produits de la réaction observés.

Chromatogramme III-3 : Test 61
 (programmation : 220°C à 350°C, 5°C/min)



Par cette méthode de synthèse (base utilisée en quantité stoechiométrique), on obtient des conversions en saccharose faibles (< 30% pour l'époxydodécane) et cela malgré des conditions opératoires déjà sévères (98°C).

Les essais qui suivent vont tenter d'améliorer ces résultats par l'utilisation d'une amine en quantité catalytique.

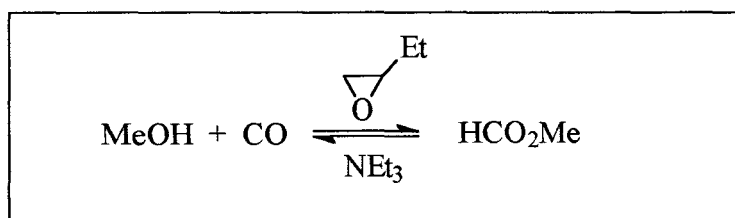
C-2- Utilisation des amines

C-2- 1-Introduction

E. Gérard [125], au cours de ses travaux au sein du laboratoire, a mis en évidence un nouveau système catalytique de synthèse du formiate de méthyle en présence de CO_2 . Ce nouveau système catalytique est original : il se compose d'une base et d'un époxyde. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la triéthylamine (NEt_3) et l'époxybutane.

Fig III-12 :

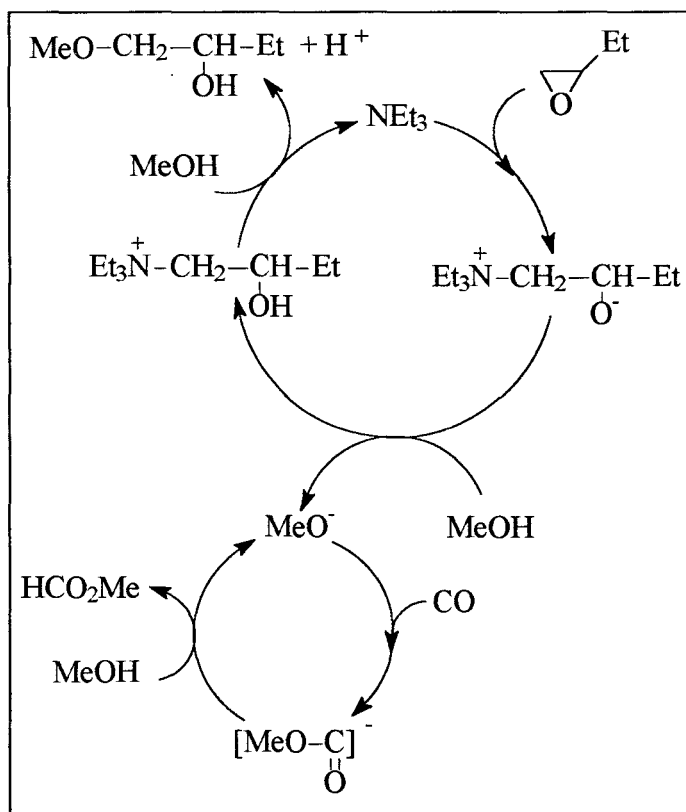
Synthèse du formiate de méthyle par carbonylation
du méthanol en présence de CO_2



Lors des analyses des produits de la réaction, la présence de produits d'ouverture de l'époxyde par le méthanol a été observée. Toutefois, la nature de l'espèce active n'a pas pu être déterminée expérimentalement. E. Gérard propose un mécanisme catalytique où l'espèce active serait un composé amphiphile (zwitterion) issu de la condensation de l'amine sur l'époxyde (fig III-13).

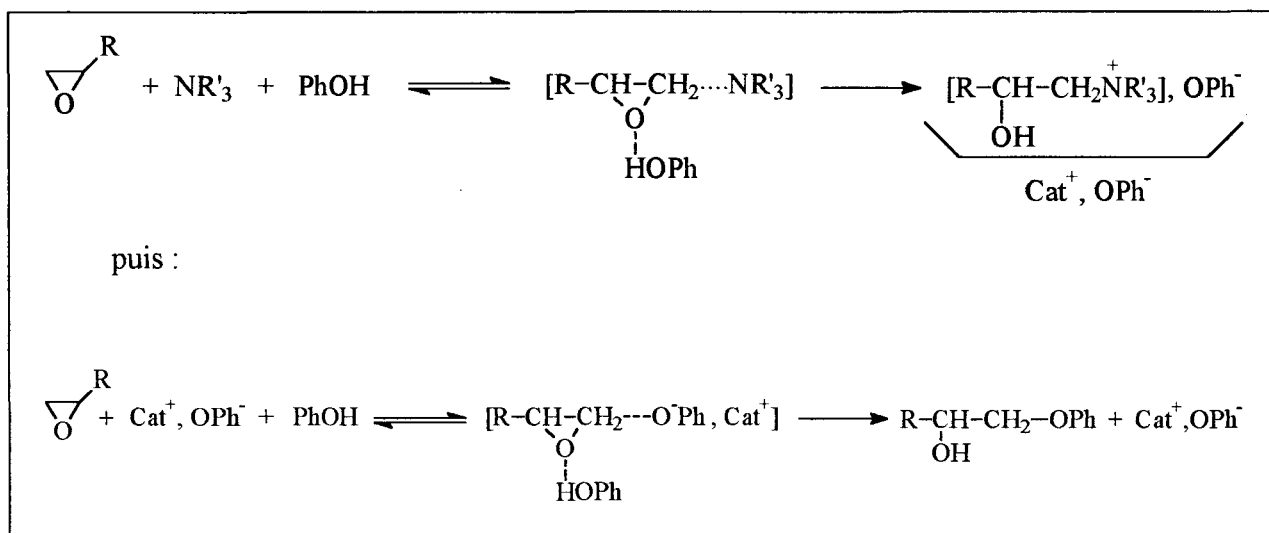
Fig III-13 :

Proposition de cycle catalytique de la synthèse
du formiate de méthyle en présence de CO_2

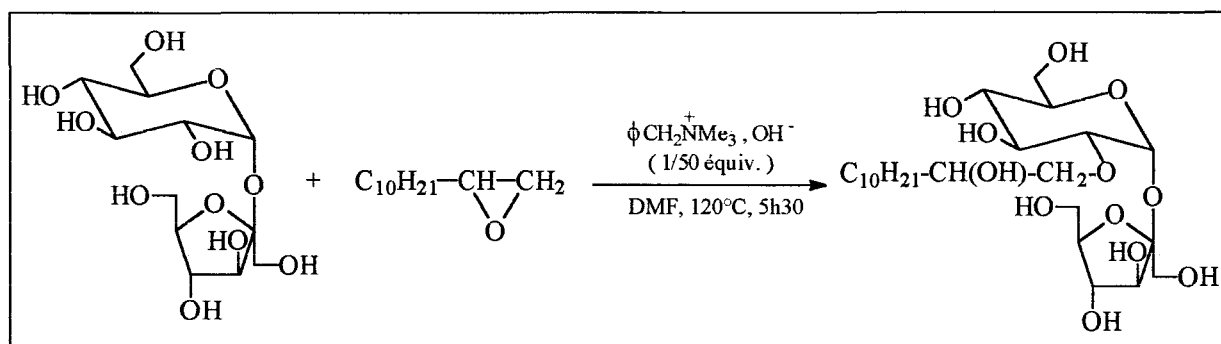


De telles espèces ont déjà été proposées comme intermédiaires catalytiques dans la synthèse de produits organiques telle que la cyclotrimérisation d'isocyanates [126,127] ou la dégradation de polyuréthanes [127,128].

Plus spécifiquement en relation avec notre travail, une publication russe [129] étudie l'ouverture d'un époxyde par un phénol en présence d'une amine tertiaire. L'auteur propose le mécanisme détaillé sur la page suivante.

Fig III-14 : Ouverture d'époxyde catalysée par des amines tertiaires

En 1992, J. P. Salvi [105] réalise la synthèse d'éthers α -hydroxydodécyliques de saccharose en faisant réagir du saccharose sur de l'époxydodécane en présence d'hydroxyde de triméthylbenzylammonium (1/50 équivalent). La réaction se déroule dans le DMF à une température de 120°C.

Fig III-15 : Synthèse d'éthers α -hydroxydodécyliques

Au bout de 5h30, 20 % du saccharose sont convertis. L'étude par RMN ^{13}C et ^1H montre que seuls des monoéthers de saccharose sont obtenus, et que l'ouverture de l'époxydodécane s'est faite, comme cela est attendu en milieu basique, sur le carbone le moins encombré. Un sous-produit est également observé : le dodécane-1,2-diol résultant de l'ouverture du 1,2-époxydodécane avec l'eau contenue dans le solvant.

De bonnes sélectivités en hydroxyalkyléthers sont obtenues lorsque l'hydroxyde de triméthylbenzylammonium est employé comme catalyseur d'ouverture de l'époxyoctane et de l'époxydodécane. Les conversions du saccharose restent toutefois faibles (20 %).

Les amines sont donc capables d'activer l'attaque de divers nucléophiles (alcools, sucres,...) sur des époxydes. De plus, elles offrent l'avantage d'avoir un faible coût, surtout si on les compare à n'importe quel complexe de métal noble.

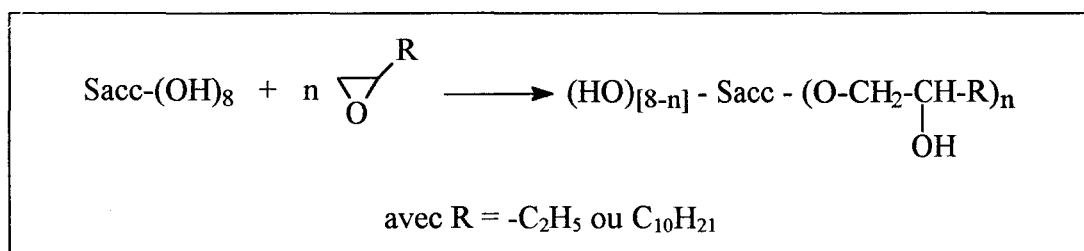
L'étude qui va suivre va consister à tenter d'optimiser la sélectivité en éthers de saccharose en faisant varier divers paramètres de la réaction.

C-2-2- Catalyse sans solvant

Rares sont les solvants susceptibles de solubiliser le sucre, l'époxyde à chaîne grasse et le catalyseur basique sans réagir avec l'époxyde ou entrer en compétition avec le sucre (alcool). Eliminer le solvant est économiquement intéressant, car cela évite la pollution des produits de la réaction et la mise en place d'un système de recyclage du solvant.

Ce type de catalyse a déjà été mis en pratique par Anderson [103] (Cf § I-D-4-1). L'auteur fait réagir le saccharose avec différents époxydes à chaînes courtes (oxyde d'éthylène, de propylène, de styrène,...) en présence de triméthylamine. L'amine permet de réaliser la catalyse à des températures de réaction très inférieures (80-100°C) à la température de dégradation du sucre ($t \leq 120^\circ\text{C}$).

Nous avons essayé de faire réagir le saccharose avec différents époxydes (l'époxybutane et l'époxydodécane) en présence de triméthylamine.



Nous avons travaillé à 120°C (toute température supérieure à 120°C entraîne un brunissement du milieu réactionnel dû à l'apparition de produits de dégradation thermique du sucre). La réaction se fait dans un autoclave en acier de 100 ml, équipé d'une agitation mécanique. Le chauffage est assuré par un four électrique thermostaté par un régulateur de température permettant de travailler à des températures supérieures à 100°C. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

$\text{NMe}_3 = 200 \mu\text{l}$ (3 mmol)

Epoxydodécane = 44 ml ou époxybutane = 18 ml (210 mmol)

Saccharose = 13,7 g (40 mmol)

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :


époxyde / $\text{NMe}_3 = 70$

saccharose / époxyde = 5,25

Les résultats obtenus pour les deux époxydes sont rassemblés dans le tableau III-4 :

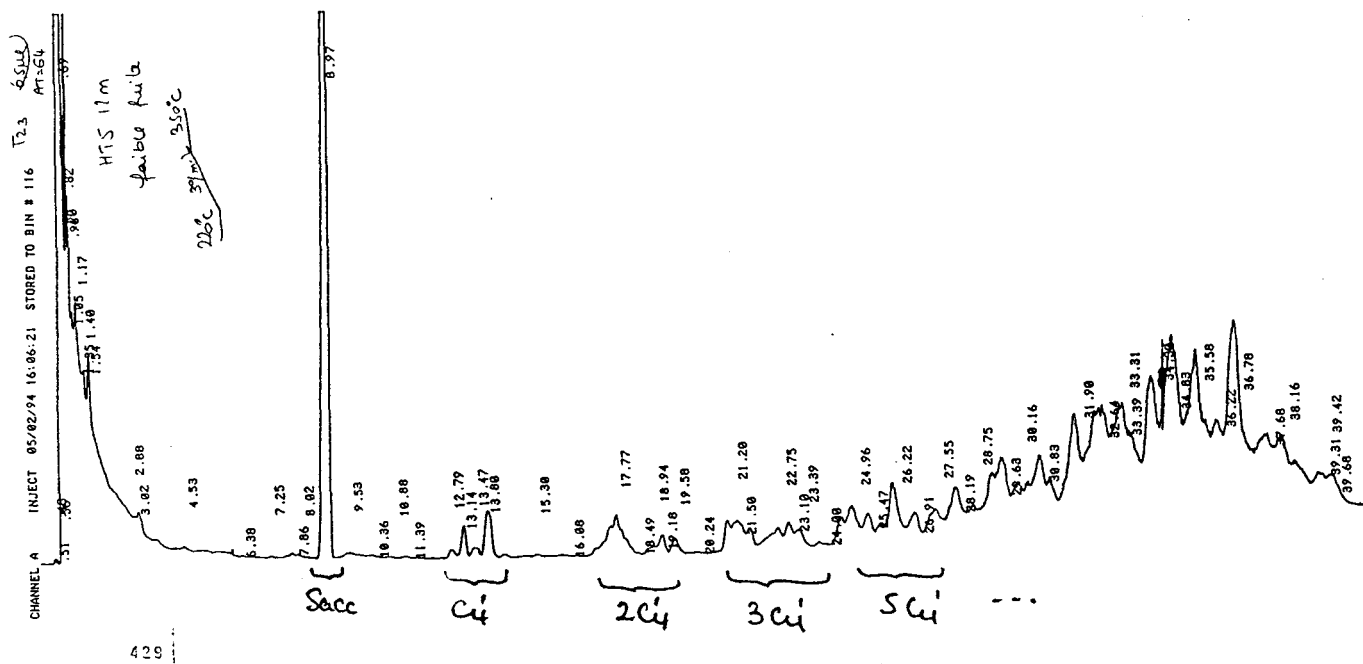
Tableau III-4

Ouverture d'époxydes par le saccharose en présence de NMe_3 sans solvant

Test	Durée de réaction (h)		Conversion du saccharose (%)	Conversion de l'époxyde (%)	N
62	10	Epoxybutane	91	100	6 (FAB)
63	20	Epoxydodécane	13	3	1 (GC)

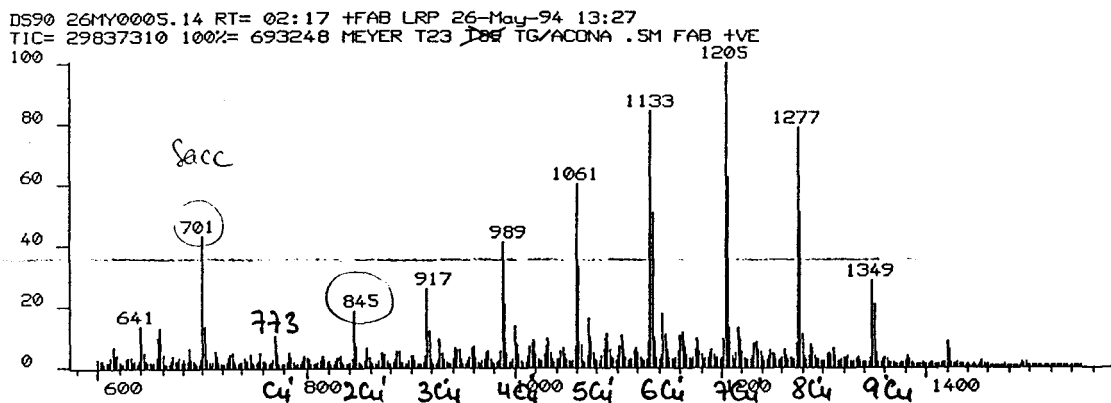
La réaction d'ouverture de l'époxybutane par le saccharose mène à un mélange complexes de produits. On obtient des polyéthers de sucre avec des chaînes de longueur variable. Le degré moyen d'époxybutane greffé par unité de saccharose est de 6.

Chromatogramme III-4 : Test 62
 (programmation : 220°C à 350°C, 3°C/min)



Chromatogramme III-5 :

FAB du test 62



Avec l'époxydodécane, dans les mêmes conditions, seulement 13% du saccharose sont convertis avec une sélectivité en monoéthers de 90%. Un des principaux problèmes des époxydes à chaîne grasse réside dans leur faible réactivité. Des conditions plus sévères seraient nécessaires pour améliorer ces résultats.

Cependant, vu les contraintes déjà appliquées au système (sans solvant, 120°C), il est difficile d'optimiser les conditions (hausse de température) sans aboutir à une dégradation partielle ou totale des réactifs. Pour travailler avec des conditions opératoires plus douces, il semble nécessaire de réaliser l'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en présence d'un solvant (organique ou aqueux).

C-2-3- Catalyse en milieu organique (DMF)

α- Nature de l'amine

Parmi les différentes classes d'amines existantes, nous avons choisi de travailler avec des amines tertiaires aliphatiques. Les amines secondaires ou primaires, plus réactives que les amines tertiaires car elles possèdent des hydrogènes labiles, favorisent essentiellement la synthèse d'aminoalcools provenant de l'ouverture de l'époxyde par l'amine [130].

Les amines que nous avons testées sont des alkyldiméthylamines (R-NMe₂). Nous avons fait varier la longueur de la chaîne alkyle pour voir si la structure de l'amine avait une incidence sur l'activité du système.

Le DMF utilisé est distillé sur un desséchant puis stocké sur tamis moléculaire afin de minimiser au maximum la présence d'eau dans le milieu. La réaction se déroule à une température de 120°C, avec les conditions opératoires suivantes :

R-NMe₂ (0.5 mmol)

Epoxydodécane = 0,92 g (5 mmol)

Saccharose = 1,7 g (5 mmol)

DMF = 3 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / R-NMe₂ = 10

saccharose / époxyde = 1

avec R = -CH ₃ , -C ₄ H ₉ , -C ₈ H ₁₇ , -C ₁₂ H ₂₅

L'ajout des réactifs sur la solution de saccharose dans le DMF se fait dans l'ordre suivant : d'abord l'amine (apparition d'un louche blanchâtre), puis goutte à goutte l'époxyde (le mélange réactionnel jaunit légèrement). Après 3h30, on obtient un brut réactionnel limpide de couleur jaune paille. Après évaporation du solvant, le brut réactionnel est acétylé, puis analysé par GC.

Pour tous les tests réalisés, les seuls résultats fiables que l'on peut obtenir par analyse GC sont : la conversion du saccharose et la sélectivité en éthers de saccharose.

En ce qui concerne l'époxydodécane, il est difficile de quantifier exactement la consommation totale en époxyde. D'une part, une partie non négligeable de l'époxyde est consommée dans des réactions secondaires telles que l'hydrolyse ou l'ouverture par l'amine. Et d'autre part, lors de l'évaporation de DMF, par tirage sous vide, une partie de l'époxyde n'ayant pas réagi est entraînée.

Les résultats obtenus pour les différentes amines utilisées sont rassemblés dans le tableau III-5 :

Tableau III-5

Test	R-NMe ₂	Conversion du saccharose (%)	Sélectivité en monoéthers C ₁₂ ' (%)
64	C ₁₂ H ₂₅ -NMe ₂	25	96
65	C ₈ H ₁₇ -NMe ₂	25	96
66	C ₄ H ₉ -NMe ₂	23	97
67	NMe ₃	27	98
68	NEt ₃	25	98

Que l'amine comporte une chaîne courte (NMe₃) ou une chaîne grasse (C₁₂H₂₅NMe₂), les résultats obtenus sont identiques : la sélectivité en monoéthers C₁₂' est supérieure à 95 % pour une conversion du saccharose faible (25 %).

De même, aucun changement n'est observé lorsque l'on remplace NMe₃ par NEt₃.

Dans les conditions opératoires choisies, il semble que la longueur de la chaîne alkyle de l'amine et la nature des groupements qu'elle porte n'ont aucune influence sur le déroulement de la réaction.

β - Variation du rapport époxyde / amine

Notre objectif est de diminuer la quantité d'amine nécessaire à la catalyse tout en conservant une bonne conversion du saccharose en éthers hydroxydodécyls. Pour l'instant, les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport époxyde / amine de 10.

Pour modifier ce rapport, nous avons fait varier la quantité d'amine à teneur en époxyde constante (5 mmol).

Comme nous l'avons vu au paragraphe III-C-2-2- α , la nature de l'amine n'a pas d'influence, les essais suivants ont été réalisés avec NMe₃.

Tableau III-6 : Influence de la quantité d'amine

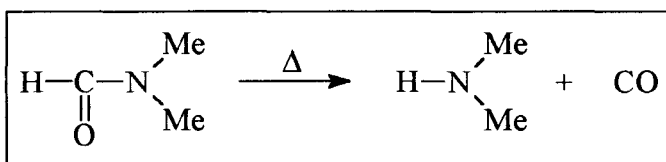
Test	mmol NMe ₃	Rapport époxyde / amine	Conversion du saccharose (%)	Sélectivité en C ₁₂ ' (%)
69	0,5	10	25	98
70	0,25	20	27	97
71	0,10	50	25	98

Conditions : saccharose = 1,7 g (5 mmol), époxydodécane = 1,1 ml (5 mmol),
DMF = 3 ml, T = 120°C, 3h30

La diminution de la quantité d'amine ne semble pas modifier l'activité du système. La conversion du saccharose est toujours d'environ 25 %.

Intrigués par ces résultats, nous avons réalisé un test témoin. Ce test est conduit dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites ci-dessus, sauf que l'ajout d'amine a été omis. Après analyses, on trouve que 34 % du saccharose ont été convertis en monoéthers hydroxydodécyls après 3h30 de réaction. Il semble donc que le DMF soit capable de catalyser d'une certaine manière la réaction d'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose.

Il est connu que le DMF se décompose, sous certaines conditions opératoires, en diméthylamine et en monoxyde de carbone par une réaction de décarbonylation.



La présence de cette amine dans le milieu réactionnel pourrait expliquer les résultats obtenus. Cependant, ce produit n'a pas été détecté en GC HT5 car c'est un composé très volatil qui s'évapore à température ambiante ($T_{\text{éb}} = 7,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

La diméthylamine est une amine secondaire qui possède un hydrogène labile, ce qui la rend beaucoup plus réactive qu'une amine tertiaire. Ce type d'amine favorise surtout des réactions d'addition en présence d'époxydes.

Pour vérifier l'hypothèse que la diméthylamine catalyse bien la réaction d'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose, nous avons testé cette amine dans un solvant autre que le DMF : notre choix c'est porté sur le DMSO. Les conditions opératoires sont ceux du test 64.

Test 72 :

H-NMe₂ = 225 mg (0.5 mmol)

Epoxydodécane = 0,92 g (5 mmol)

Saccharose = 1,7 g (5 mmol)

DMSO = 3 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / H-NMe₂ = 10

saccharose / époxyde = 1

Les essais réalisés dans le DMSO se sont avérés infructueux : après une heure de réaction, la solution passe d'une teinte blanchâtre à une couleur rouge-brique. Au bout de 3h30, le brut réactionnel est analysé. A notre grande surprise, aucun produit d'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose n'est détecté (tests 73 et 74).

Ce solvant, pourtant utilisé couramment dans ce type de réaction en présence de catalyseurs basiques (type alcoolate) [42], ne convient pas à notre catalyseur. Il semble que des réactions secondaires entre l'amine et le DMSO aient lieu, réactions qui inhibent totalement la réaction d'ouverture de l'époxyde par le saccharose.

N'ayant pas trouvé de solvant organique, autre que le DMF, qui soit compatible avec les conditions opératoires de notre réaction, nous avons abandonné cette voie. Nous avons préféré changer de stratégie en essayant d'adapter notre système à la catalyse en milieu aqueux.

C-2-4- Catalyse en milieu aqueux

Notre premier réflexe a été de travailler avec une amine à chaîne courte, soluble dans l'eau : la triméthylamine (NMe₃). La réaction est réalisée en tube de Schlenck sous atmosphère d'azote à une température de 100°C, avec les conditions opératoires suivantes :

Test 75 :

NMe₃ = 120 µl (0.5 mmol)

Epoxydodécane = 0,92 g (5 mmol)

Saccharose = 1,7 g (5 mmol)

H₂O = 1 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / NMe₃ = 10 saccharose / époxyde = 1

La durée de réaction est de 19 h. Après analyses, le test 75 s'avère infructueux : la conversion du saccharose est inférieure à 4 %. Les seuls produits observés sont les produits d'ouverture de l'époxydodécane par la triméthylamine (polymères de l'époxydodécane).

Après cet échec, nous avons testé toute la gamme d'alkyldiméthylamines disponible au laboratoire, afin de trouver l'amine qui conviendrait le mieux à la réaction en milieu aqueux. Les conditions opératoires sont identiques à celles du test 75. Après analyses par GC HT5, on obtient les résultats suivants (tableau III-7).

Tableau III-7 : Influence de la nature de l'amine

Test	Amine	Conversion du saccharose (%)	^a Sélectivité en Monoéthers C12' (%)
75	NMe ₃	4	100
76	C ₄ H ₉ NMe ₂	8	97
77	C ₈ H ₁₇ NMe ₂	8	97
78	C ₁₂ H ₂₅ NMe ₂	10	98

^a Sélectivités calculées sur les produits de la réaction dérivant du saccharose

Dans tous les cas, la conversion du saccharose est très inférieure à celle obtenue dans le DMF (10 % contre 34 %). Parmi toutes les amines testées, c'est la dodécyltriméthylamine qui donne les meilleurs résultats. Cette amine a une structure analogue à l'époxydodécane : elle possède une chaîne grasse à 12 carbones. Cependant, par sa structure, cette amine n'est pas soluble dans l'eau car trop lipophile, ce qui freine la catalyse.

C-2-5- Catalyse en milieu basique (test 76)

Vu la faible réactivité obtenue dans l'eau, nous avons testé la dodécyltriméthylamine dans la soude 1N, en espérant que la formation de saccharate améliore l'activité du système.

Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'eau. La quantité de soude ajoutée est modifiée : on en ajoute juste assez (0,40 ml) pour réaliser une solution saturée de saccharose à 80°C, cela afin d'exploiter le caractère organique du sirop de saccharose ainsi formé.

Après 19 h de réaction, 18 % du saccharose sont convertis avec une sélectivité de 82 % en monoéthers et 18 % en diéthers.

Dans la soude, on obtient une meilleure réactivité, mais la conversion du saccharose reste toutefois faible.

Cette baisse de réactivité du catalyseur en milieu aqueux s'explique par le fait que, contrairement au DMF, l'eau pose un problème de compatibilité des différents réactifs mis en présence. L'époxydodécane et le sirop aqueux de saccharose n'étant pas miscibles, il faut trouver un système catalytique capable de réaliser la réaction en milieu biphasique.

Pour pallier ce problème de miscibilité des réactifs, nous avons pensé avoir recours à des tensioactifs, solubles dans l'eau, qui faciliteraient la solubilisation des produits organiques (époxyde, amine) dans la phase aqueuse.

C-2-6- Catalyse en milieu micellaire

Comme nous l'avons vu au chapitre I (Cf § I-A-3), la balance lipophilie-hydrophilie (HLB) d'un tensioactif est une grandeur, expérimentale ou calculée, comprise entre 0 et 20. De façon simplifiée, les tensioactifs qui ont une HLB faible (< 5) seront solubles dans des phases organiques et faciliteront la solubilisation de l'eau dans ces phases. Par contre, les tensioactifs qui ont une HLB élevée (> 10) seront solubles dans l'eau et faciliteront la solubilisation de produits organiques dans l'eau [5]. Cette solubilisation sera d'autant plus importante que la HLB est élevée.

En ce qui concerne notre réaction, la structure du tensioactif doit être choisie avec beaucoup de précautions. Ce dernier doit répondre à 3 critères :

- (a) La HLB doit être élevée,
- (b) la tête polaire ne doit pas être trop volumineuse,
- (c) il doit être inerte vis-à-vis la réaction.

L'utilisation d'une amine à chaîne grasse en tant que catalyseur de la réaction, nous a donné l'idée d'employer un tensioactif cationique de même structure : le bromure de dodécyltriméthylammonium (Br^- , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^+\text{NMe}_3$). Ce sel d'ammonium à longue chaîne (HLB = 15) répond à l'ensemble des critères énoncés.

Les sels d'ammonium possédant une longue chaîne sont connus pour former des micelles. Cette caractéristique a été déjà maintes fois mise à profit dans des réactions de catalyse homogène. Par exemple, les réactions de mono et double carbonylation d'halogénures d'aryles et de benzyles ont fait l'objet de nombreux travaux en milieu biphasique [131,132]. De nombreux sels d'ammoniums ont été mis en oeuvre ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ \text{Br}^-$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Me}_3\text{N}^+ \text{Br}^-$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{MeN}^+ \text{Br}^-$,...). Lorsque le bromure de dodécyltriméthylammonium est utilisé comme tensioactif, les résultats obtenus sont plutôt du ressort de la catalyse micellaire que de la catalyse

de transfert de phase. Par contre, les ammoniums possédant plusieurs longues chaînes ne présentent pas les propriétés d'un tensioactif mais plutôt celles d'un catalyseur de transfert de phase [131,132]. La formation de micelles est d'autant plus facile que la longueur de la chaîne alkyle augmente [4,5]. En dessous de six atomes de carbone, les chaînes alkyles ne sont plus suffisamment lipophiles pour se rassembler et constituer le coeur d'une micelle. Dans ce cas le transfert de matière devient à nouveau limitant et aucune amélioration ne peut être espérée.

Les conditions opératoires restent inchangées par rapport au test 75 : la réaction se déroule à une température de 100°C durant 19 h. Nous travaillons avec un rapport ammonium / amine de 1.

Test 77 :

$C_{12}H_{25}NMe_2 = 150 \mu l (0.5 \text{ mmol})$

$C_{12}H_{25}Me_3N^+ Br^- = 155 \text{ mg } (0.5 \text{ mmol})$

Epoxydodécane = 0,92 g (5 mmol)

Saccharose = 1,7 g (5 mmol)

$H_2O = 1 \text{ ml}$

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / $C_{12}H_{25}NMe_2 = 10$

saccharose / époxyde = 1

La conversion du saccharose reste faible (17 %) avec une sélectivité en monoéthers de 94 %.

Etant donné les meilleurs résultats obtenus avec le bromure de dodécyltriméthylammonium, l'augmentation de l'activité semble due à une augmentation de la solubilisation de l'époxydodécane et du catalyseur dans la phase aqueuse où se trouve le substrat. Cette solubilisation s'opère probablement via la formation d'agrégats micellaires.

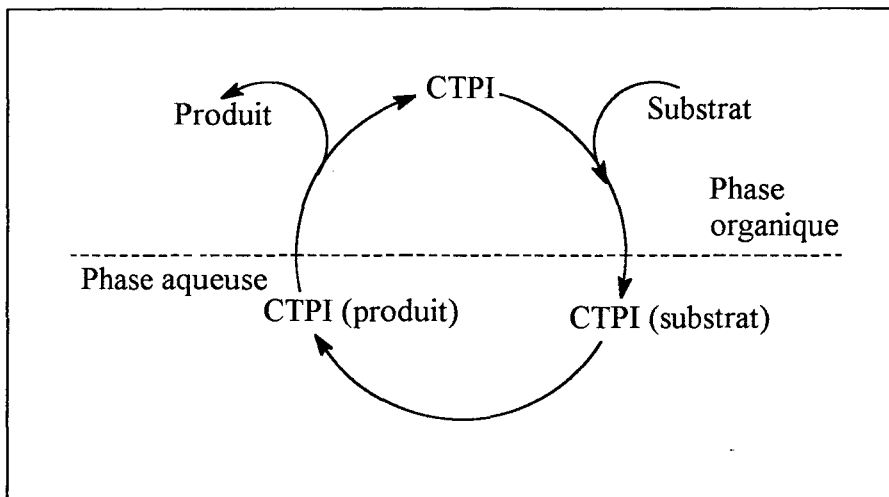
Cependant, les produits de réactions majoritaires sont toujours ceux issus de l'ouverture de l'époxydodécane par l'amine. Les sélectivités en sous produits n'ont pas pu être calculées car la conversion de l'époxydodécane n'a pas pu être quantifiée. (Cf III-C-2-3- α).

C-2-7- Catalyse de Transfert de Phase Inverse (CTPI)

α - Principe

Le principe de la catalyse de transfert de phase inverse a été décrit pour la première fois dans les années 80. Bien qu'apparentée, cette technique se distingue nettement de la catalyse de transfert de phase. En effet, les catalyseurs de transfert de phase inverse transportent le substrat de la phase organique vers la phase aqueuse où il réagit [133]. La figure III-16 illustre le principe.

Fig III-16 : Principe de la catalyse de transfert de phase inverse

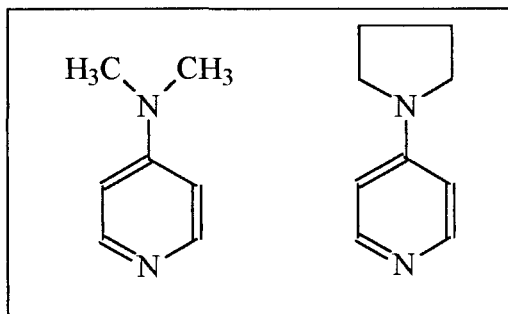


Les catalyseurs de transfert de phase inverse sont classés selon leur réactivité vis-à-vis du substrat. On distingue deux grandes catégories :

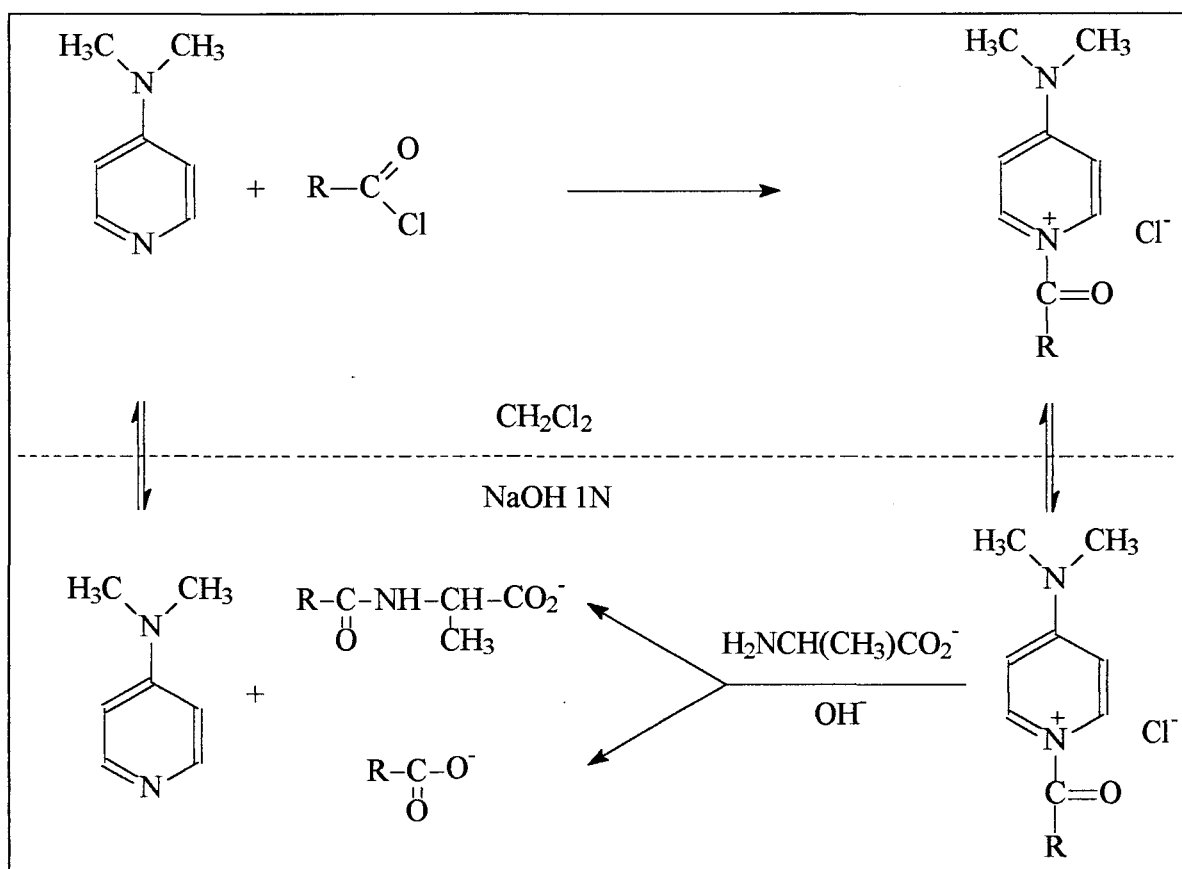
- Catalyseurs de transfert de phase inverse réactifs

Dans ce cas, le catalyseur réagit avec le substrat pour former un composé soluble dans l'eau. Après réaction de ce composé dans la phase aqueuse, le catalyseur retourne dans la phase organique. Cette stratégie a été développée par L.J. Mathias pour l'acylation de l'aniline [134]. Ce dernier a utilisé comme catalyseurs de transfert de phase inverse des dérivés de la pyridine (fig III-17).

Fig III-17 : Exemples de catalyseurs de transfert de phase inverse
dérivés de la pyridine



Le mécanisme suivant a été proposé pour rendre compte de l'acylation de l'aniline :

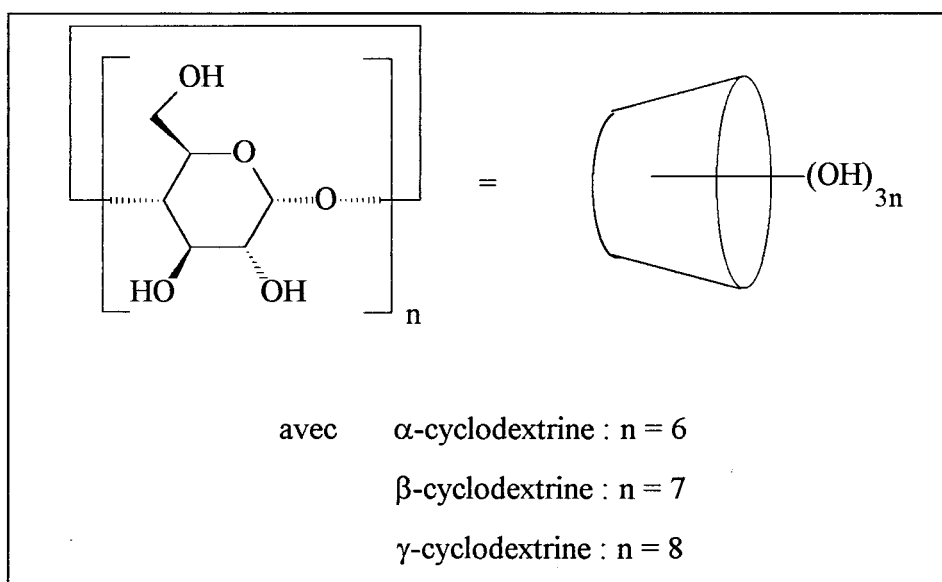


Lorsque les chlorures d'acyles sont ClC₆H₄COCl et C₁₀H₂₁COCl, les conversions atteignent respectivement 91 % et 85 % après 10 minutes de réaction. En l'absence de catalyseur, la conversion est nulle avec ClC₆H₄COCl et ne dépasse pas 50 % avec C₁₀H₂₁COCl.

- Agents de catalyse de transfert de phase inverse inerte

Le principe du second type d'agents de catalyse de transfert de phase inverse est basé sur la reconnaissance moléculaire [132]. L'agent est un récepteur moléculaire qui reconnaît le substrat et le transporte dans la phase aqueuse ou dans la phase organique. Dans ce cas, il n'y a pas de réactions chimiques entre le catalyseur et le substrat.

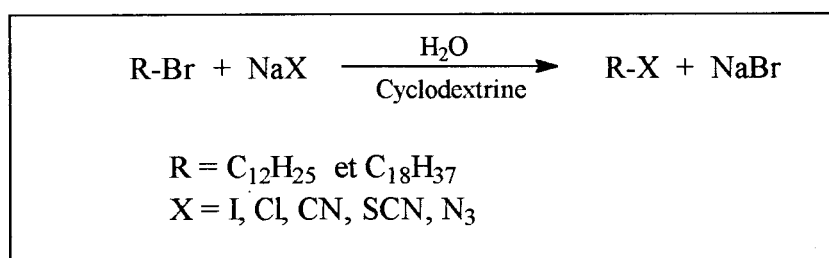
Les molécules répondant à ces caractéristiques sont généralement des macrocycles. Les macromolécules les plus utilisées en catalyse de transfert de phase inverse sont les cyclodextrines. Ces molécules sont constituées de 6, 7 ou 8 unités glucosiques pontées en α (1-4) [135].



L'arrangement des unités glucosiques permet la formation d'une cavité hydrophobe de forme conique [136]. Cette cavité est capable de reconnaître une grande variété de molécules organiques (alcanes, alcènes, composés aromatiques, etc..) [136]. Les groupements OH se situent à la surface de la cavité et assurent ainsi la solubilité des cyclodextrines dans l'eau [137]. Les interactions entre la cyclodextrine et le substrat sont principalement des interactions hydrophobes ou de type Van der Waals [138].

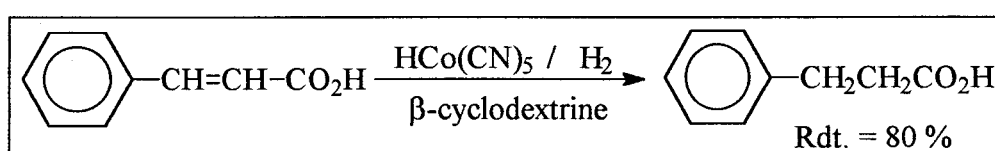
Les cyclodextrines ont été mises en oeuvre en synthèse organique pour réaliser des oxydations [139], des halogénations [139] des réductions [140] ou des époxydations [141]. Elles peuvent être utilisées en quantités stoechiométriques ou catalytiques par rapport au substrat.

Pour illustrer ce type d'applications, on peut citer les travaux de N. Tanaka sur les réactions de substitution nucléophile [142] :



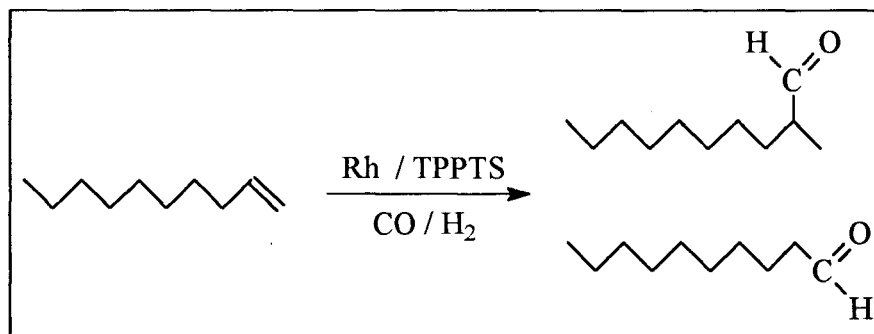
Les rendements de la réaction dépendent fortement de la nature du substrat. Le bromure d'octadécyle est cent fois moins réactif que le bromure de dodécyle. Les auteurs attribuent cette différence d'activité à la cyclodextrine : la reconnaissance moléculaire est moins importante dans le cas du bromure d'octadécyle que dans celui du bromure de dodécyle [142]. L'utilisation de cyclodextrines méthylées permet selon les mêmes auteurs d'augmenter la réactivité du bromure d'octadécyle.

Les cyclodextrines ont également été employées dans des réactions catalysées par des métaux de transition biphasique. Les travaux les plus significatifs dans ce domaine sont ceux de H. Alper. Ce dernier a montré que les cyclodextrines permettaient d'hydrogéner, avec des rendements élevés, des diènes [143] et des acides α,β -insaturés [144]. A titre d'exemple, on peut mentionner l'hydrogénation de l'acide cinnamique :

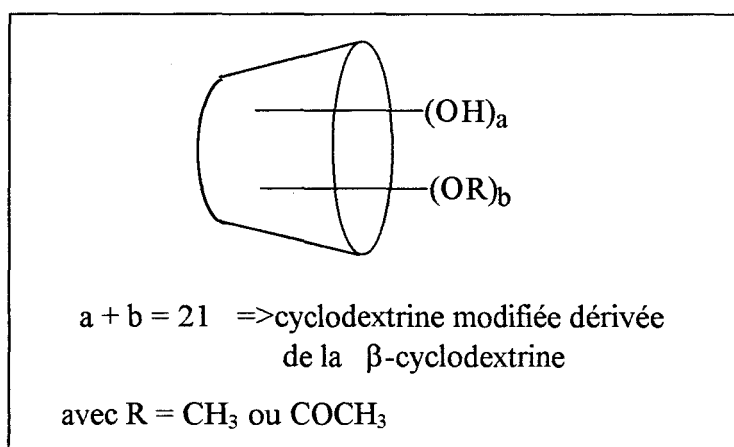


Des travaux menés au sein du laboratoire par E. Monflier [145], sur l'hydroformylation du déc-1-ène en undécanal et en 2-méthylundécanal en présence de rhodium (fig III-18), ont montré que la nature de la cyclodextrine employée joue un rôle primordial sur l'activité du système catalytique.

Fig III-18 : Hydroformylation du déc-1-ène en présence de rhodium



Les meilleurs résultats sont obtenus avec des cyclodextrines modifiées : la diméthyl- β -cyclodextrine et la diacétyl- β -cyclodextrine. Ces cyclodextrines présentent l'avantage d'être solubles dans la phase aqueuse et la phase organique, ce qui facilite le transfert de matière entre les deux phases. En effet, la cyclodextrine peut aller "chercher" le substrat dans la phase organique pour le transférer dans la phase aqueuse.



Les conversions et les sélectivités dépendent donc de la nature du substituant et du degré de substitution de la cyclodextrine. Selon le type de réaction réalisée, il faut choisir la cyclodextrine adéquate.

β - Utilisation de la diméthyl- β -cyclodextrine

Les cyclodextrines semblent être des catalyseurs de transfert de phase inverse efficaces pour des réactions de catalyse homogène en milieu biphasique. L'utilisation de telles molécules semble indiquée dans notre cas, puisque :

- notre réaction se déroule en milieu biphasique; le sirop de saccharose constituant la phase aqueuse et l'époxydodécane la phase organique,

- l'époxydodécane est un époxyde à chaîne grasse; sa structure est similaire à celle du déc-1-ène et pourrait donc être transporté par la cyclodextrine de la phase organique vers la phase aqueuse.

Nous avons tout d'abord testé ce nouveau système catalytique dans l'eau, puis dans la soude 1N.

** Catalyse en milieu aqueux*

Test 78 :

Diméthyl- β -cyclodextrine = 1,31 g (1 mmol)

$C_{12}H_{25}NMe_2$ = 150 μ l (0,5 mmol)

$C_{12}H_{25}Me_3N^+ Br^-$ = 155 mg (0.5 mmol)

Epoxydodécane = 0,92 g (5 mmol)

Saccharose = 1,7 g (5 mmol)

H_2O = 5 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / amine = 10

époxyde / diMe- β -CD = 5

saccharose / époxyde = 1

La quantité d'eau ajoutée est arbitraire, mais elle doit être suffisante pour dissoudre tout le saccharose et la cyclodextrine à 80°C.

Après 19 h de réaction, le brut réactionnel obtenu est biphasique. Les produits de la réaction sont analysés par GC HT5 et CpCil5. La conversion du saccharose est nulle. La phase supérieure est constituée d'époxydodécane, de dodécyltriméthylamine et de produits d'ouverture de l'époxyde par l'amine. Dans la phase aqueuse, on ne trouve que du saccharose n'ayant pas réagi et la cyclodextrine. Des éthers de saccharose sont détectés à l'état de traces.

* Catalyse en milieu basique (NaOH 1N) (test 79)

Les conditions opératoires sont les mêmes que ci-dessus, sauf que la quantité de soude 1N ajoutée est moindre (1,5 ml) . De plus, en milieu basique, la présence de sel d'ammonium n'est plus nécessaire à la catalyse.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus dans l'eau : la conversion du saccharose en éthers hydroxydodécyliques est quasi nulle (4 %). Une grande partie de l'époxyde est transformée en époxydodécane-1,2-diols et en aminoalcools.

Remarque :

Dans les mêmes conditions opératoires, mais en l'absence d'amine, aucune réaction entre l'époxyde et la saccharose n'est observée, ni de sous produits avec l'eau. L'hydroxyde de sodium n'intervient pas dans la réaction d'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en tant que catalyseur.

* Conclusion

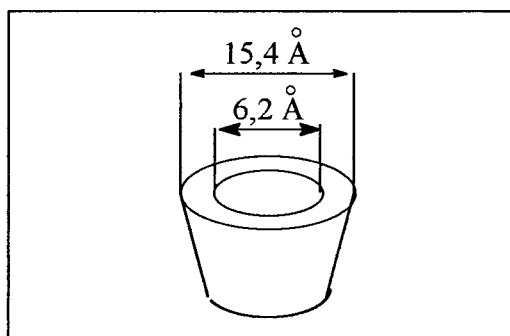
La diméthyl- β -cyclodextrine ne remplit pas le rôle qui lui a été attribué. Il semble que sa présence dans le milieu réactionnel inhibe la catalyse. Les mauvais résultats obtenus peuvent être interprétés de différentes manières.

1) Par rapport à l'eau qui est une petite molécule, le saccharose est un substrat trop encombrant pour venir suffisamment près du complexe époxyde / cyclodextrine et donc réagir avec l'époxyde. Cette hypothèse expliquerait la forte proportion de diols formés.

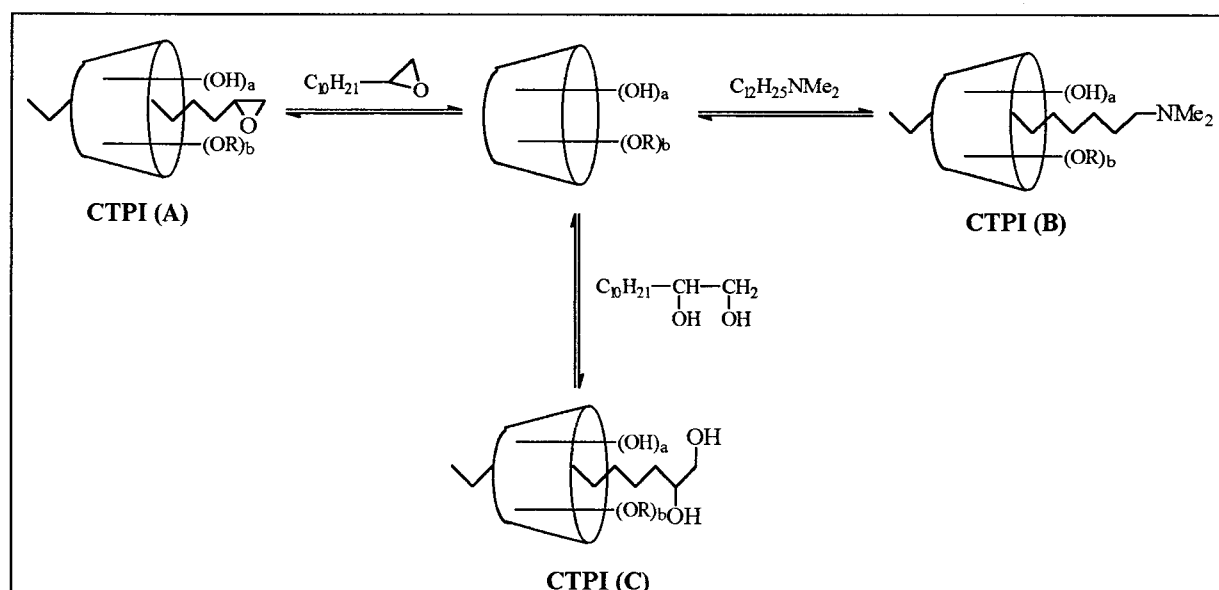
2) Une autre hypothèse serait que la cavité hydrophobe de la β -cyclodextrine est trop petite pour accueillir l'époxyde. Donc la cyclodextrine ne remplirait pas son rôle de récepteur moléculaire et de transporteur de l'époxyde de la phase organique dans la phase aqueuse.

Toutefois, cette hypothèse semble exclue puisque l'époxydodécane réagit avec l'eau pour donner des diols. Il faut noter que cette réaction peut se faire uniquement à l'interface des deux phases.

Fig III-19 : Taille de la cavité hydrophobe de la diMe- β -cyclodextrine



3) La diméthyl- β -cyclodextrine peut former des complexes d'inclusion avec les différents produits organiques présents dans le milieu :



Les amines utilisées sont des amines à chaînes grasses qui sont susceptibles de former des complexes d'inclusion avec la cyclodextrine et rendent ainsi la diméthyl- β -cyclodextrine inefficace.

Pour vérifier le fondé de cette hypothèse, nous avons remplacé la dodécyldiméthylamine par une amine à chaîne courte : la triméthylamine. Partant du principe que la diméthyl- β -cyclodextrine permet le transfert de l'époxydodécane de la phase organique dans la phase aqueuse, le sel d'ammonium n'est plus nécessaire au bon déroulement de la catalyse puisque le catalyseur (NMe_3) se trouve en milieu aqueux.

Test 80 :

Diméthyl- β -cyclodextrine = 1,31 g (1 mmol)

NMe_3 , 45 wt % H_2O = 80 μl (0,5 mmol)

Epoxydodécane = 0,92 g (5 mmol)

Saccharose = 1,7 g (5 mmol)

H_2O = 1,5 ml

ce qui correspond aux rapports molaires suivants :

époxyde / amine = 10

époxyde / diMe- β -CD = 5

saccharose / époxyde = 1

Remarque : Lors du travail dans la soude 1N (test 79), nous avons constaté qu'un volume d'eau de 1,5 ml était suffisant pour solubiliser le saccharose et la cyclodextrine à 100°C.

Après 19 h, on obtient un mélange réactionnel monophasique de couleur brun / rouge. L'analyse par GC indique que 6 % du saccharose sont convertis en monoéthers. Dans le chapitre III § C-2-3 (test 75, nous avons vu qu'en l'absence de cyclodextrine la conversion du saccharose ne dépassait pas 4 %. On note toutefois une nette diminution du rendement en produits issus de l'ouverture de l'époxyde par la triméthylamine.

Dans cette réaction où le mélange réactionnel est assez visqueux, l'agitation peut être un facteur limitant. Pour augmenter le degré d'agitation, la même réaction est réalisée dans un autoclave avec agitation mécanique. Néanmoins, le pourcentage de produit d'ouverture de l'époxyde n'a pas été amélioré. L'agitation réalisée par un barreau magnétique n'est pas le seul facteur limitant de la réaction.

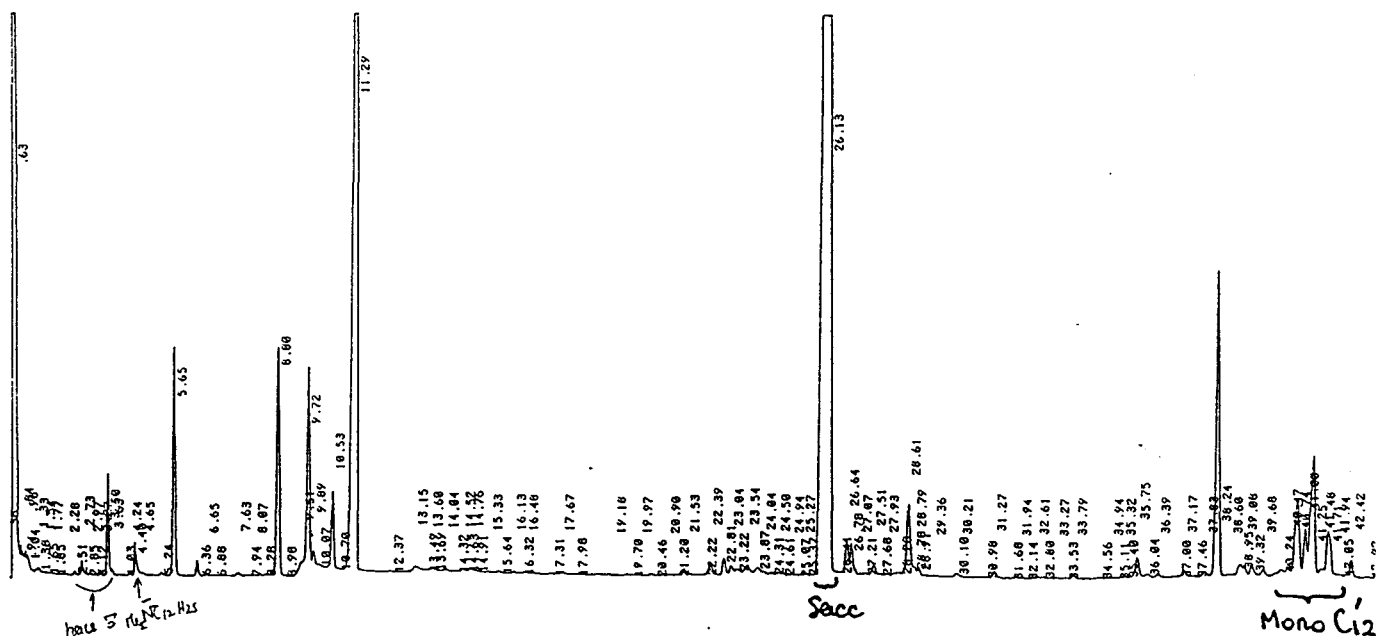
γ - Conclusion

Quelles que soient les conditions expérimentales utilisées, l'ajout de cyclodextrine n'améliore pas l'activité de notre système catalytique : la conversion du saccharose en produits d'ouverture reste modeste (6 %). La catalyse par transfert de phase inverse par l'utilisation de la diméthyl- β -cyclodextrine ne convient pas à notre réaction.

D- TENTATIVE DE DETERMINATION DE LA NATURE DES SOUS PRODUITS DE LA REACTION

L'analyse par chromatographie phase gaz (HT 5) des produits de la réaction d'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en présence d'une amine (NMe_3 ou $\text{Me}_2\text{NC}_{12}\text{H}_{25}$) montre qu'outre les produits d'ouverture de l'époxyde par le saccharose, il existe une multitude de sous produits de structures non connues. Le chromatogramme III-6 bien la complexité d'un mélange réactionnel :

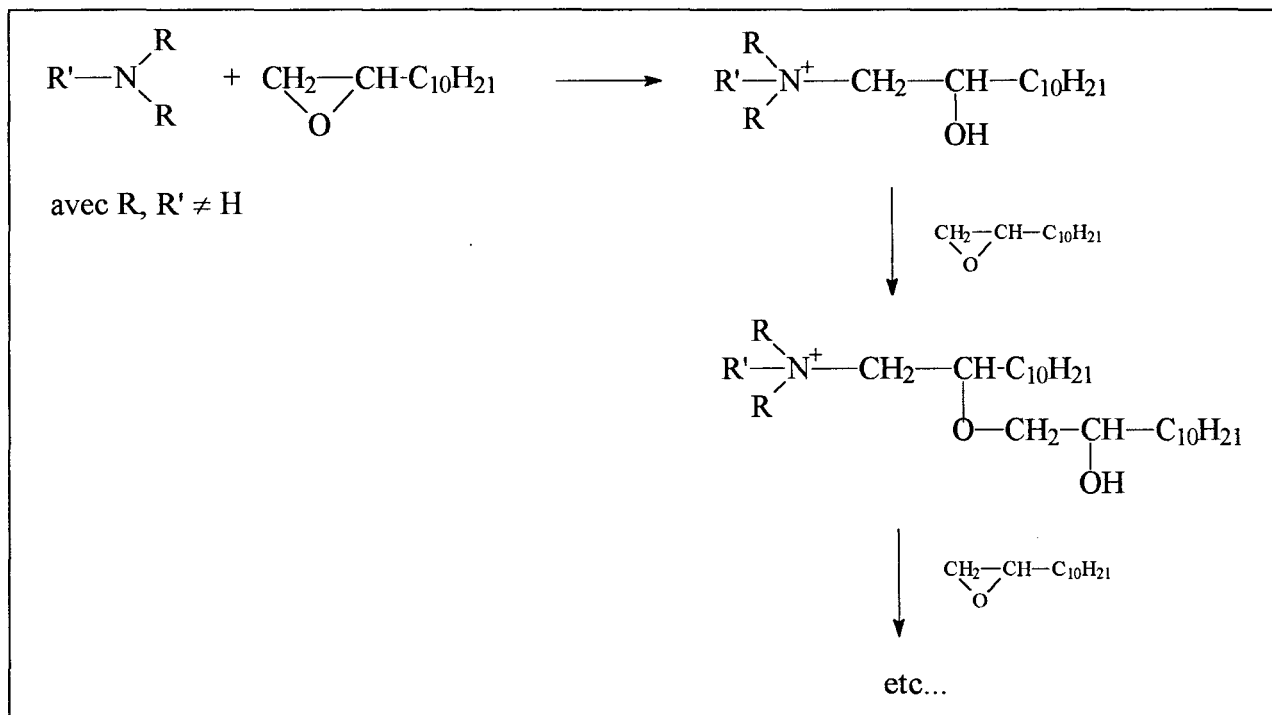
Chromatogramme III-6 : Réaction d'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose catalysée par la dodécyldiméthylamine en milieu aqueux (Test 78)
(programmation : 100°C à 350°C , $5^\circ\text{C}/\text{min}$)



Les produits secondaires les plus probables sont ceux issus de l'ouverture de l'époxydodécane par l'amine. L'amine utilisée étant une amine tertiaire, l'addition de l'amine sur l'époxyde ne peut conduire qu'à des composés chargés (ammoniums quaternaires).

Ce type de produits a déjà été étudié [131]. Des sels d'alkylammonium, formés par réaction d'amines tertiaires ou secondaires avec un chlorure d'alkyle (chlorure de benzyle, chlorométhane, ..), réagissent avec des époxydes à longues chaînes en présence d'un catalyseur de transfert de phase. Les composés ainsi obtenus permettent la synthèse de sels de polymères d'ammonium quaternaire (fig III-20), produits intéressants dans le domaine de la cosmétique, des désinfectants et du traitement des textiles.

Fig III-20 : Produits d'ouverture de l'époxydodécane par une amine tertiaire



Différentes analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées afin d'essayer de déterminer la structure des produits secondaires.

D-1- Spectrométrie de masse par impact électronique

Différents échantillons ont été analysés par un couplage GC/MS. L'ionisation est obtenue soit par voie chimique (NH_3), soit par impact électronique (ei).

Les spectres de masse correspondant aux différents produits n'ont pas pu être complètement analysés : les différentes réactions de fragmentation des produits azotés étant trop complexes.

Ainsi, par cette méthode aucun renseignement (masse, structure) n'a pu être obtenu sur les produits étudiés. Nous avons donc envisagé une étude de la composition du mélange réactionnel par spectrométrie de masse FAB.

D-2- Spectrométrie de masse FAB

La spectrométrie de masse FAB (Fast Atom Bombardment) est un moyen direct et rapide pour connaître la composition d'un mélange réactionnel. Cette méthode d'analyse permet de détecter la présence de la plupart des produits composant un mélange, même ceux qui ne sont pas facilement révélés par d'autres méthodes spectroscopiques.

Les spectres de masse ont été obtenus à l'aide d'un appareil CONCEPT II H-H (Kratos Anatical Ltd). Les produits solubilisés dans l'éthanol sont déposés sur la canne d'injection, puis sont 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 analyses sont réalisées en mode positif. Les masses obtenues correspondent alors à $M+23$. Les intensités de réponse obtenues pour les différents produits ne sont pas toujours proportionnelles aux quantités respectives des produits contenus dans l'échantillon, car les produits sont plus ou moins solubles dans la matrice.

On peut travailler avec différents types de systèmes de matrice à base de thioglycérol associé à différents sels d'acétate (ammonium, sodium). L'utilisation de ces différents systèmes de matrice (TG/AcONa et TG/AcONH₄⁺) permet de déterminer quelles sont les masses qui sont affectées ou non par les différents cations dans un spectre de masse. Tout composé initialement chargé avant ionisation n'est donc pas affecté par un changement de cation de la matrice, alors que les produits non chargés, tels que les hydroxydodécyléthers de saccharose, voient leur masse augmentée de 23 (Na) ou de 18 (NH₄⁺) après ionisation.

Tableau III-8 : Masses des différents hydroxydodécyléthers de saccharose obtenues pour les deux systèmes de matrices

Hydroxydodécyléthers de saccharose	TG/AcONa M+23	TG/AcONH ₄ M+18
Sacc(Oac) ₈	701	696
C' ₁₂	885	880
2 C' ₁₂	1069	1065
3 C' ₁₂	1253	1248

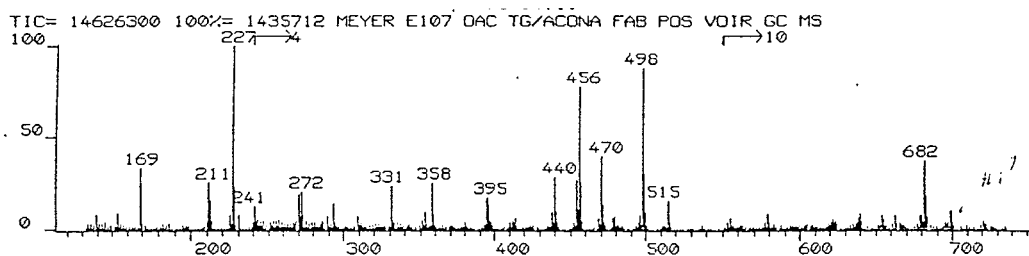
Contrairement aux éthers de sucre, les produits issus de l'addition de l'amine sur l'époxydodécane sont des composés chargés (amines quaternaires). Les masses de ces composés ne sont donc pas affectées lorsque le cation associé au système de la matrice est changé.

Cette méthode d'analyse a été réalisée sur un mélange réactionnel issu de l'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en présence de dodécyltriméthylamine dans le DMF (Test 71). Les produits ont été préalablement acétylés. Deux systèmes de matrice ont été testés (TG/AcONa et TG/AcONH₄⁺) afin de déterminer qu'elles étaient les masses affectées ou non par un changement de cation. La figure III-21 compare les spectres de masse obtenus pour les deux systèmes de matrice :

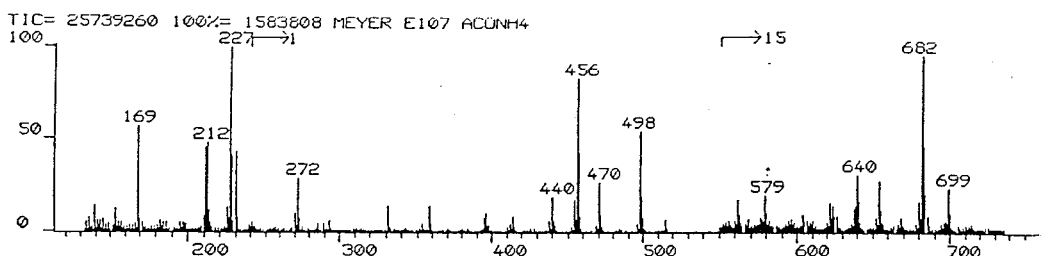
Fig III-21 : Influence du cation dans les systèmes de matrice :

M de 0 à 700

TG/AcONa

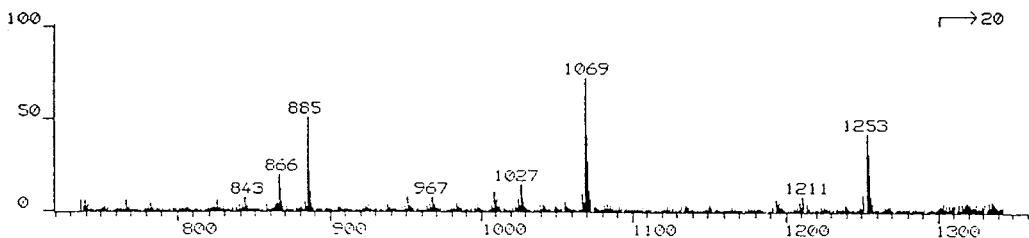


TG/AcONH₄⁺

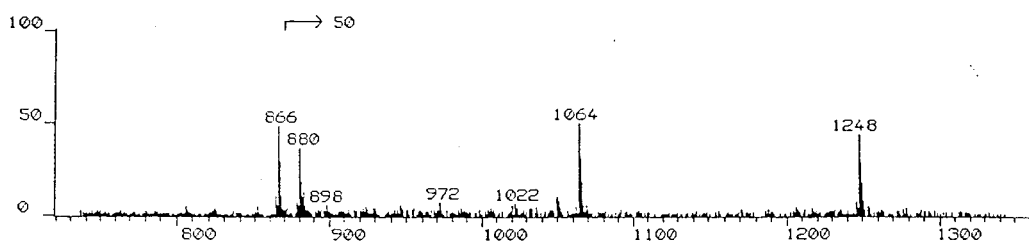


M de 700 à 130

TG/AcONa

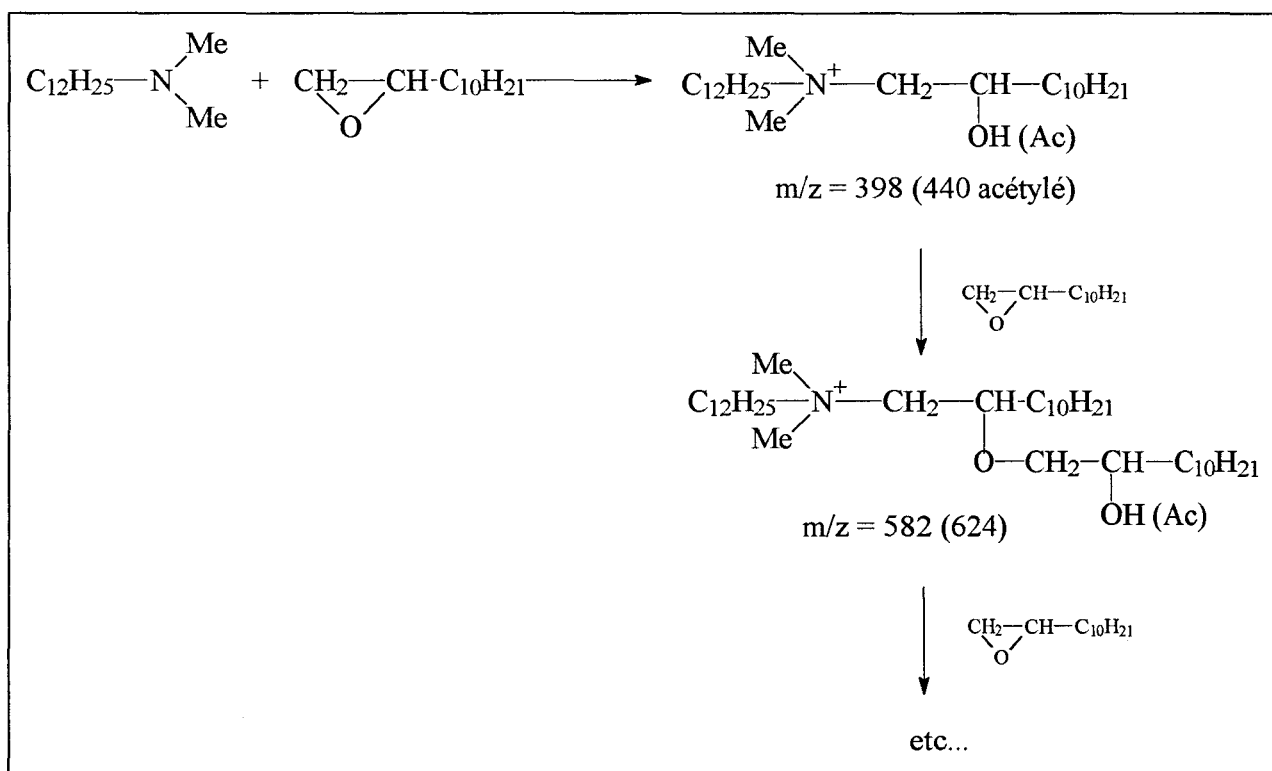


TG/AcONH₄⁺



Il ressort de l'étude de ces deux spectres de masse qu'un grand nombre de masses ne sont pas affectées par le changement de cation. La plupart du temps, ces masses peuvent être regroupées en différentes familles : $M_1 = 256 + n \cdot 184$, $M_2 = 272 + n \cdot 184$, $M_3 = 314 + n \cdot 184$, .. Dans une même famille, l'écart entre deux masses consécutives est de 184 ce qui correspond à l'addition d'un motif époxydodécane.

Par exemple, le test 71 a été réalisé avec la dodécyldiméthylamine comme catalyseur. Les produits d'ouverture de l'époxydodécane par l'amine sont les suivants :



En ce qui concerne les autres familles de masse, aucune corrélation entre masse et structure potentielle n'a pu être trouvée.

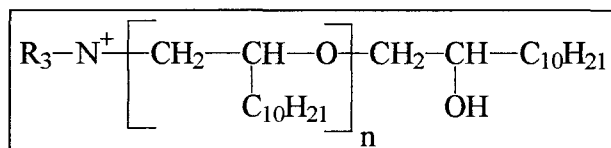
Des analyses complémentaires réalisées à Lyon sur des échantillons non acétylés, ont confirmé les résultats obtenus, à savoir l'obtention des produits d'ouverture de l'époxydodécane par le saccharose et l'amine catalysant la réaction. Curieusement, les éthers de sucre ont été détectés en spectrométrie de masse FAB négative et les produits d'ouverture avec l'amine en mode positif.

Remarque : 1) Dans le cas où l'amine est utilisée en solution dans l'éthanol (cas de NMe_3), on observe également des produits d'ouverture de l'époxydodécane par l'éthanol. Ces composés correspondent à la famille de masse : $M = 230 + n \cdot 184$.

2) Toutefois, dans le cas d'une catalyse dans l'eau, aucun produit d'ouverture de l'époxydodécane par l'eau n'a été détecté.

La limitation de la conversion de saccharose semble ainsi être due pour partie à une réaction parallèle de l'époxyde avec l'amine catalyseur, fournissant un mélange d'oligomères dans lequel l'époxyde est consommé de manière prépondérante.

Les oligomères formés sont du type (n de 0 à 4) :



E- CONCLUSION

La synthèse d'éthers hydroxydodécycliques de saccharose par ouverture de l'époxydodécane par le saccharose par le biais d'une catalyse homogène est un challenge fort difficile.

La condensation de deux molécules si différentes et si peu réactives (l'époxydodécane étant une molécule hydrophobe et le saccharose un solide hydrophile) s'est avérée des plus compliquées. L'époxydodécane est un bon site d'attaque des molécules nucléophiles bien plus réactives que le saccharose (amine, alcool..).

Toutefois, les meilleurs résultats sont obtenus en milieu organique (DMF) en l'absence de catalyseur : 34 % de saccharose sont convertis en monoéthers hydroxydodécycliques après 3h30 de réaction à 120°C.

On peut envisager d'utiliser d'autres agents de transfert pour essayer d'augmenter le pourcentage en produits d'ouverture.

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

A- REACTIFS ET PURIFICATIONS

A-1- Les gaz

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

A-2- Les liquides

A-2-1- Télomérisation du butadiène

La plupart des solvants provenant des différentes sociétés (DMF : Janssen, EtOAc : SDS, butanone et 4-méthyl pentan-2-one : Aldrich) n'ont subi aucun traitement de purification et peuvent contenir un certain pourcentage d'eau.

Le diglyme et le 2-méthoxyéthanol (Aldrich) ont été purifiés sur colonne d'alumine basique, puis conservés sous azote dans des tubes de Schlenck.

A-2-2- Ouverture d'époxyde

Ils sont purifiés selon des procédés décrits dans "Purification of laboratory chemicals" de D.D. Perrin et W.L.F. Armarego, 3^e Ed. (1989), à savoir :

- 2-méthoxyéthanol : filtration sur alumine basique,
- diglyme : pas de purification préalable,
- DMF, DMSO, les époxydes : séchage sur CaSO₄, puis distillation sous pression réduite,
- méthanol, éthanol, t-butanol : distillation sur Mg,
- acétone : séchage sur K₂CO₃ en excès, puis distillation sous pression réduite,

Ces produits sont ensuite conservés sous azote dans des tubes de Schlenck.

Les amines (Aldrich, Janssen) et les cyclodextrines (Rhône-Poulenc) sont utilisées sans purification préalable.

A-3- Les solides

- le saccharose que nous avons utilisé est le sucre semoule commercialisé par la société Béghin-Say,

- les sels de palladium et la triphénylphosphine sont des produits commerciaux employés sans purification,

- les sels sulfonés de triphénylphosphine ont été synthétisés au laboratoire à partir d'un protocole opératoire établi par la société Rhône-Poulenc :

* la TPPTS est un mélange de 90% de triphénylphosphine trisulphonée et de 10% de triphénylphosphine disulphonée,

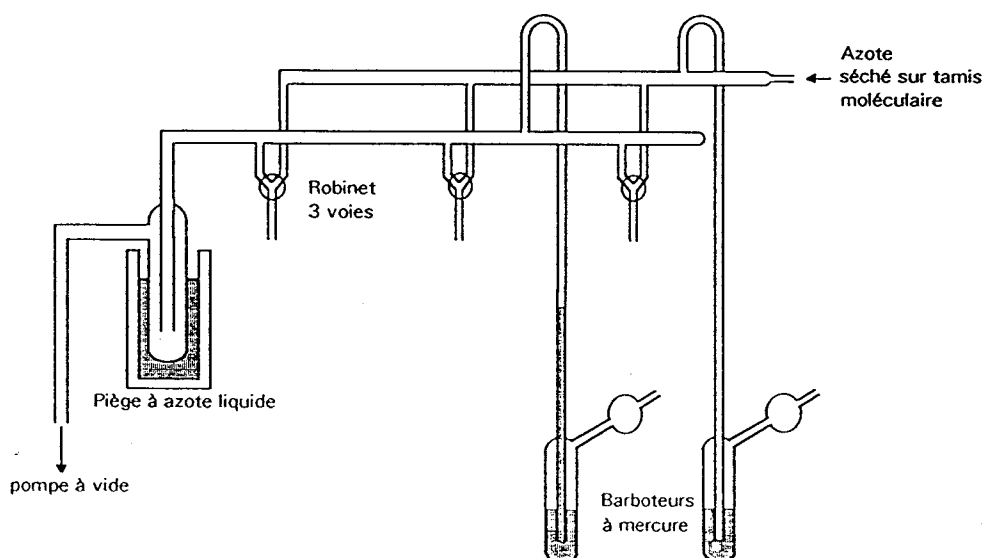
* la TPPMS est un mélange de 15% de triphénylphosphine trisulphonée et de 85% de triphénylphosphine disulphonée.

B- TECHNIQUES DE LABORATOIRE

B-1- La rampe

Lors de la mise en oeuvre d'une réaction ou d'une distillation, toutes les opérations sont réalisées sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte en verre composée d'une ligne à azote et d'une ligne à vide.

Fig IV-1 : Rampe mixte vide-azote

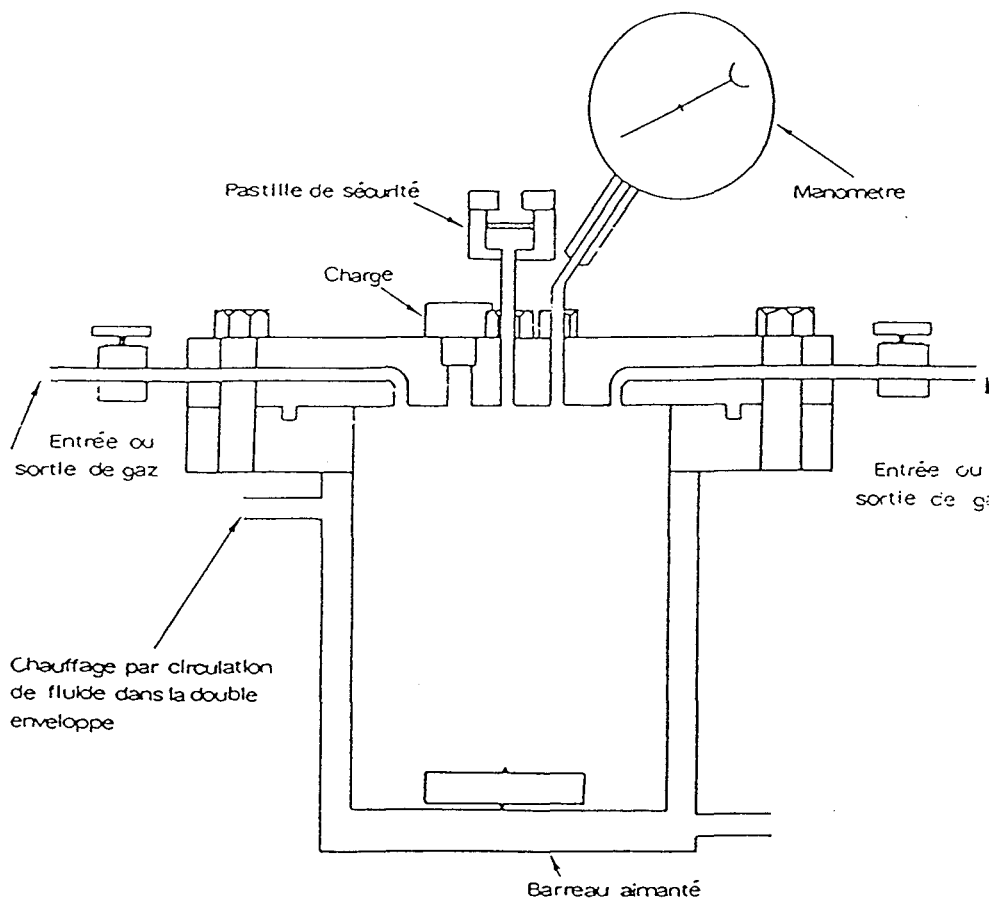


B-2- Le réacteur

B-2-1- Télomérisation du butadiène

La majorité des tests a été effectuée dans un autoclave en acier inoxydable à double enveloppe d'une capacité de 100 ml ou 50 ml et muni d'une agitation magnétique. Ce réacteur est équipé d'un manomètre gradué de 0 à 40 bar, d'une arrivée de gaz, d'un orifice permettant l'introduction de produits et d'une pastille de sécurité. Le chauffage est assuré par circulation d'eau à l'aide d'un bain thermostaté.

Fig-IV-2 : Autoclave à double enveloppe

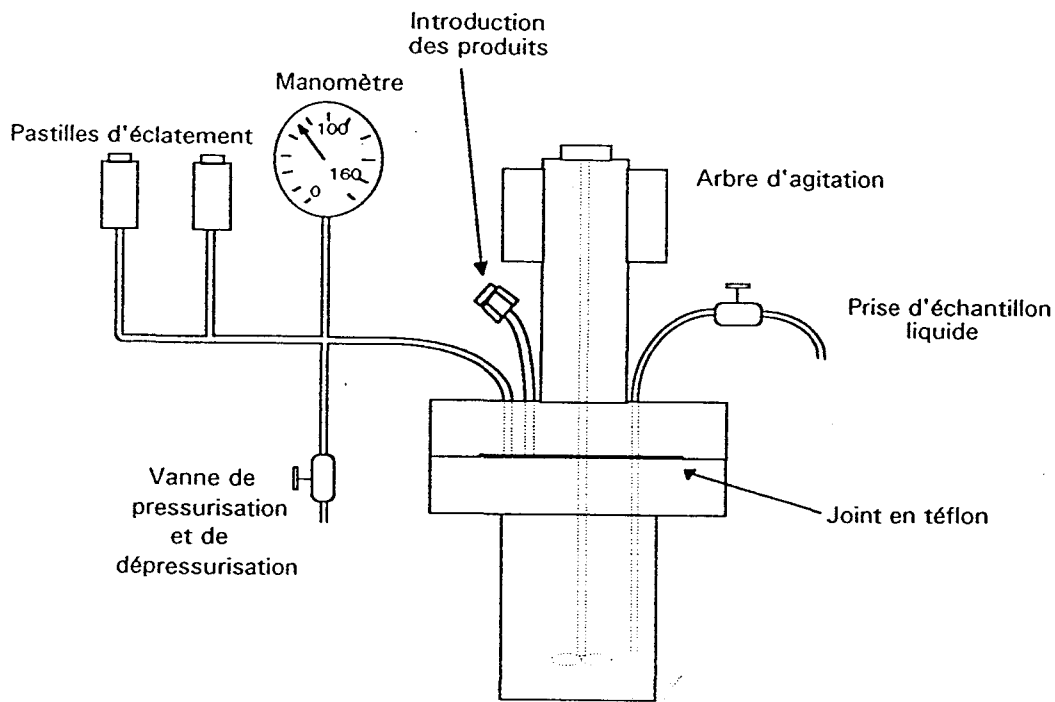


B-2-2- Ouverture d'époxyde

La plupart des tests ont été réalisés dans un tube de Schlenck d'une capacité de 40 ml muni d'un bouchon rotaflow résistant à des pressions de 5 bar. L'agitation se fait par agitation mécanique à l'aide d'un barreau magnétique et le chauffage est assuré par un bain d'huile.

Les tests réalisés en l'absence de solvant ont été effectués dans un autoclave SOTELEM de 100 ml en acier inoxydable, muni d'un godet en Téflon, pouvant supporter des pression de 250 bar et des températures de l'ordre de 300°C. Il est équipé de deux pastilles d'éclatement (prévues pour des pressions de 200 bar), d'un manomètre gradué de 0 à 40 bar et d'une agitation mécanique. Le chauffage est assuré par un four électrique alimenté par un régulateur de température.

Fig-IV-3 : Autoclave SOTELEM



C- APPAREILLAGE

C-1 Analyses

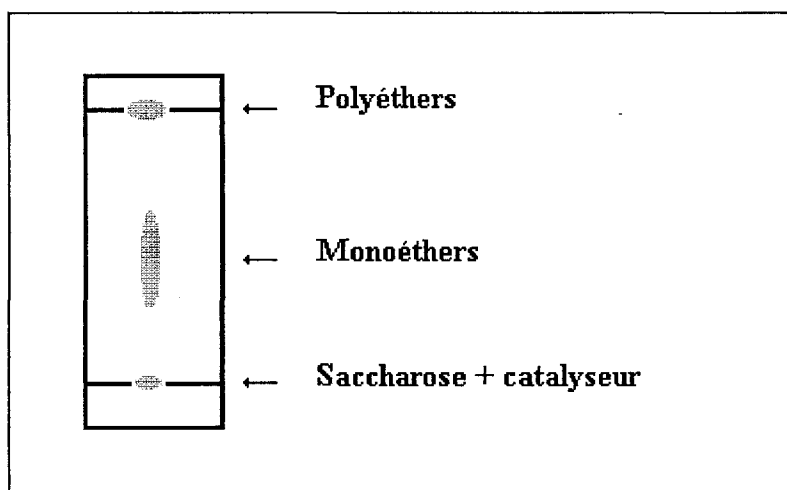
C-1-1- Chromatographie sur couche mince

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

- éluant 1 : dichlorométhane 65 ml, éthanol 35 ml et eau 5 ml
- éluant 2 : chloroforme 40 ml, acétone 20 ml, méthanol 30 ml et eau 10 ml

L'éluant 1 convient aux dérivés du saccharose issus de la télomérisation du butadiène.

Fig IV-3 : exemple de CCM



L'éluant 2 est plus approprié pour l'analyse des hydroxyalkyléthers de saccharose. Toutefois, cette méthode ne permet pas de quantifier de manière fiable les produits obtenus par ouverture de l'époxyde par le saccharose, car les produits secondaires (ouverture par l'eau ou par l'amine de l'époxyde), ainsi que les cyclodextrines éluent au même endroit que les éthers de sucre.

Les produits sont révélés en plongeant les plaques dans une solution d'acide sulfurique à 10 % dans l'éthanol, puis en chauffant à l'aide d'une plaque électrique.

C-1-2- GC Cp Sil 5

L'analyse des produits, récupérés lors de l'évaporation du solvant de la réaction, est effectuée par chromatographie phase gaz à l'aide d'un chromatographe GRIDEL série 30 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, sur une colonne capillaire Cp Sil 5 CB de 25 mètres, de diamètre 0,32 mm. Le gaz vecteur est l'azote (0,4 bar). La température du four est de 50°C et celle de l'injecteur et du détecteur de 250°C.

Nous ajoutons à la solution un étalon : l'hept-1-ène. Le coefficient de réponse des produits est calculé par la méthode décrite par G. Untz [140]. La réponse molaire des dimères relative à l'hept-1-ène est de 1,126.

Les éventuels octadiénols ou télomères du 2-méthoxyéthanol sont détectés avec une programmation en température qui débute après l'éluion des dimères du butadiène : 50°C à 150°C (10°C/min).

C-1-3- GC HT 5

Les télomères du saccharose doivent être peracétylés avant toute analyse en chromatographie phase gaz. La peracétylation est réalisée sur des échantillons de 10 mg dont le solvant a été préalablement évaporé. 0,5 ml de pyridine et 2 ml d'anhydride acétique sont ajoutés. La solution ainsi obtenue est laissée 12 heures à température ambiante sous agitation. Les réactifs sont ensuite éliminés, après addition de toluène, en tirant sous vide.

Les dérivés peracétylés sont séparés par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un chromatographe CHROMPACK CP 9001 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, d'un intégrateur, sur une colonne capillaire HT 5 (phase stationnaire en siloxane-carborane) de 25 mètres de long et de 0,22 mm de diamètre. Le gaz vecteur est l'azote (0,3 bar). La température de l'injecteur et du détecteur est de 350°C. Nous travaillons avec une programmation en température allant de 220°C à 350°C (3°C/min) pour les télomères du butadiène et de 100°C à 350°C pour les éthers de saccharose issus de l'ouverture d'époxyde (entre 100°C et 200°C, on observe l'éluion des sous-produits de la réaction).

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

Tableau IV-1

Coefficients de réponse des produits obtenus par télomérisation du butadiène

Télogène	Réponse molaire					
	-	C ₈	C ₁₆	2C ₈	3C ₈	4C ₈
Sacc(OAc)	15	21,05	28,85	27,10	33,15	39,20

Tableau IV-2

Ouverture d'époxyde avec le saccharose

Epoxyde	Coefficients de réponse molaire				
	Sacc(OAc)	Monoéthers	Diéthers	Triéthers	Tétraéthers
Epoxybutane	15				
Epoxydodécane	15	26	37	48	59

L'étude ces produits d'éthérisation par chromatographie ne permet pas de détecter les tri, tétra, etc.. éthers de saccharose issus de l'ouverture de l'époxydodécane du fait de leur masse moléculaire élevée (cf § III-C-1).

C-1-4- Couplage GC/MS

Les spectres de masse sont obtenus à l'aide d'un spectromètre NERMAG-R-10-10-H couplé à un chromatographe à ionisation de flamme de type DELSI équipé d'une colonne capillaire HT 5 de 25 mètres de long (téloères du butadiène) ou d'une colonne capillaire Cp Sil CB de 25 mètres (dimères du butadiène et produits d'ouverture d'époxyde). L'ionisation est obtenue soit par voie chimique (NH₃), soit par impact électronique (ei). Les programmes de température sont sensiblement les mêmes que ceux utilisés en chromatographie phase gaz classique.

C-1-5- Spectrométrie de masse FAB

Les spectres de masse ont été obtenus à l'aide d'un appareil CONCEPT II H-H (Kratos Anatical Ltd) en utilisant la technique du Fast Atom Bombardment (FAB). Les produits solubilisés dans l'éthanol sont déposés sur la canne d'injection, puis sont 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 obtenues correspondent alors à $M+23$. Les intensités de réponse obtenues pour les différents produits ne sont pas toujours proportionnelles aux quantités respectives des produits contenus dans l'échantillon, car les produits sont plus ou moins solubles dans la matrice.

C-2- Séparation des produits

C-2-1- Chromatographie flash

Les éluants utilisés sont les mêmes que pour les CCM. L'élution s'effectue sous pression d'azote sur une silice de granulométrie 220-440 mesh ASTM.

C-2-2- RMN

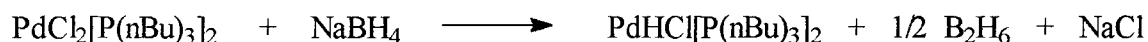
Deux types d'appareils ont été utilisés : le spectromètre BRUCKER WP 80 pour les composés phosphorés, AM 400 pour les monoéthers du saccharose.

C-2-3- IR

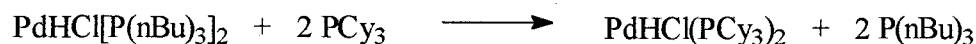
Les spectres infrarouges des solides ont été enregistrés sous forme de pastilles de KBr. L'appareil utilisé est un spectromètre NICOLET série 510 FT à transformée de Fourier permettant une gamme de nombre d'onde comprise entre 200 et 4000 cm^{-1} .

D- PROTOCOLES OPERATOIRES

D-1- Télomérisation du butadiène

D-1-1- Synthèse du complexe π -allylique de palladium1^{ère} étape :

1 g de $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{nBu})_3]_2$ (1,72 mmol) est pesé dans le tube de Schlenck de réaction. On ajoute 25 ml d'éthanol dégazé. Dans un autre tube de Schlenck, on pèse 0,08 g (2,12 mmol) de NaBH_4 auquel on ajoute 40 ml d'éthanol dégazé. La solution de NaBH_4 est transférée lentement dans le tube de réaction : la solution devient bordeaux marron foncé. On laisse agiter 1 heure à température ambiante.

2^{ème} étape :

On pèse 1,75 g (6,25 mmol) de PCy_3 dans un tube de Schlenck. La solution marron de $\text{PdHCl}[\text{P}(\text{nBu})_3]_2$ est transférée sur la phosphine. On laisse agir 1 heure. Le solvant est ensuite éliminé en tirant sous vide. On obtient un résidu marron que l'on lave avec 2 volumes de 10 ml d'hexane, 2 fois 20 ml d'un mélange d'eau et d'éthanol (1:1), puis 15 ml de méthanol. On sèche en tirant sous vide. On obtient une poudre blanche sensible à l'air. La formation de l'hydrure de palladium est confirmée par spectrométrie infrarouge.

IR (KBr) : 2919, 2878, 2000 (Pd-H), 1439, 1168, 998

D-1-2- Mode opératoire type

Le mode opératoire est le même pour tous les essais catalytiques. Les quantités de produits utilisées ont été indiquées dans les différentes parties concernant les différents tests. Lors des réactions en milieu biphasique, nous avons introduit en premier lieu l'eau, puis le solvant organique.

Le saccharose, le palladium et la phosphine sont introduits dans l'autoclave contenant un barreau aimanté sans précautions particulières. 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°C par un cryostat. Le butadiène est piégé dans un tube de Schlenck refroidi à -40°C grâce à un Dewar contenant un mélange acétone/azote liquide; il est ensuite transféré sous pression d'azote dans l'autoclave à l'aide d'un fil de transfert. L'agitation magnétique est déclenchée en même temps que le chauffage obtenu par circulation d'eau préchauffée à 80°C dans la double enveloppe.

L'utilisation d'un autoclave à double enveloppe permet de diminuer la période de chauffe (10 à 15 mn). Pour tous les essais catalytiques, cette période est comptabilisée dans la durée de réaction : le début de la réaction correspond au déclenchement du chauffage et de l'agitation.

Lorsque la réaction est terminée, l'autoclave est refroidi par circulation d'eau froide. L'ouverture de la vanne de l'arrivée de gaz permet l'évacuation du butadiène n'ayant pas réagi.

D-2- Ouverture d'époxyde

D-2-1- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

α - Ouverture de l'époxybutane par le saccharose

Le saccharose (14,3 mmol soit 4,9 g) est dissous dans 1,3 ml de soude 1 N fraîchement préparée, de manière à obtenir une solution saturée à 90°C .

Le $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est pesé à l'abri de l'air, puis est dissous dans 2 ml de THF fraîchement distillé. On obtient une solution de couleur marron foncé. Cette solution est transférée sur le sirop de saccharose chauffé à 90°C : deux phases distinctes sont obtenues. La phase supérieure, composée du THF, s'éclaircit au contact de la phase inférieure qui se colore progressivement en

bordeaux. L'époxybutane (28,7 mmol soit 2,5 ml) est ensuite ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel.

Au cours de la réaction, on observe une décoloration progressive de la phase supérieure qui passe du marron foncé au jaune clair.

Après 24 h de réaction, on obtient un brut réactionnel biphasique. La phase supérieure est un liquide jaune clair et la phase inférieure est un liquide visqueux de couleur bordeaux foncé. Les deux phases sont séparées, puis évaporées par tirage sous vide. Les produits ainsi obtenus sont acétylés et analysés par GC.

β - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose

Le mode opératoire est le même que pour l'époxybutane.

D-2-2- Cluster $\{Sn[Co(CO)_4]_2\}_2$

α - Synthèse du cluster $\{Sn[Co(CO)_4]_2\}_2$

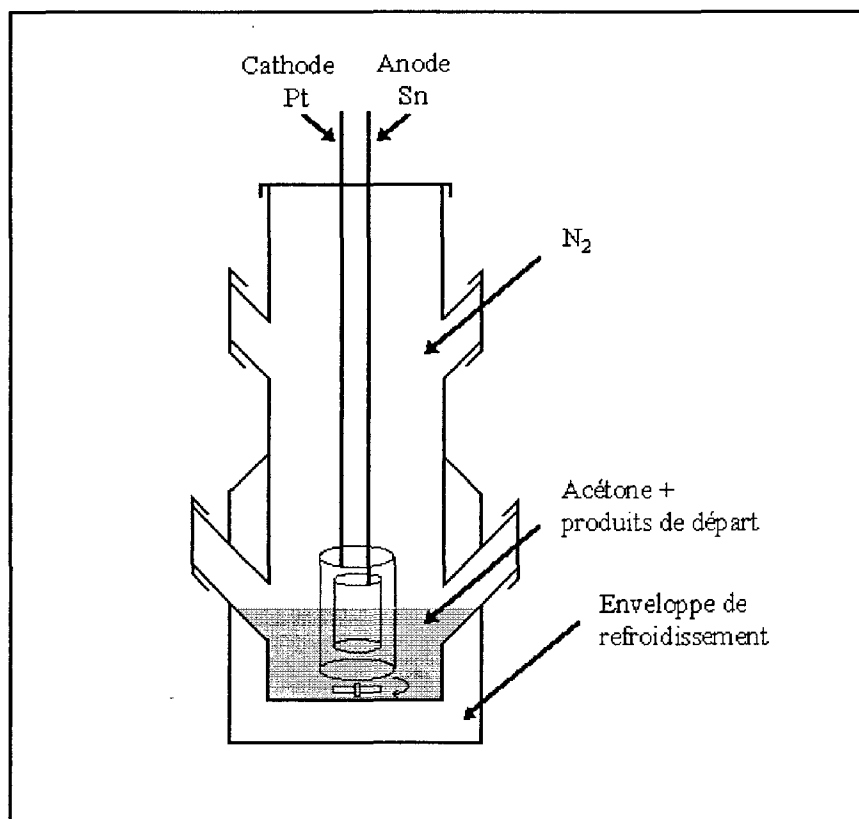
Le $Co_2(CO)_8$ (0,6 mmol soit 200 mg), l'électrolyte NBu_4PF_6 (2 mg) et l'acétone (25 ml) sont introduits dans la cellule électrochimique. Au cours de l'électroréduction de $Co_2(CO)_8$, la couleur passe du marron clair ($Co_2(CO)_8$), au rouge orangé ($Sn[Co(CO)_4]_4$) puis au vert ($\{Sn[Co(CO)_4]_2\}_2$). Aucun précipité n'apparaît. Le courant moyen qui passe à travers la solution est de 0,7 Ampère. La cellule doit être refroidie par un passage d'eau froide. L'électroréduction est poursuivie jusqu'au passage de 225 Coulombs (10 mn).

Après réduction, la solution est transférée sous courant d'azote dans un tube de Schlenck à l'aide d'une canule terminée par un embout fait de papier filtre afin d'éliminer le sel de fond (NBu_4PF_6). Après tirage sous vide du solvant à température ambiante, on obtient un résidu noir qui est dissous dans 1 ml d'acétone (le cluster vert est soluble dans l'acétone) et 20 à 40 ml de pentane fraîchement distillé. La solution est filtrée avec la canule dans un tube de Schlenck propre. L'opération est recommencée une seconde fois. Un dernier lavage est alors fait avec uniquement 20 à 40 ml de pentane. On laisse sous agitation pendant 10 min, puis, on filtre. Les restes de solvants sont évaporés en tirant sous vide. On obtient environ 260 mg de poudre vert

foncé (rendement en produit brut 96 %). La pureté du composé ainsi obtenu est vérifiée par spectrométrie infrarouge. Le cluster vert est conservé au congélateur sous atmosphère d'azote.

IR (KBr) : 2066 (vs), 1993 (vs), 1978 (i), 538 (vs), 521 (i), 483 (i), 416 (i)

Fig IV-4 : Electroréduction de Sn



β - Ouverture de l'époxydodécane par des alcools

Nous avons à chaque fois évité de solubiliser directement le catalyseur dans l'époxyde car celui-ci se polymérise à son contact.

L'ordre d'introduction des produits dans le réacteur est donc :

- 1) le saccharose et le catalyseur
- 2) l'alcool
- 3) l'époxyde

Les réactions sont effectuées dans un tube de Schlenck sous pression d'azote. L'alcool utilisé est mis en excès ([alcool]:[époxyde] = 3:1) jouant ainsi le rôle de substrat et de solvant.

A une suspension de $\{\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}_2$ (0,13 mmol soit 115 mg) dans l'alcool (10 ml) sous atmosphère inerte, on rajoute goutte à goutte l'époxydodécane (25 mmol soit 4,6 g). Le mélange réactionnel est agité à 60°C entre 10 minutes et 1 heure.

Après réaction, la solution est filtrée sur colonne d'alumine basique afin d'éliminer le catalyseur. Les produits sont analysés par GC Cp Sil 5.

γ - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose

Le mode opératoire utilisé est le même que ci-dessus. Les solvants testés sont : le DMF, le DMSO et l'eau.

D-2-3- Les sels de lanthanides

α - Synthèse de triflate d'ytterbium : $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

Helvetica Chimica Acta, 66 (1984) 1296

L'oxyde d'ytterbium à 99 % de pureté (2,5 mmol soit 1 g de Yb_2O_3) est pesé dans le tube de réaction sous atmosphère d'argon. On ajoute 2,5 ml d'une solution aqueuse d'acide trifluoroacétique (50/50 en volume). On chauffe à ébullition pendant 1 heure. Le mélange réactionnel est ensuite filtré pour éliminer le Yb_2O_3 n'ayant pas réagi. L'eau est éliminée en tirant sous vide. $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ est séché par chauffage sous vide à 180°C pendant 48 heures. On obtient une poudre blanche très sensible à l'oxygène de l'air. Le catalyseur est stocké dans un tube de Schlenck sous atmosphère d'argon.

β - Ouverture de l'époxydodécane par le méthanol

Les réactions sont effectuées dans un tube de Schlenck sous pression d'azote. Le méthanol utilisé est mis en excès, jouant ainsi le rôle de substrat et de solvant. [méthanol]:[époxydodécane] = 10:1. Le solvant en excès est évaporé en tirant sous vide.

- YbCl₃

A une suspension de YbCl₃ (0,8 mmol soit 224 mg) dans le méthanol (2 ml) sous atmosphère inerte, on rajoute goutte à goutte l'époxydodécane (8 mmol soit 1,75 ml). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante durant 2 h 30.

- Yb(OTf)₃

Le mode opératoire est le même que pour YbCl₃ (Yb(OTf)₃ : 496 mg).

*γ - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en présence de
Yb(OTf)₃*

Le saccharose (1 mmol soit 0,34 g) et le Yb(OTf)₃ (0,8 mmol soit 496 mg) sont placés dans un tube de Schlenck. L'air est éliminé par trois purges "vide-azote". L'eau (0,5 ml), préalablement dégazée, est ajoutée sous atmosphère d'azote. L'époxydodécane (8 mmol soit 1,75 ml) est ensuite ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité durant 24 h à 80°C. Après réaction, l'eau est évaporée en tirant sous vide. Les produits sont acétylés puis, analysés par GC.

D-2-4- Les alcoolates

α - Synthèse d'éthers α -hydroxybutyliques de saccharose

Le saccharose (10 mmol soit 3,42 g) est introduit dans le tube de Schlenck. L'air est éliminé par trois purges "vide-azote". Une solution de soude à 1 % (15 ml) est ajoutée sous atmosphère d'azote. On ajoute ensuite goutte à goutte l'époxybutane (10 mmol soit 0,9 ml). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante durant 24h. Après réaction, la solution est neutralisée avec de l'acide acétique glacial. Les solvants sont éliminés par tirage sous vide à 80°C. Les produits sont ensuite acétylés, puis analysés par GC.

β - Synthèse d'éthers α -hydroxydodécyliques de saccharose

Le saccharose (5 mmol soit 1,7 g) et le méthylate de sodium (0,5 mmol soit 200 mg) sont introduits dans le tube de Schlenck. L'air est éliminé par trois purges "vide-azote". Le DMSO (10 ml), préalablement dégazé, est ajouté sous atmosphère d'azote. On ajoute ensuite goutte à goutte l'époxydodécane (0,5 mmol soit 1,1 ml). Le mélange réactionnel est chauffé à 98°C pendant 2 h. La suite du protocole est le même que pour l'époxybutane.

D-2-5- Les amines

L'ordre d'introduction des produits dans le réacteur est :

- 1) le saccharose
- 2) le solvant approprié
- 3) l'amine
- 4) l'époxyde

La triméthylamine est obtenue par évaporation d'une solution de triméthylamine à 45 % dans l'eau. La triméthylamine est piégée dans un tube de Schlenck refroidi à -15°C grâce à un Dewar contenant un mélange azote liquide / acétone.

***α - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose sans solvant
catalysée par NMe_3***

Le saccharose (40 mmol soit 13,7 g) est introduit dans un autoclave SOTELEM de 100 ml. L'air est éliminé par 3 purges "vide-azote". Le réacteur est refroidi à -5°C grâce à de l'azote liquide tout en maintenant une légère agitation. La triméthylamine (3 mmol soit 200 μl), puis l'époxyde (210 mmol) sont ajoutés sous courant d'azote.

Le réacteur est agité à 120°C . En fin de réaction, on obtient un mélange visqueux de couleur blanc cassé.

***β - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en milieu
organique***

Le saccharose (5 mmol soit 1,7 g) est introduit dans le réacteur (tube de Schlenck ou autoclave). L'air est éliminé par trois purges "vide-azote". Le solvant (3 ml), préalablement dégazé, est ajouté sous atmosphère d'azote. Le réacteur est chauffé à 120°C jusqu'à ce que le saccharose soit complètement dissous. A cette solution de saccharose à 120°C , sont ajoutés successivement l'amine (0,5 mmol) et l'époxydodécane. Après réaction, le solvant est évaporé sous pression réduite de manière à obtenir un produit solide sous forme d'une poudre bien sèche et bien homogène qui sera acétylée, puis analysée en chromatographie.

γ - Ouverture de l'époxydodécane par le saccharose en milieu aqueux

Le mode opératoire est le même que celui décrit ci-dessus. Le solvant est soit l'eau (1 ml) soit la soude 1N (0,5 ml).

Dans le cas de la catalyse micellaire et de la catalyse de transfert de phase inverse, l'ammonium quaternaire et la cyclodextrine sont introduits en même temps que le saccharose en début de réaction. La température de réaction est de 100°C . Les autres conditions opératoires restent inchangées.

D-2-6- Synthèse de produits secondaires pour identification

Ces travaux ont été réalisés de manière à essayer d'identifier et d'isoler, si possible, les produits issus de l'ouverture de l'époxydodécane par les alcools, l'eau et les amines.

α - Préparation d'un mélange de 1-méthoxy octan-2-ol et de diol 1,2-octane

Du 1,2-époxydodécane (20 mol soit 4,37 ml) réagit en milieu basique (15 ml NaOH 25 %) avec du méthanol (0,22 mmol soit 9 ml) à 60°C pendant 3h.

β - Produits d'ouverture de l'époxydodécane par l'eau et la diméthylodécylamine

L'eau (3 ml), préalablement dégazée, est introduite sous atmosphère d'azote dans un tube de Schlenck. On rajoute ensuite successivement l'amine (0,5 mmol) et l'époxydodécane. Le réacteur est chauffé à 120°C, pendant 19 h. Après réaction, le solvant est évaporé sous pression réduite.

Les produits sont analysés par GC et par spectrométrie de masse. Certains produits d'ouverture de l'époxydodécane avec l'eau et les amines (diméthylodécylamine, triméthylamine) ont été détectés par spectrométrie de masse (ionisation chimique). Toutefois, la complexité du mélange obtenu n'a pas permis d'identifier tous les composants, ni de les isoler.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux menés au sein du laboratoire sur la sucrochimie ont mis en évidence divers problèmes rencontrés lors de la mise en œuvre d'intermédiaires à base de sucre.

En chimie organique, les matières premières utilisées à l'échelle industrielle sont le plus souvent des sous-produits des autres industries. La majorité de ces composés sont des molécules lipophiles de faible poids moléculaire et dérivant principalement du raffinage du pétrole (éthylène, propylène, butadiène, benzène,..).

Comparé à ces composés, le saccharose est un disaccharide hydrophile de poids moléculaire élevé, ayant donc des propriétés chimiques et physiques totalement différentes.

Lors de nos travaux, il a été montré que le saccharose réagissait d'autant plus facilement avec un réactif dérivé du pétrole dès lors que celui-ci était soluble ou partiellement soluble dans l'eau. Ceci est le cas du butadiène, celui-ci étant partiellement soluble dans l'eau, qui par ailleurs a donné lieu à une application industrielle en synthèse de l'octadiénol par réaction avec l'eau [145]. Ainsi, la réaction de télomérisation entre le butadiène et le saccharose a pu être réalisée en milieu aqueux.

De même, le saccharose réagit avec l'époxybutane (époxyde soluble dans l'eau) dans des conditions douces (solution basique, température ambiante) pour donner des hydroxybutyléthers de saccharose.

Mais lorsque la chaîne de l'époxyde s'allonge, des problèmes de compatibilité apparaissent entre le saccharose (solide hydrophile) et l'époxyde à chaîne grasse (liquide lipophile), rendant la réaction entre les deux réactifs difficile.

D'un point de vue plus général, les travaux d'Isabelle Pennequin [71] ont montré que les monoocyléthers et les monoctadiényléthers de saccharose ne sont que très peu solubles dans l'eau et ne présentent pas les propriétés de détergence espérées : à savoir une concentration micellaire et une tension de surface comprises respectivement entre 1-500 mg/l et 25-35 mN/m. Au vu de ces résultats, on pourrait déduire que les dodécyl et dioctyléthers seront encore moins solubles dans l'eau que les octyléthers.

Ceci resterait à vérifier expérimentalement : on peut donc se demander si la démarche à suivre la plus appropriée ne serait pas de synthétiser dans un premier temps par une voie de synthèse classique différents éthers de saccharose (octyl, dioctyl, dodécyléther,..) en quantités suffisantes pour être testés en détergence. Les résultats de ces analyses permettraient de cibler la ou les molécules intéressantes d'un point de vue industriel.

Une fois ce travail préliminaire effectué, on peut concevoir qu'un programme de recherche soit envisagé pour synthétiser ces molécules en utilisant les principes de la catalyse homogène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. E. Kirk, D. F. Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. XXII, Interscience, New York, 3 ed (1983)
- [2] a) W. C. Griffin; *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1** (1949) 311
b) W. C. Griffin; *J. Soc. Cosm. Chem.*, **5** (1954) 249
- [3] a) Sodowa, J. C. McGowan; *Tenside Surf. Det.* , **29** (1992) 109
b) J. falbe, M. Regitz; Thieme:Stuttgart, New York , (1990) 1812
c) T. Fujimoto; *New Introduction to Surface Active Agents*, Sanyo Chemical Industries, Kyoto, (1985) 126
- [4] D. Myers; *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers, (1988)
- [5] M. J. Rosen; *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd edition, John Wiley & Sons, (1989)
- [6] M. Hellsten; *Tenside Detergents* , **23** (1986)6, 337
- [7] J. Mentech, R. Beck, F. Burzio; *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1993) 185
- [8] A. C. Besemer; Technische Universiteit te Delft, thèse de doctorat, (1992)
- [9] J.M. Ballard, L. Hough, A.C. Richardson; *Carbohydr. Res.*, **34** (1974) 184
- [10] M. Berthelot; *Compt. Rend.*, **41** (1855) 452
- [11] M. Berthelot; *Ann. Chim. et Phys.*, **60** (1860) 93
- [12] G. R. Ames; *Chem. Rev.*, **60** (1960) 541
- [13] S. M. Cantor; US 2,147,241 (1939)
- [14] H. A. Goldsmith; *Chem. Rev.*, **33** (1943) 257
- [15] L. I. Ozipow; *Ind. Eng. Chem.Chem. Rev.*, **48** (1956) 1459
- [16] K. Wada; EP 275,939 (1988); *Chem. Abstr.*, **110** (1989) 173692v
- [17] L. I. Ozipow; US 2,893,990 (1959)

- [18] L. I. Ozipow, W. Rosenblatt; GP 1,916,886 (1970); *Chem. Abstr.*, **73** (1970) 66860u
- [19] R. W. Boggs; *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, **4** (1986) 154
- [20] H. Schiweck; *Chem. Ind.*, (1988) 288
- [21] a) M. Therisod, A. M. Klibanov; *J. Amer. Chem. Soc.*, **108** (1986) 5638
b) M. Therisod, A. M. Klibanov; *J. Amer. Chem. Soc.*, **109** (1987) 3977
c) S. Riva, J. Chopineau, A. P. G. Kieboom, A. M. Klibanov; *J. Amer. Chem. Soc.*, **110** (1988) 584
- [22] O. Mitsunobu; *Synthesis*, (1981) 1
- [23] a) D. Plusquellec, F. Roulleau; *Tetrahedron*, **42** (1986) 2457
b) D. Plusquellec, K. Baczko; *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 3809
c) D. Plusquellec, M. Lefeuvre; *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 4165
d) D. Plusquellec, K. Baczko; *Tetrahedron*, **46** (1991) 3817
- [24] S. Bottle, I. D. Jenkins; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 385
- [25] a) A. Gautier; *Bull. Soc. Chim.*, **22** (1874) 145
b) E. Fischer; *Chem. Ber.*, **26** (1893) 2400
c) E. Fischer; *Chem. Ber.*; **28** (1895) 1145
- [26] a) W. Königs, E. Knorr; *Chem. Ber.*; **34** (1901) 957
b) E. Fischer, B. Helferich; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **383** (1911) 68
c) D. E. Koeltzow, A. D. Ufer; *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **61** (1984) 1651
- [27] P. Rosevear, T. VanAken; *Biochemistry*, **19** (1980) 4180
- [28] J. Deisenhofer, H. Michel; *Angw. Chem.*, **101** (1989) 872
- [29] G. M. Brown, P. Dubreuil; *Canadian Journal of Chemistry*, **48** (1970) 2525
- [30] D. Balzer; *Tenside Surf. Det.*, **28** (1991) 419
- [31] R. Sowoda, J. C. McGowan; *Tenside Surf. Det.*, **29** (1992) 109
- [32] G. Arnaudis; EP 77,167 (1985)

- [33] T. Böcker, J. Thiem; *Tenside Surf. Det.* , **26** (1989) 318
- [34] F. A. Hugues, B. W. Lewis; *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **47** (1970) 162
- [35] H. Andree, B. Middelhaue; *Tenside Surf. Det.*, **28** (1991) 413
- [36] D. Plusquellec, V. Ferrières, J. N. Bertho; *Tetrah. Let.*, **36** (1995) 2749
- [37] F. Chell, G. L. Roncvo, P. J. Villa, Générale Sucrière; FR 2,614,024 (1987)
- [38] R. Miethchen, J. Holz, H. Prade; *Tetrah. Let.*, **48** (1992) 3061
- [39] V.R. Gaertner; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38** (1961) 410
- [40] F. Grundschober, V. Prey; *Zeitschrift für die Zuckerindustrie* , **9** (1962) 502
- [41] J. A. Reeder, H. B. Rayner, G. Aitken; *I & EC Product and Development* , **9** (1968) 230
- [42] E. Reinefeld, A. Frehse, K. D. Heinecke; *Zucker*, **4** (1971) 95
- [43] M. A. El-Nokaly, M. A. El-Tarbouly; *J. Dispersion Science and Technology* , **1** (1980) 373
- [44] G. R. Ames, H. M. Blackmore, T. A. King; *J. Appl. Chem.*, **14** (1964) 245
- [45] G. R. Ames; Surray, England US Patent 3,314,936 (1967)
- [46] D. Aftalion, J.M. Plecety; *Techniques de l'Ingénieur* , " Oxyalkylations", J 5890, 1-12
- [47] R.T. Morrison, R.N. Boyd; *Organic Chem.*, 5e Ed., Allyn and Bacon (Ed.), (1987) 720
- [48] R.E. Parker, N.S. Isaacs; *Chem. Reviews* , **59** (1959) 737
- [49] J.W. LeMaistre, R.B. Seymour; *J. Org. Chem.*, **13** (1948) 782
- [50] B. Guettes, H. Romanowski, P. Bischoff, P. Anders; Ger (East) DD 211,797 (1984)
- [51] S.B. Crecellius. US Patent 3,018,281 (1962)
- [52] P. Schiller; Dissertation Universität Münster (1967)
- [53] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara; *Tetrahed. Lett.* , **26** (1967) 2451

- [54] K. E. Atkins, W. E. Walker, R.M. Manyik; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 330
- [55] D. Rose, H; Lepper; *J. Organomet. Chem.*, **49** (1973) 473
- [56] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41** (1968) 454
- [57] J. Tsuji, T. Yamakawa, T. Mandai; *Tetrahedron Lett.* (1979) 3741
- [58] C. Amatore, E. Carré, A. Jutan, M. A. M'Barki; *organomet.*, **14** (1995) 1818-1826
- [59] C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand; *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 8375
- [60] L. Malesta, M. Angoletta; *J. Chem. Soc.* (1957) 1186
- [61] Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai, Y. Ishii; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 1065
- [62] P. Heimbach, P. W. Jolly, G. Wilke; *Adv. in Organomet. Chem.*, Acad. Press., N.Y., **8** (1970) 29
- [63] S. Takahashi, H. Yamazaki, N. Hagihara; *Mem. Inst. Sc. Ind. Res., Osaka Univ.*, **25** (1968) 125
- [64] J. Tsuji; *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer-Verlag, N.Y., **10** (1980) 90
- [65] D. Medema, R. van Helden,; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **90** (1971) 304
- [66] Fr. Pat. 2,079,319 (1971), Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.
- [67] P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatchenko; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 767.
- [68] P. Hayden, D. Wright, ICI; UK 2,114,974 (1982)
- [69] L.I. Zakharhin, V.V. Guseva, D.D. Sulaimankulova, G.M. Korneva; *Zhurnal Organicheskoi Khimii* , **24** (1988) 119
- [70] Henkel; Demande de brevet WO 90/13531 (1990)
- [71] I. Pennequin; Thèse de Doctorat, Lille, n° 1117 (1993)

- [72] Eridania Béghin-say; demande de brevet FR 2,693,188 (1992)
- [73] Henkel; Demande de brevet WO 92/01702 (1992)
- [74] K. Hill, B. Gruber, K.J. Weese, Henkel KGaA; *Tetrahed. Lett.*, **35** (1994) 4541
- [75] P. Daute; DE 41 28 649 A1 (1993)
- [76] P. Otera, Y. Niibo, N. Tatsumi, H. Nozaki; *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 275
- [77] H. Samain, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, F. Petit; *New J. Chem.*, **15** (1991) 367
- [78] M. Chini, P. Crotti, C. Gardelli; *Synlett.* (1992) 673
- [79] N. Kihara, N. Hara, T. Endo; *J. Org. Chem.*, **58** (1993) 6198
- [80] M.B. Hocking; *Can. J. Chem.*, **52** (1974) 2730
- [81] H. Rutzen; *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, **3** (1982) 87
- [82] A.K. Maiti, P. Bhattacharyya; *Tétrah.*, **50** (1994) 10483
- [83] E.A. Braude, A.A Webb; *J. Chem. Soc.* (1958) 3328
- [84] H.O. House, R.L. Wasson; *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1956) 4394
- [85] E.J. Vandenberg; *J. Polym. Science A1*, **7** (1969) 525
- [86] K. Weissermel, H.J. Arpe; *Chimie Org. Ind.* (1981) 138
- [87] H.C. Chitwood, B.T. Freure; *J. Am. Chem. Soc.*, **68** (1946) 680
- [88] A.R. Seston, E.C. Britton; *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 3606
- [89] R.D. Schuetz; *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 1881
- [90] R. Fuchs, C.A. Vanderwerf; *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 1631
- [91] C.A. Vanderwerf, R.Y. Heisler; *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1956) 1231

- [92] C.A. Stewart, C.A. Vanderwerf; *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1956) 1259
- [93] L. Smith, S. Skyle; *Acta Chem. Scan.*, **5** (1951) 1415
- [94] Beilsten; *Handbuch der Organische Chemie*, **6** (1967) 4062
- [95] T. Mall, H. Stamm; *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 4812
- [96] J.L. Eisenmann, R.L. Yarmartino, J.F. Howard; *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 2102
- [97] J.L. Eisenmann; *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 2706
- [98] A. Nishinaga, T. Nakamura, S. Nakamura; *6th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Vancouver, abstract of paper P12 (1988) 5
- [99] G.H. Posner, D.Z. Rogers, C.M. Kinzing; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, **17** (1978)7, 487
- [100] a) J. Otera, S. Matsuzaki; *Synthesis* (1986) 1019
b) J. Otera, S. Matsuzaki; Jap. Pat. 61-271 240 (1986)
- [101] J. Otera, Y. Niibo, N. Tatsumi, H. Nozaki; *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 275
- [102] J.T. Patton, W.F. Schulz; US 3,346,557 (1967)
- [103] A.W. Anderson; US 2,902,478 (1959)
- [104] M. Hasegawa, H. Muroki; JP 63 35,590
- [105] J.P. Salvi; Mémoire de DEA de Chimie Organique Fine, Lyon (1991)
- [106] P. Leprince, A. Chauvel, J-P. Catry, L. Castex; *Procédés de pétrochimie*, Ed. Technip (1971) 121
- [107] J. Chatt, S; Ahrland, N.R. Davies; *J. Chem. Soc.*, **276** (1958) 88
- [108] F. Joo, M.T. Beck; *Reaction Kinetic & Cata. Lett.*, **2** (1975) 257
- [109] E.G. Kuntz; FR 2,338,253 (1976) Rhône-Poulenc

- [110] E.G. Kuntz; FR 2,366,237 (1976) Rhône-Poulenc
- [111] E.G. Kuntz; *Chemtech* (1987) 570
- [112] G. Peiffer, S. Chhan, A. Bendayan; *J. Mol. Catal.*, **59** (1990) 1
- [113] J.L. Eisenmann, R.L. Yamartino, J.F. Howard; *J. of Organic Chem.*, **26** (1961) 2102
- [114] H. Samain; Thèse de Doctorat, Lille (1989)
- [115] A. Cabrera, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.* **47(1)** (1988) 11
- [116] A. Cabrera, H. Samain, A. Mortreux, F. Petit, *Organometallics* **9** (1990) 959
- [117] H. Kagan, J.L. Namy; *Tetrah.*, **42** (1986) 6575
- [118] M. Bednarski, C. Maring; *Tetrah. Lett.*, **24** (1983) 3451
- [119] N. Mine, Y. Fujiwara; *Chem. Lett.* (1986) 357
- [120] H. Kagan, A.E. Vougioukas; *Tetrah. Lett.*, **28** (1987) 5513
- [121] S. Kobayashi; *Tetrah. Lett.*, **33** (1992) 6815
- [122] a) S. Kobayashi, I. Hachiya; *Tetrah. Lett.*, **33** (1992) 1625
b) S. Kobayashi; *Chem. Lett.* (1991) 2187
- [123] A. Kawada, *Chem. Comm.* (1993) 1157
- [124] J. Inanaga; *Chem. Comm.* (1993) 1090
- [125] M. Chini; *Tetrah. Lett.*, **35** (1994) 433
- [126] E. Gérard; Thèse de Doctorat, Lille (1995)
- [127] N.V. Kozak, Yu.N. Nizsel'skii; *Teor. Eksp. Khim.*, **24** (1988) 155; CA **110** (1989) 23029v
- [128] V.N. Andreev, G.N. Petrov, L.I. Starunskaya, F.K. Kogan; *Epoksidnye Monomery Epokdsinye Smoly* (1975) 292; CA **85** (1976) 6136a

- [129] V.F. Antipova, V.I. Melamed, G.N. Petrov; *Kauch. Rezina*, **31** (1972) 14; CA 76 (1972) 128390p
- [130] M.F. Sorokin, L.G. Shode, V.N. Stokozenko; *Zh. Org. Khim.*, **13** (1977) 576; CA 87 (1977) 22091d
- [131] H. Rutzen; *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, **3** (1982) 87
- [132] H. des Abbayes; *Israel J. of. Chem.*, **26** (1985) 249
- [133] Y. Goldberg; Phase Transfert Catalysis, "Selected and Applications", Gordon and Breach science Publishers (1992)
- [134] L.J. Mathias, R.A. Vaidya; *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 1093
- [135] D. Duchene, D. Wouessidjewe; *J. Coord. Chem.*, **27** (1992) 223
- [136] W. Saenger; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 344
- [137] G. Wenz; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33** (1994) 803
- [138] B. Casu, M. Reggiani, G.R. Sanderson; *Carbohydr. Research*, **76** (1979) 59
- [139] a) K. Takahashi, K. Hattori; *J. Inclu. Phem. and Mol. Recogn. Chem.*, **17** (1994) 1
b) JJ. Aaron, B. Laassis, M. Carmen Mahedro; *Inclu. Phem. and Mol. Recogn. Chem.*, **18** (1994) 69
- [140] a) R. Fornasier, F. Marcuzzi, U. Tonellato; *Inclu. Phem. and Mol. Recogn. Chem.*, **18** (1994) 81
b) R. Ravichandran, S. Divakar; *J. Mol. Catal.*, **93** (1994) L247
- [141] Y. Hu, A. Harada, S. Takahashi; *Synthetic Comm.*, **18** (1988) 1607
- [142] N. Tanaka, A. Yamaguchi, Y. Araki; *Chem. Lett.* (1987) 715
- [143] H.A. Zahalka, H. Alper; *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 1854
- [144] J.T. Lee, H. Alper; *Tetrahed. Lett.*, **31** (1990) 1941
- [145] E. Monflier; Habilitation à diriger des recherches, Lille (1995)

