



**HAL**  
open science

# Nouveaux agrotensioactifs glycolipidiques : synthèse, propriétés physico-chimiques et application en polymérisation

Cédric Epoune Lingome

► **To cite this version:**

Cédric Epoune Lingome. Nouveaux agrotensioactifs glycolipidiques : synthèse, propriétés physico-chimiques et application en polymérisation. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0150 . tel-00740239

**HAL Id: tel-00740239**

**<https://theses.hal.science/tel-00740239>**

Submitted on 9 Oct 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **THESE**

Présentée devant

**L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON**

Pour l'obtention du  
**DIPLOME DE DOCTORAT**

Ecole Doctorale de Chimie de Lyon  
*Spécialité Chimie*

Par

**Cédric EPOUNE LINGOME**

## **NOUVEAUX AGROTENSIOACTIFS GLYCOLIPIDIQUES: SYNTHESE, PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET APPLICATION EN POLYMERISATION**

Directeur de thèse : Dr Yves QUENEAU

Présentée et soutenue le 16 décembre 2011

### **Jury :**

Mme Catherine Pinel, Directeur de recherches au CNRS, IRCELYON	Présidente
M. Michel Paquot, Professeur à l'Université de Liège-Faculté de Gembloux, Belgique	Rapporteur
Mme Valérie Molinier, Maître de conférences à l'ENSC de Lille	Rapporteur
Mme Sylvie Moebs, Maître de conférences à l'INSA de Lyon	Examineur
Mme. Carine Alfos, Directrice de développement, ITERG, Pessac	Examineur
M. Yves Queneau, Directeur de recherches au CNRS, INSA de Lyon	Examineur
M. Benoit Gadenne, Responsable de projets lipochimie, ITERG, Pessac	Invité

# REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord l'institut LISA-Carnot et l'ITERG qui ont financé cette thèse réalisée au sein du département de lipochimie de l'ITERG à Pessac et au laboratoire de chimie organique et bio-organique de l'INSA de Lyon de l'ICBMS (Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires).

Je tiens à remercier monsieur Alain DOUTHEAU, professeur des universités à l'INSA de Lyon pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Monsieur Yves QUENEAU, Directeur de recherches au CNRS et madame Carine ALFOS, Directrice de développement à l'ITERG, je vous exprime mes sentiments les plus sincères pour m'avoir non seulement accordé votre confiance pour réaliser ces travaux de recherche, mais aussi pour les avoir dirigés avec enthousiasme, avec votre grande disponibilité malgré un emploi du temps surchargé.

J'adresse également mes profonds remerciements à monsieur Michel PAQUOT, responsable de l'unité de chimie biologique et industrielle de la faculté de Gembloux-Liège (Belgique) et madame Valérie MOLINIER, maître de conférences à l'ENSC de Lille d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que madame Catherine PINEL, Directeur de recherches au CNRS, IRCELyon d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

J'exprime ma gratitude particulièrement à madame Sylvie MOEBS, maître de conférence de l'INSA de Lyon et monsieur Benoît GADENNE, chef de projet de lipochimie à l'ITERG pour leur disponibilité durant ces trois années. Je vous remercie pour vos discussions scientifiques et techniques enrichissantes que vous m'avez apporté au jour le jour, qui ont fortement contribué au bon déroulement de ce projet et m'ont permis d'acquérir des connaissances tant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle sémi-industrielle.

Je tiens également à remercier Rachida et Karine, techniciennes au département de lipochimie de l'ITERG pour leur sympathie, leur disponibilité, leur soutien et leurs conseils aux techniques d'évaluation physico-chimiques des tensioactifs et des synthèses à l'échelle pilote au cours de mon séjour à l'ITERG.

Mes remerciements s'adressent également à Stéphane Chambert et Laurent Soulère, maître de conférences à l'INSA sans oublier mes collègues doctorants, post-doctorants, stagiaires en master et en école d'ingénieur : Ouais, Fahima, Christophe, Sébastien, Riu, Maud, Yanis, Yong et la technicienne du laboratoire : Lucie, pour leur implication dans la bonne ambiance au sein du laboratoire.

J'adresser une dédicace toute particulière à Mohammad Sabbah qui m'a soutenu moralement – dans tous les sens du terme – et sur qui j'ai toujours pu compter pendant la thèse. Sa bonne humeur, son sens de l'amitié et son énergie m'ont beaucoup aidé. Pendant ces années, j'ai gagné un vrai ami. Je te remercie une fois de plus pour tout.

Enfin, j'adresse des remerciements à mon p'tit bout Eytan et à mon épouse Elodie qui ont partagé avec moi les peines et les joies sans jamais faillir, en me transmettant leur optimisme.

# ABRÉVIATIONS

$\gamma$ : tension superficielle

[ $\alpha$ ]: pouvoir rotatoire  $20D$

**Ac** : Acétyle

**AcOEt** : Acétate d'éthyle

**AHA** :  $\alpha$ -hydroxy-acide

**APG**: alkylpolyglycosides

**APTS** acide para toluène sulfonique

**Bn**: benzyle

**Cat.:** catalyseur

**CDCl<sub>3</sub>**: Chloroforme deutéré

**CD<sub>3</sub>OD**: méthanol deutéré

**CMC**: concentration micellaire critique

**COSY** : Correlation spectroscopy

**CTAB**: bromure de cetyltriméthylammonium

**DABCO**: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

**DAME** : Dichlorométhane/Acétone/Méthanol/Eau

**DBSa** : acide dodécyle benzène sulfonique

**DEPT** : Distortionless enhancement by polarisation transfert

**DMF**: *N,N*-diméthylformamide

**DMI** : diméthyl isosorbide

**DMSO**: diméthylsulfoxyde

**DS**: degré de substitution

**éq.:** équivalent

**ESI** : ionisation électro-spray

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène)

**HSQC** : Heteronuclear multiple bond correlation

**Hz** : hertz

***m*-CPBA**: acide métachloroperbenzoïque

**MeOH** : méthanol

**mol.:** molaire

**n.d.** : non déterminé

**PEG** : polyéthène glycol

**Pf**: point de fusion

**Ph**: phényle

**ppm**: partie par million

**Rdt** : rendement

**Rf**: rapport frontal

**RMN**: résonance magnétique nucléaire

**SM**: spectrométrie de masse

**T.A.**: température ambiante

**THF**: tétrahydrofurane

**vs** : contre (versus)

# SOMMAIRE

<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b> .....	<b>9</b>
<b><u>PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</u></b> .....	<b>15</b>
<b>I. LES TENSIOACTIFS : GENERALITES</b> .....	<b>17</b>
I.1. Description .....	17
I.2. Les différentes classes de tensioactifs .....	20
I.2.1. Les tensioactifs anioniques .....	20
I.2.2. Les tensioactifs cationiques .....	21
I.2.3. Les tensioactifs amphotères .....	22
I.2.4. Les tensioactifs non ioniques .....	22
I.3. Comportement des tensioactifs en solution .....	23
I.3.1. Tension superficielle .....	23
I.3.2. La concentration micellaire critique (CMC) .....	24
I.3.3. Emulsification .....	25
I.4. Le marché des tensioactifs .....	27
I.5. Les domaines d'applications .....	28
I.5.1. Secteur de la détergence .....	28
I.5.2. Secteur de la cosmétique .....	28
I.5.3. Secteur industriel .....	29
<b>II. LES TENSIOACTIFS DERIVES DE SUCRES : LEURS SYNTHESSES ET LEURS APPLICATIONS</b> .....	<b>30</b>
II.1. Alkylglucosides .....	30
II.2. Esters de sorbitan .....	32
II.3. <i>N</i> -Alkanoyl- <i>N</i> -alkyl glucamides .....	33
II.4. Esters de saccharose (sucroesters) .....	34
II.4.1. Domaines d'applications des sucroesters .....	35

II.4.2. Voies de synthèse .....	36
II.5. Les esters de méthylglucoside .....	37
II.6. Les éthers de sucres .....	38
<b>III. LA VALORISATION DES HUILES VEGETALES.....</b>	<b>41</b>
III.1. Généralités sur les huiles végétales .....	41
III.1.1. Sources de matières premières .....	41
III.1.2. Propriétés physiques et chimiques .....	42
III.1.3. Le marché des huiles végétales .....	44
III.1.3.a. Dans le monde .....	44
III.1.3.b. En Europe .....	45
III.1.3.c. En France .....	45
III.1.4. Applications non-alimentaires des huiles végétales.....	46
III.1.4.a. Les huiles végétales comme émoullents .....	47
III.1.4.b. Les huiles végétales dans la formulation des pesticides .....	48
III.1.4.c. Les huiles végétales comme additifs de lubrifiants.....	49
III.1.4.d. Les huiles végétales pour la synthèse de biopolymères .....	50
III.1.4.e. Les huiles végétales pour la production de tensioactifs .....	54
<b>IV. EPOXYDATION EN SYNTHESE ORGANIQUE .....</b>	<b>61</b>
IV.1. Généralités.....	61
IV.2. Préparation des époxydes .....	61
IV.2.1. Epoxydation asymétrique .....	63
IV.2.2. Epoxydation d'esters gras insaturés.....	66
IV.3. Réactivité des époxydes .....	68
IV.3.1. Ouverture d'un époxyde en milieu acide.....	68
IV.3.1.a. Ouverture d'époxyde par des acides carboxyliques ou sulfoniques .....	69
IV.3.1.b. Par des amines .....	72
IV.3.1.c. Par des alcools.....	72

IV.3.2. Ouverture d'époxyde en milieu basique .....	74
IV.3.2.a. Ouverture d'époxyde gras par des polyols saccharidiques en milieu basique...	76

**RESULTATS ET DISCUSSIONS ..... 79**

**I. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATION D'ÉPOXY ET DIHYDROXY  
STEARATE DE SUCRES PAR TRANSESTERIFICATION ..... 81**

I.1. Synthèse d'époxy et dihydroxy stéarate de méthylglucoside.....	83
I.1.1. Synthèse d'époxy stéarate de méthylglucoside .....	83
I.1.1.a. Couplage par transestérification .....	83
I.1.1.b. Purification des monoesters 2.....	85
I.1.1.c. Caractérisation des monoesters 2.....	86
I.1.2. Synthèse de dihydroxy stéarate de méthylglucoside .....	88
I.1.2.a. Hydrolyse.....	88
I.1.2.b. Purification et caractérisation des monoesters 4.....	90
I.2. Bilan .....	92
I.3. Synthèse d'époxy et dihydroxy stéarate de sorbitol.....	92
II.3.1. Synthèse d'époxy de stéarate de sorbitol .....	92
II.3.1.a. Couplage par transestérification .....	92
I.3.1.b. Caractérisation des esters de sorbitol 5.....	93
I.3.2. Synthèse de dihydroxy-stéarate de sorbitol .....	95
I.4. Synthèse d'époxy et dihydroxy stéarate d'isomalt.....	97
I.4.1. Synthèse d'époxy stéarate d'isomalt .....	97
I.4.2. Synthèse de dihydroxy stéarate d'isomalt .....	99
I.5. Synthèse d'époxy et dihydroxy stéarate de saccharose.....	101
I.5.1. Synthèse d'époxy stéarate de saccharose .....	101
I.5.2. Synthèse de dihydroxy stéarate de saccharose .....	101
I.5.2.a. Optimisation des paramètres de la synthèse du dihydroxy stéarate de méthyle	10
.....	102

I.5.2.a.2. Influence du co-solvant.....	102
I.5.2.a.1. Influence du catalyseur de transfert de phase .....	103
I.5.2.a.2. Influence de la température.....	104
I.5.2.a.3. Utilisation d'un émulsifiant biosourcé.....	105
I.5.2.a.4. Comparaison entre le DMSO et le DMI .....	106
I.5.2.b. Synthèse de dihydroxy stéarate de saccharose par transestérification.....	106
I.6. Conclusion.....	108
<b>II. SYNTHESE D'HYDROXYALKYL ETHERS DE SUCRES PAR OUVERTURE D'EPOXYDE GRAS CENTRAL .....</b>	<b>109</b>
II.1. Ouverture d'époxyde d'alcool oléique protégé par des polyols en présence d'une base .....	110
II.1.1. Protection et époxydation de l'alcool oléique .....	110
II.1.2. Synthèse d'hydroxy oléyle éthers de sucres par ouverture d'époxyde .....	111
II.1.2.a. Influence de la base .....	112
II.2.2. Caractérisation des hydroxyéthers de méthylglucoside <b>14</b> .....	114
II.1.2.c. Bilan .....	115
II.1.3. Synthèses d'autres hydroxyalkyléthers à base de saccharose et d'isomalt .....	116
II.1.3.a. Ouverture par les sucres .....	116
II.1.3.b Déprotection des hydroxyalkyléthers de saccharose par débenzylation .....	118
II.1.4. Synthèse d'hydroxy oléyle éther de saccharose par ouverture d'alcool oléique non protégé.....	119
II.1.5. BILAN.....	121
II.2. Ouverture d'époxyde d'oléate ester par des sucres ou des dérivés de sucres en milieu acide.....	122
II.2.1. Ouverture d'époxyde par le méthylglucoside non protégé en milieu acide.....	122
II.2.1.a. Catalyse par un émulsifiant acide : DBSa (acide dodécyle benzène sulfonique) .....	124
II.2.1.b. En présence d'un un liquide ionique: ButylMéthylimidazolium tetrafluoroborate (BMImBF <sub>4</sub> ) .....	125

II.2.1.d. Caractérisation des monoéthers de méthylglucoside 3.....	127
II.2.2. Ouverture d'époxyde par des glycolipides en milieu acide .....	129
II.2.2.a. Ouverture par $\beta$ -D-octylglucopyranoside.....	129
II.2.2.a.1. Effet du catalyseur (nature et quantité) et de la dilution du milieu .....	132
II.2.2.a.2. Effet de la proportion de dérivés de sucre (octylglucoside) .....	133
II.2.2.a.3. Effet de la nature du solvant .....	134
II.2.2.b. Ouverture d'époxyde gras par d'autres dérivés glycolipidiques .....	135
II.2.2.b.1. Ouverture par le $\beta$ -D-dodécylmaltoside.....	135
II.2.2.b.2. Ouverture par le monoester dihydroxy-stéarate de méthylglucoside <b>5</b> .....	137
II.2.2.b.3. Ouverture par les monostéarate de saccharose (SP70-C®-Sisterna) .....	139
II.2.2.b.4. Ouverture par l'aniline .....	140
II.2.2.b.5. Essai d'ouverture par l'arbutine .....	141
II.2.3. Synthèse de nouveaux dérivés d'isosorbide par ouverture d'époxyde gras disubstitué .....	142
II.2.3.a. Introduction .....	142
II.2.3.b. Synthèse d'hydroxyalkyléther d'isosorbide .....	144
II.2.3.c. Caractérisation structurale des éthers <b>27</b> .....	146
II.2.4. Conclusion.....	149
II.3. Autre approche: réactivité des sulfates cycliques issus des huiles insaturées .....	150
I I.3.1. Etude réalisée à partir du sulfate cyclique du benzyloxy oléyle .....	152
II.3.2. Etude réalisée à partir du sulfate cyclique de l'oléate de méthyle .....	153
<b>III..OUVERTURE D'UN EPOXYDE GRAS CENTRAL PAR DES DIACIDES ISSUS DE LA BIOMASSE .....</b>	<b>156</b>
III.1. Introduction .....	156
III.2. Par l'acide succinique.....	158
III.3. Par l'acide malique .....	160
III.4. Ouverture d'époxyde par l'acide tartrique.....	163
III.4.1. Généralités .....	163

III.4.2. Synthèse de dérivés d'acide tartrique.....	163
III.5. Conclusion .....	166
<b>IV. EVALUATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET APPLICATION EN POLYMERISATION DES DERIVES DE SUCRES .....</b>	<b>167</b>
<b>IV.1 ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES .....</b>	<b>167</b>
IV.1.1. Introduction.....	167
IV.1.2. Tensiométrie et agrégation en solution aqueuse .....	168
IV.1.2.a. Tensiométrie .....	168
IV.1.2.b. L'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse.....	168
IV.1.2.c. Etudes des propriétés des composés synthétisés.....	170
IV.1.2.c.1. Influence de la présence du diol sur la chaîne grasse .....	171
IV.1.2.c.2. Influence de la nature du glucide .....	174
IV.1.2.c.3. Influence de la position de la tête polaire au milieu de la chaîne .....	176
IV.1.2.c.4. Influence du DS moyen .....	178
IV.1.2.c.5. Influence de la structure de l'amphiphile sur l'aire occupée .....	179
IV.1.3 Pouvoir moussant.....	181
IV.1.3.a. Généralités .....	181
IV.1.3.b. Etude du pouvoir moussant des composés synthétisés.....	183
IV.1.4. Conclusion .....	186
<b>IV.2. Synthèse de nouveaux polyuréthanes issus de dérivé d'oléate de sucre.....</b>	<b>188</b>
IV.2.1. Synthèse de polyuréthane à partir du dihydroxy-stéarate de méthylglucoside <b>4</b> .....	189
IV.2.1.a. Analyse spectrale de l'ester <b>4</b> .....	189
IV.2.1.b. Méthodologie .....	190
IV.2.1.b.1. Polymérisation dans le THF .....	191
IV.2.1.b.2. Polymérisation dans le DMF .....	196
IV.2.1.b.3. Analyse thermomécanique des polyuréthanes.....	196
IV.2.2. Synthèse de copolymères issus de l'ester <b>4</b> et de l'oléate de pentanol.....	197

IV.2.2.a. Synthèse de réseaux 3D a partir de copolymères ester <b>4</b> /OPH.....	198
IV.2.2.b. Synthèse de copolymères linéaires .....	200
IV.2.3. Conclusion .....	202
<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b> .....	<b>203</b>
<b><u>PARTIE EXPERIMENTALE</u></b> .....	<b>209</b>
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b> .....	<b>271</b>



# **INTRODUCTION GENERALE**



## INTRODUCTION GENERALE

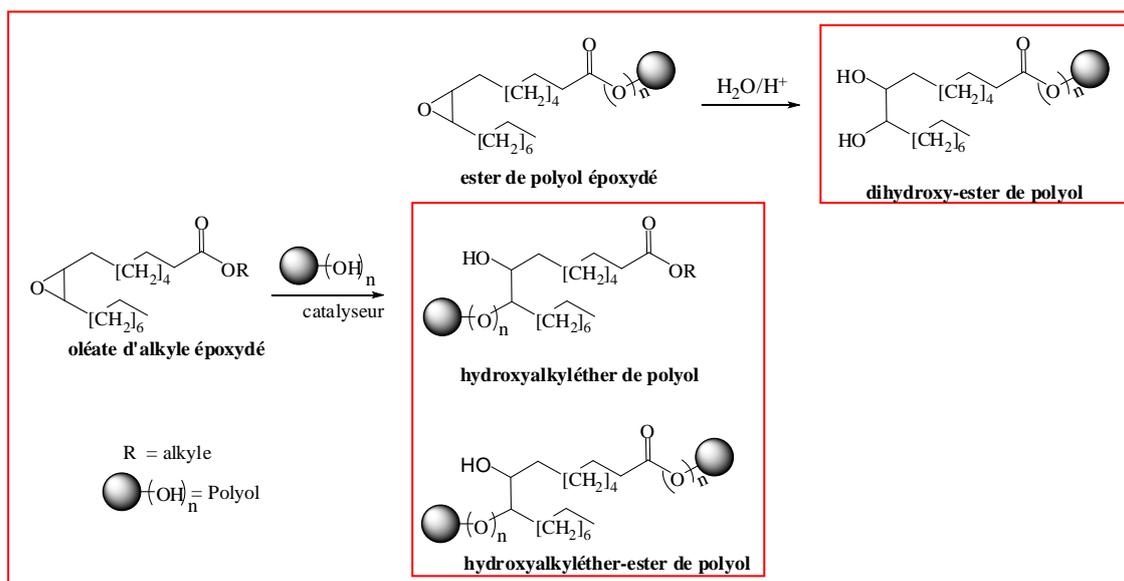
L'emploi de ressources naturelles comme matières premières propose une alternative pour la synthèse de nouveaux composés respectueux de l'environnement, notamment des agro-tensioactifs. Ces molécules au squelette amphiphile ont des propriétés physico-chimiques, qui permettent la formulation de produits de consommation courante pour la détergence ou la cosmétique et dans de nombreux autres domaines d'application en industrie tels que la métallurgie, l'industrie du cuir, des peintures ou encore du textile.

Conscients de la raréfaction progressive et l'augmentation continue du coût du pétrole et aussi des volumes importants des tensioactifs produits et éliminés chaque année, les producteurs s'intéressent davantage aux ressources issues de la biomasse. Cependant, dans le marché européen des tensioactifs, la part des produits d'origine végétale par rapport aux dérivés pétrochimiques est estimée à seulement 20%. Compte-tenu de ces enjeux, les industriels recherchent de nouvelles stratégies de synthèse pour produire des tensioactifs ayant des structures originales issues d'agro-ressources.

Les molécules tensioactives glycolipidiques obtenues à partir du greffage d'un polyol de type saccharidique (issu de la biomasse) sur une huile végétale sont largement décrites dans la littérature. Il existe entre autres les polyglycosides d'alkyle, les esters de saccharose, les esters de sorbitan, les glucosamides, les éthers de sucres. Ces derniers sont préparés par réaction des sucres avec des halogénures d'alkyle ou des époxydes gras, où l'époxyde est à l'extrémité de la chaîne alkyle. Ces époxydes sont assez réactifs vis-à-vis des nucléophiles de type alcool par exemple. En revanche, la synthèse des éthers de sucre par fonctionnalisation des époxydes centraux d'esters gras avec des polyols, afin de préparer une nouvelle famille d'hydroxyalkyléther de sucres, est encore peu étudiée et fait l'objet de cette thèse.

Dans le cadre d'une collaboration de recherche, se sont associées l'ITERG, qui développe des travaux sur les huiles époxydées et l'ICBMS (équipe COB-INSA) de Lyon spécialisé dans la chimie des sucres. L'objectif est de développer des voies de synthèse d'une nouvelle famille de glycolipides amphiphiles obtenue par fonctionnalisation des huiles végétales époxydées. Ainsi, ces agro-tensioactifs pourraient être obtenus par ouverture de la fonction époxyde par un polyol d'origine végétale et/ou par transestérification de leur

fonction ester, et ceci de façon sélective ou concomitante pour accéder à diverses structures (Schéma 1).



*Schéma 1: synthèse d'esters ou d'éther-esters glycolipidiques*

En suivant ce schéma, à partir d'un dérivé d'huile oléique époxydée, on aboutirait potentiellement à deux familles de tensioactifs : les dihydroxy-monostéarate de sucres qui peuvent être obtenus à partir de la transestérification de l'oléate d'alkyle époxydé suivie d'hydrolyse de l'oxirane. La deuxième famille est celle des hydroxyéthers de sucre du stéarate d'alkyle ou de sucre qui pourraient être obtenus par fonctionnalisation de l'époxyde et/ou du groupement ester par un polyol.

L'enjeu principal est la chimiosélectivité des sites de réactivité. En effet, en fonction des catalyseurs utilisés, il est envisageable de fonctionnaliser sélectivement le groupement ester ou le groupement oxirane. Cette dernière voie a été le moins exploitée jusqu'à présent, en particulier par des nucléophiles complexes. De plus, cette étude sera réalisée avec des polyols non protégés au préalable, pour mettre en œuvre des procédés respectant dans la mesure du possible, les principes de la chimie verte.<sup>1</sup>

Dans un premier chapitre, un état de l'art sur les tensioactifs glycolipidiques et sur la valorisation des huiles végétales, est présenté. Cela permet de dresser un état des lieux relatif à la fonctionnalisation des groupements ester et oxirane des dérivés d'huiles végétales époxydées avec différents nucléophiles, afin de préparer des molécules visant différentes applications.

Le deuxième chapitre est consacré aux résultats obtenus par la réaction d'un dérivé d'huile végétale avec des polyols non protégés issus de la biomasse, dans les conditions basiques ou acides. Ainsi, la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés amphiphiles sont présentées.

Enfin, les propriétés tensioactives des produits obtenus, ont été évaluées pour envisager leurs domaines d'application potentiels. Leur évaluation en polymérisation, permettant de préparer de nouveaux biopolymères a également été étudiée à travers une collaboration avec le LCPO (Bordeaux).



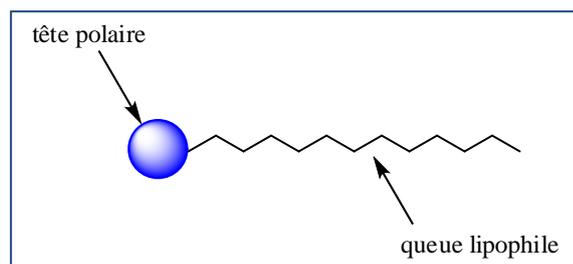
## **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**



# I. LES TENSIOACTIFS : GENERALITES

## I.1. Description

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules synthétiques ou naturelles possédant une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) liée à un groupement à caractère hydrophile (appelée tête polaire) comme illustré sur la Figure 1. Ces molécules constituées de deux parties d'affinité opposée sont dites amphiphiles.



*Figure 1: structure simplifiée d'un tensioactif*

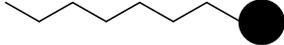
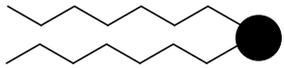
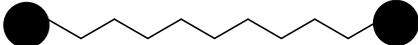
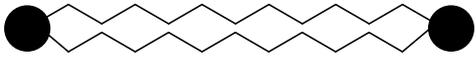
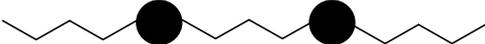
Leur structure particulière permet aux agents de surface de se concentrer :

- aux interfaces liquide-liquide à cause de l'amphiphilie qui les caractérise. Chaque groupement se dirige vers le liquide pour lequel il a le plus d'affinité.
- aux interfaces liquide-gaz et liquide-solide, le liquide repoussant vers l'extérieur les groupements qui ont une affinité opposée.

L'ambivalence de la structure et la diversité des propriétés d'usage des tensioactifs font partie depuis 1950 de notre quotidien : tantôt comme matières actives pour notre hygiène corporelle, pour le nettoyage de nos vêtements et notre vaisselle, tantôt comme auxiliaire de formulation dans la fabrication du textile et des fibres, des peintures et plastiques, dans l'industrie du papier, des pesticides et dans d'autres secteurs variés, entre autres du cuir, de la métallurgie et pour la formulation des engrais.<sup>2</sup> Leur intérêt intrinsèque, leur large production et leurs applications justifient la recherche sans cesse croissante de nouvelles structures, propriétés et performances, ainsi qu'une conscience accrue de leur impact sur l'environnement (procédés de synthèse à écotoxicité réduite, tensioactifs biodégradables, ...)<sup>3</sup>

Dans la littérature, il est décrit plusieurs types de tensioactifs qui diffèrent selon leurs structures, en d'autres termes selon la disposition et le nombre de pôles hydrophiles et

lipophiles au sein de la molécule. Le Tableau 1 récapitule tous les types de tensioactifs rencontrés dans la littérature.<sup>4</sup>

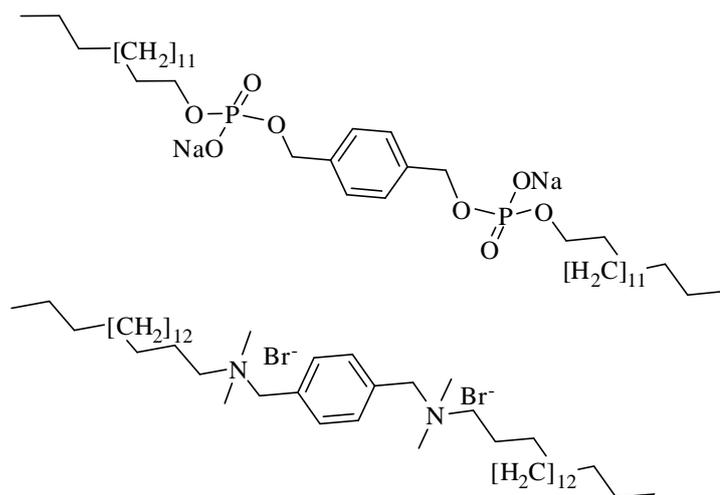
Structure du tensioactif	Types de tensioactif
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Bolaforme simple chaîne
	Bolaforme double chaîne
	Géminé

**Tableau 1:** les différents types de tensioactifs

La structure la plus courante des tensioactifs est constituée d'une tête polaire et d'une, deux ou trois chaînes lipophiles. Ils sont conventionnellement connus sous les noms respectifs de tensioactifs mono-, bi- et tricaténaires.

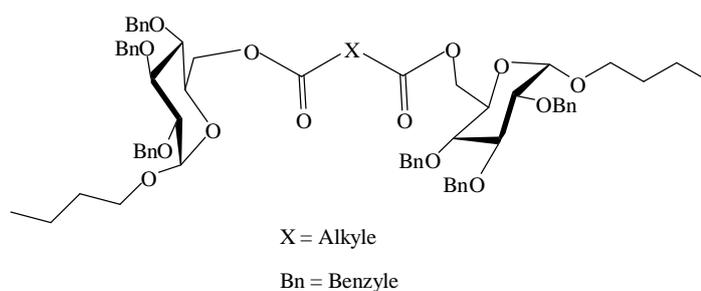
Les tensioactifs de type bolaforme sont caractérisés par la présence de deux têtes polaires. Elles sont espacées par une ou plusieurs chaînes carbonées, suffisamment longue pour éviter une grande hydrosolubilité du composé. On en trouve alors des dits à *simple* ou à *double* chaîne.

Menger et coll.<sup>5,6</sup> ont évoqué le terme *tensioactif géminé* en 1991 pour décrire les composés amphiphiles possédant séquentiellement une chaîne carbonée, un groupe ionique, un espaceur rigide, un second groupe ionique et une autre chaîne carbonée (Figure 2a). En général, tous les surfactants ayant deux groupes hydrophiles et deux chaînes carbonées avec ou sans lien espaceur entre les têtes polaires sont considérés comme **géminés**.<sup>7</sup>



**Figure 2a:** tensioactifs géminés synthétisés par Menger et coll<sup>4,5</sup>

Jusqu'à présent, un faible nombre de tensioactifs géminés saccharidiques ont été rapportés dans la littérature. La plupart de ces composés possèdent des têtes polaires de type sulfate ou ammonium quaternaire.<sup>8</sup> Quelques exceptions de tensioactifs géminés portant des têtes de sucre comme parties polaires, sont décrites. Le bras espaceur est lié aux glucides par l'intermédiaire de fonctions amine<sup>9</sup>, ester (figure 2b),<sup>10</sup> amide<sup>11</sup> ou éther<sup>12</sup>.



**Figure2b:** exemples de tensioactifs géminés : le lien espaceur est le diester

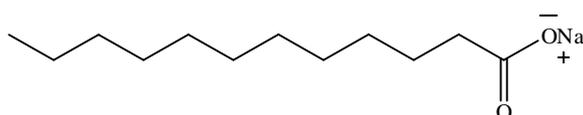
## I.2. Les différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur tête polaire en quatre grandes familles<sup>13,14</sup> : les tensioactifs anioniques dont la tête polaire est chargée négativement, les cationiques chargés positivement, les amphotères possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non-ioniques.

### I.2.1. Les tensioactifs anioniques

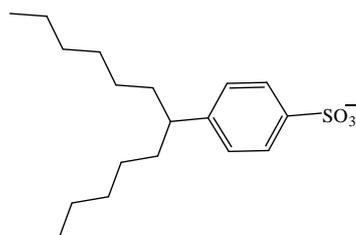
Les tensioactifs anioniques possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels. Ces composés sont les plus utilisés à l'échelle industrielle, on les retrouve principalement dans les produits cosmétiques comme le savon, les shampooings et les gels de douche, Ils ont un fort pouvoir moussant et émulsionnant, mais leur efficacité diminue en eau dure. Ils peuvent être subdivisés en trois principaux groupes<sup>15</sup> :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique. Ils sont obtenus par saponification des triglycérides d'origine animale ou végétale (figure 3a)



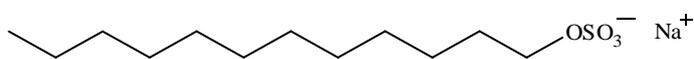
*Figure 3a : exemple de savon à base d'acide laurique*

- les composés sulfonés de formule générale  $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$  qui constituent la matière-première tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes. Les plus connus sont les alkylbenzène sulfonates linéaires ou ramifiés. Ils entrent dans la composition des pesticides en améliorant l'efficacité de traitement de lavage de sol (figure 3b).<sup>16</sup>



**Figure 3b** : exemple de tensioactif anionique sulfoné : alkyl benzène sulfonate

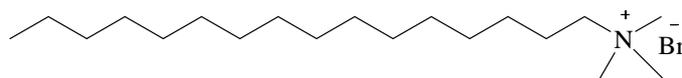
- Les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool (figure 3c). Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol. Ils ont un pouvoir moussant très élevé, mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants.



**Figure 3c** : exemple de tensioactif sulfate : le dodécyle sulfate de sodium

### I.2.2. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement.<sup>17</sup> Les plus répandus sont les dérivés d'amines quaternaires aliphatiques (figure 4).

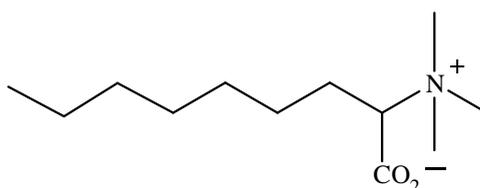


**Figure 3:** exemple de tensioactif cationique : bromure d'hexadécyle triméthylammonium

D'un point de vue industriel, leur fabrication se fait à partir d'un acide gras sur lequel on opère des transformations pour obtenir un ammonium en passant par un amide et un nitrile. De nombreuses réactions chimiques étant nécessaires pour obtenir cette famille de tensioactifs, leur coût de fabrication est nettement plus élevé.

### I.2.3. Les tensioactifs amphotères

Connus aussi sous le nom de tensioactifs zwitterioniques, ils possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative (Figure 4). Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés.

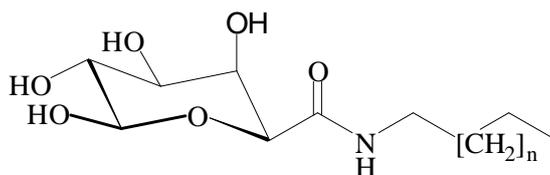


*Figure 4: exemple de tensioactif amphotère : carboxybétaine*

### I.2.4. Les tensioactifs non ioniques

Ils constituent la classe la plus récente de tensioactifs. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, d'un groupement polaire de type éther, alcool ou même amine.<sup>18</sup> Les tensioactifs polyéthoxylés ou polypropylés dérivés des alcools ont été les premiers à être mis sur le marché dans les années 1950. Ils sont obtenus par condensation d'unités oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène sur des alcools gras.

De faible coût, ils sont utilisés pour leurs performances tensioactives à faible concentration. Peu moussants, ils rentrent dans la composition des lessives. Leur faible biodégradabilité et la persistance de certains composés toxiques pour l'environnement comme les alkylphénols polyéthoxylés, ont amené les instances gouvernementales à limiter leur utilisation. Les producteurs se sont, alors, orientés vers d'autres tensioactifs non ioniques moins toxiques voire biodégradables tels que: les APG, les éthers de polyol, les alcanolamines ou les esters de polyols (ester de sorbitan, de polyglycérols, de saccharose, ...) (Figure 5).



où  $n = 1, 5, 7, 13, 15$

*Figure 5 : exemple de tensioactif non-ionique synthétisé par Paquot et coll<sup>19</sup>*

## I.3. Comportement des tensioactifs en solution

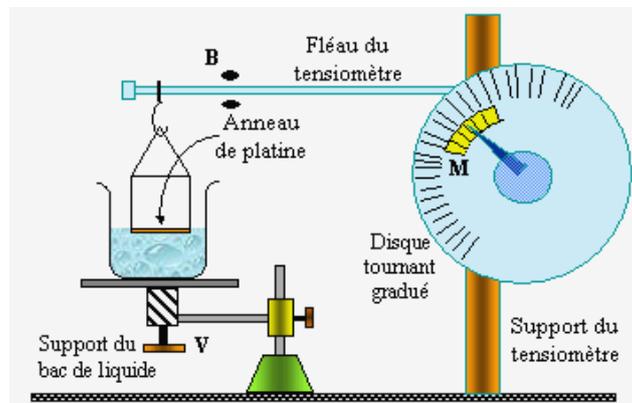
### I.3.1. Tension superficielle

La structure amphiphile des molécules tensioactives induit leur forte tendance à s'accumuler dans la zone interfaciale entre l'eau (ou solvant organique) et l'air. On observe ainsi, la modification de la tension superficielle à la surface du liquide. On parle de tension de surface  $\gamma$ , cette force définie comme l'énergie libre  $F$  par rapport à l'aire interfaciale  $A$  à la température ( $T$ ), volume ( $v$ ) et composition constants ( $n$ ).<sup>20</sup>

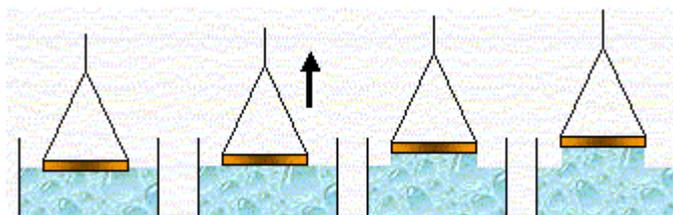
$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, v, n}$$

Expérimentalement, La tension superficielle peut être mesurée par différentes méthodes: lame de Wilhelmy (mesure de la force de mouillage qui s'exerce sur la lame), anneau de Du Noüy (mesure de la force de mouillage qui s'exerce sur l'anneau) (

Figure 6), tube de Jurin (par capillarité dans un tube), goutte pendante (mesure de la géométrie de la goutte de façon optique), goutte tournante (mesure du diamètre d'une gouttelette dans une phase lourde lorsque les deux effectuent une rotation).



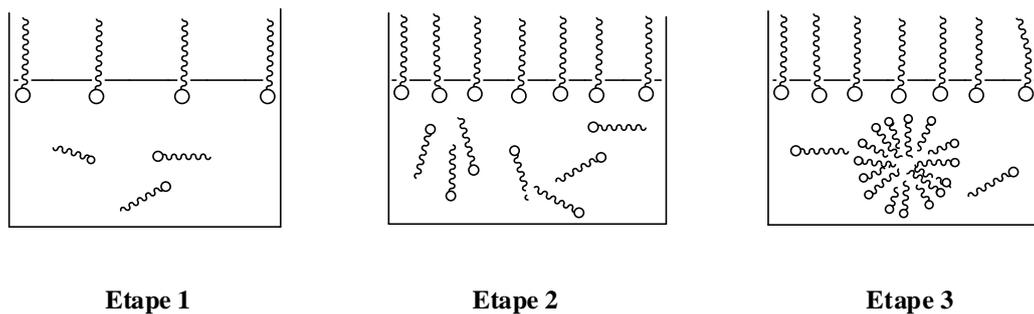
**B** : butées du fléau ; **V** : vis sans fin permettant le déplacement vertical de l'échantillon ; **M** : système de vernier pour une lecture fine de la tension.



*Figure 6 : effet de la montée de l'anneau sur la surface du liquide*

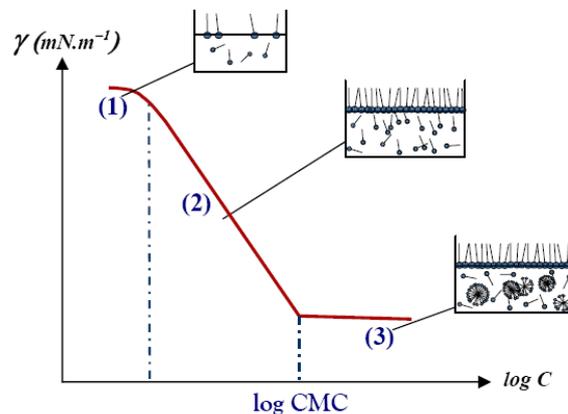
### I.3.2. La concentration micellaire critique (CMC)

Des études réalisées sur une interface eau/air ont montré qu'en rajoutant progressivement du tensioactif dans une solution, les molécules tensioactives s'accumulent à la surface du liquide au fur et à mesure que l'on augmente la concentration. Ceux-ci s'organisent préférentiellement de façon à former des micelles sous forme de monocouches compactes pour atteindre la concentration micellaire critique au-delà de laquelle le liquide est saturé en tensioactifs monomères (Figure 7).



*Figure 7 : formation des micelles dans un milieu polaire*

Expérimentalement, la CMC peut être déterminée par plusieurs méthodes. La méthode la plus connue est la mesure de la tension superficielle en fonction de la concentration. La micellisation observée à partir de la CMC, correspond à une variation brutale traduite par la «cassure» sur les courbes expérimentales de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs. Au-delà de la CMC, la tension de surface  $\gamma$  n'est presque plus affectée par l'augmentation de la concentration (étape 3) (Figure 8).



*Figure 8: détermination de la CMC par mesure de tension superficielle*

Une autre méthode de détermination de la CMC est connue. Elle consiste à mesurer des coefficients de diffusion moléculaire par RMN. En effet, en solution dans l'eau, une molécule libre diffuse vite alors qu'un agrégat diffuse lentement. La mesure des coefficients de diffusion sur un domaine de concentrations permet d'obtenir un diagramme de phase du composé en solution et ainsi d'en évaluer la CMC.<sup>21</sup>

### **I.3.3. Emulsification**

La nature des tensioactifs et la température du milieu sont des facteurs qui influencent la dispersion des particules tensioactives d'une phase liquide dans une autre phase liquide non miscible. Ce qui permet de définir une émulsion qui est un système microscopiquement hétérogène constitué par la dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre liquide formant une phase macroscopiquement homogène. Pour obtenir une bonne dispersion dans la phase continue, il est nécessaire d'ajouter un tensioactif qui modifie les propriétés de l'interface des deux liquides et permet l'obtention d'une phase fine dispersée en micelles. Les groupements polaires de l'émulsifiant s'orientent vers la phase aqueuse et les chaînes lipophiles vers le milieu organique. Ce phénomène permet de caractériser le pouvoir émulsionnant de la molécule vis-à-vis de sa polarité. Cette dernière est définie par la balance hydrophile/lipophile (HLB) dont les valeurs représentent une échelle empirique. La HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) correspond à l'importance relative du (ou des) groupement(s) polaire(s) et de la partie apolaire d'un tensioactif. Elle conditionne les affinités respectives de cette molécule pour l'eau et pour les solvants organiques peu polaires.

L'échelle empirique HLB de Griffin<sup>22</sup> permet de comparer, au sein d'une famille de tensioactifs, les capacités tensioactives d'un composé. La valeur HLB d'un tensioactif est liée à sa solubilité, par exemple, un émulsifiant de HLB faible (sucroester substitué par des chaînes longues) aura plutôt tendance à être soluble dans de l'huile. Par contre un sucroester peu substitué avec des chaînes courtes aura une hydrosolubilité élevée.<sup>23</sup> Le Tableau 2 permet de situer un tensioactif d'une HLB connue en fonction de l'application recherchée.

Comportement après addition dans l'eau	Valeurs de HLB	Applications
Totalement insoluble	1,5 - 3	Anti moussant
Faiblement hydrodispersable	3 - 6	Emulsion eau dans huile
Dispersion laiteuse si agitation vigoureuse	7 - 9	Mouillage, moussant
Dispersion laiteuse stable	8 - 13	Emulsion huile dans eau
Dispersion translucide	13 - 15	Détergence
Solution limpide	15 - 18	Solubilisation

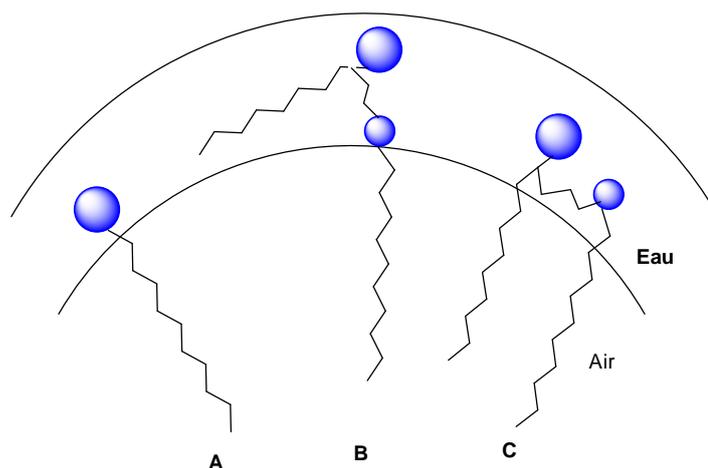
**Tableau 2** : applications des tensioactifs en fonction de la valeur HLB

Un tensioactif lipophile a une HLB faible et inversement. On distingue deux types d'émulsion selon la nature de la phase dispersée :

- l'émulsion directe (huile dans l'eau) dont la phase continue est l'eau, vers laquelle les têtes polaires du tensioactif sont orientées
- l'émulsion inverse (eau dans l'huile) dont la phase continue est l'huile, vers laquelle les chaînes hydrophobes sont orientées et les têtes polaires sont dirigées vers l'intérieur au contact de l'eau.

On peut déterminer la nature directe ou inverse d'une émulsion par microscopie ou par conductivité. Le rôle de l'émulsifiant est de créer un film suffisamment résistant autour des micelles de la phase dispersée pour éviter la coalescence.<sup>24</sup>

Le comportement classique des tensioactifs de type mono et bicaténaires consiste à s'organiser à la surface d'un liquide de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et la chaîne hydrophobe orientée vers l'extérieur de la solution.<sup>25</sup> Lorsqu'ils sont concentrés en solution, ils adoptent la conformation la plus stable énergétiquement. Les composés monocaténaires forment alors des agrégats à l'intérieur d'un liquide (appelés micelles) (Figure 9) et les bicaténaires forment des bicouches membranaires.



**Figure 9:** représentation schématique de tensioactifs à l'interface eau/air

Contrairement à un tensioactif monocaténaire classique (A), un tensioactif géminé peut adopter plusieurs conformations en milieu aqueux. La première, linéaire (B), s'organise de sorte qu'une chaîne hydrophile se trouve en contact avec l'air tandis que la seconde est entièrement dans l'eau. Une autre organisation, en fer à cheval (C), fait émerger les deux chaînes hydrophobes au contact de l'air, séparée l'une de l'autre par la longueur du bras espaceur.<sup>26,27</sup>

Les tensioactifs géminés présentent une activité de surface élevée ainsi qu'une capacité accrue de solubilisation vis-à-vis des substances organiques dans l'eau.<sup>28</sup> Ces composés ont déjà été utilisés pour des applications à haute valeur ajoutée comme la transfection des gènes *in vitro*.<sup>29</sup>

#### **I.4. Le marché des tensioactifs**

Le volume mondial de production de tensioactifs était en 2001 de 11 millions de tonnes dont 2,5 millions en Europe.<sup>30</sup> Les tensioactifs anioniques représentaient 55% de la production mondiale annuelle, répartis à 33% de carboxylates (savons) et 22% de sulfonates et sulfates. Les composés cationiques et zwitterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent respectivement que 6% et 1% du marché mondial, loin derrière les anioniques.<sup>31</sup>

Les tensioactifs non ioniques prennent chaque jour plus d'importance pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle et 25 à 30% de la part de marché en France (soit 100 000-120 000 tonnes par an en 2005).

Avec l'apparition d'une réglementation sur les produits chimiques de plus en plus contraignante et l'entrée en vigueur de nouveau règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques REACH, la production des agro-tensioactifs va s'avérer de plus en plus croissante. L'ADEME prévoit à 60% la part de marché des agro-tensioactifs en 2030 contre 27,5% en 2005, en France.<sup>32</sup>

## **I.5. Les domaines d'applications**

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

### **I.5.1. Secteur de la détergence**

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché.

### **I.5.2. Secteur de la cosmétique**

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée

utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant.

### **I.5.3. Secteur industriel**

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux: les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile.

## II. LES TENSIOACTIFS DERIVES DE SUCRES : LEURS SYNTHESSES ET LEURS APPLICATIONS

Les tensioactifs dérivés de sucres sont des agro-tensioactifs renouvelables qui jouissent d'une très bonne image par leur faible toxicité vis-à-vis de l'homme et de son environnement, d'une biodégradabilité supérieure aux tensioactifs d'origine pétrochimique et d'une moindre agressivité sur la peau.<sup>33</sup> De ce fait, ils se sont progressivement, positionnés sur des applications de niche et à haute valeur ajoutée.<sup>34,35</sup> Pour se placer en position de force vis-à-vis du développement durable, les industries de détergence prévoient le remplacement des produits d'origine pétrochimique par des polyols naturels tels que le cellobiose, le lactose, le maltose, le saccharose ou du glucose. L'atome qui connecte la partie hydrophile à la chaîne grasse peut être soit un atome d'oxygène (éther, ester) ou un atome d'azote (amine, amide) ou de soufre (thioéther).

Dans cette partie seront présentés les tensioactifs dérivés de sucres développés à l'échelle industrielle (les alkylglucosides, les esters de sorbitan, les *N*-méthylglucamide, les esters de saccharose et du méthylglucoside) et ceux développés pour le moment à l'échelle du laboratoire (les éthers de sucres).

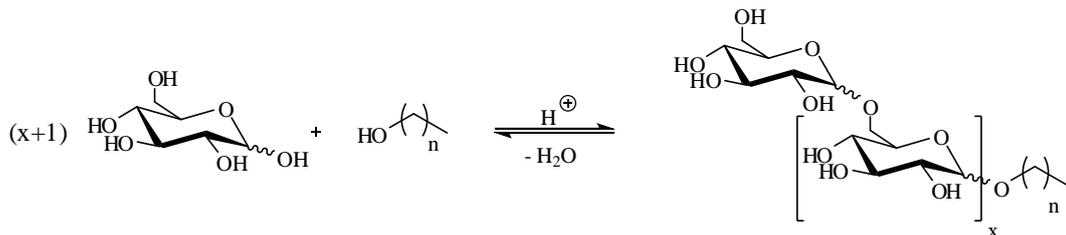
### II.1. Alkylglucosides

Les alkylglucosides sont les premiers tensioactifs dérivés de sucres synthétisés.<sup>36</sup> La première application de ces nouveaux tensioactifs est apparue 40 ans plus tard et concernait la détergence, mais la concurrence avec des tensioactifs d'origine pétrochimique, performants déjà existants et le coût élevé de leur production a limité leur développement. Au milieu des années 80, les stratégies de valorisation des ressources agricoles et la prise en compte de l'impact environnemental des produits chimiques a entraîné un regain d'intérêt pour cette catégorie de tensioactifs.<sup>37</sup> Depuis le début des années 90, plusieurs entreprises se sont lancées dans la fabrication des polyglycosides d'alkyles tels que Kao Corp.<sup>38</sup>, Huls<sup>39</sup> ou Seppic. De nombreux brevets ont été déposés concernant leur fabrication car ils répondent aux critères de sélection des biosurfactants :

- pas d'irritation élevée et d'écotoxicité faible
- utilisation des ressources renouvelables d'origine non fossile

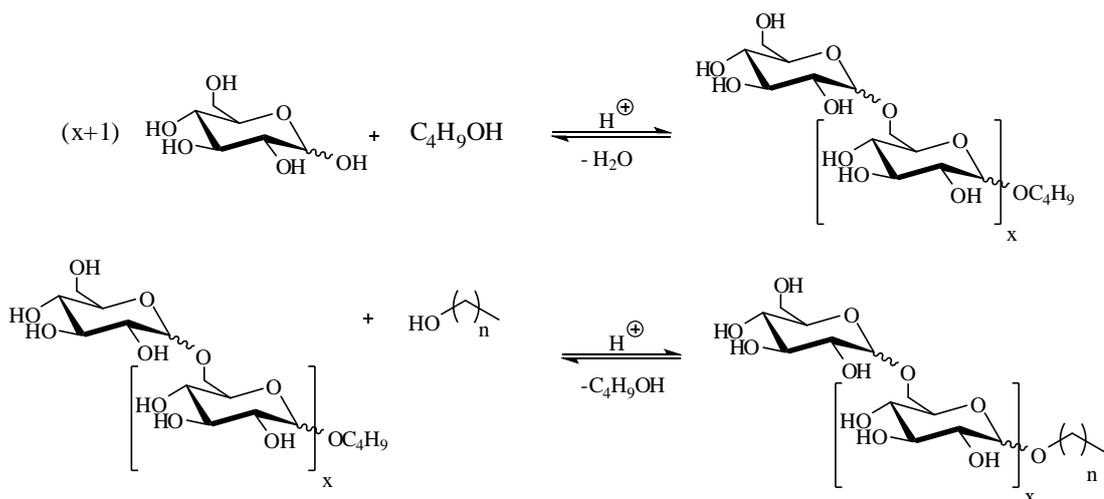
- compatibilité et synergie avec les tensioactifs traditionnels
- biodégradabilité élevée

À l'échelle industrielle, les alkylglucosides sont synthétisés par la réaction de Fischer.<sup>40,41,42,43</sup> C'est une réaction spécifique de glycosylation catalysée par un acide. Il existe deux approches de synthèse de ces molécules, dont la première est une glycosidation directe du sucre préférentiellement le glucose avec un alcool gras. Dans ce cas, la solubilité du glucose dans l'alcool réduit nettement avec l'augmentation de la longueur des chaînes (Schéma 2)



**Schéma 2:** synthèse directe des APG

La deuxième approche qui pallie cette difficulté de solubilisation se déroule en deux étapes. Au préalable, on réalise une glycosidation du glucose avec du butanol puis il s'en suit une transglycosidation du glucoside de butyle par alcool gras à plus longue chaîne. Dans ce cas, l'alcool ajouté en excès joue le rôle de réactif et de solvant. L'évaporation du butanol en continu permet de déplacer l'équilibre (Schéma 3)



**Schéma 3:** synthèse des APG en deux étapes

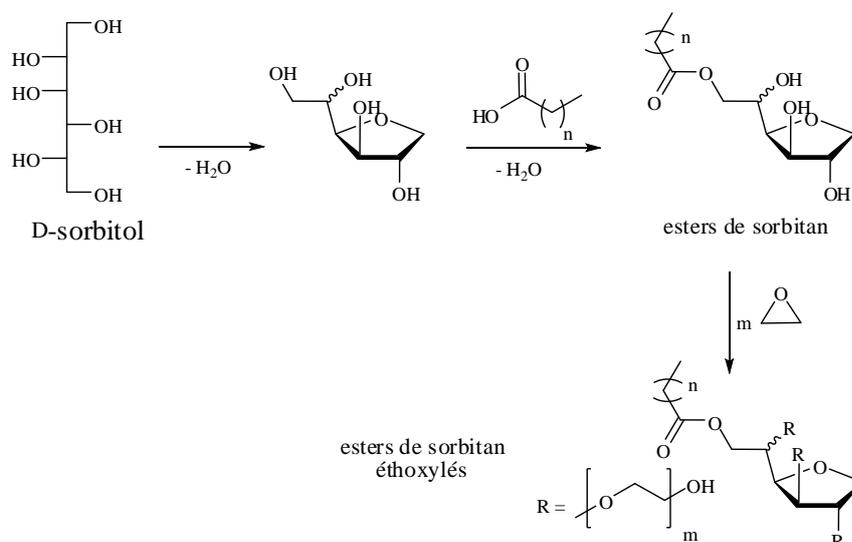
Le choix de la longueur de la chaîne alkyle et le contrôle du degré de polymérisation des sucres (nombre d'unités de monosaccharides, DP = 1,1-1,2) permet de moduler leurs propriétés tensioactives. Le produit isolé est un mélange de mono-, di-, et d'oligoglucosides.<sup>44</sup>

Au global, cette méthode de synthèse de Fischer est employée car elle est très simple dans sa mise en œuvre et que le fait qu'elle produise des mélanges ne nuit pas aux applications recherchées. Les APG chimiquement purs sont obtenus par synthèse stéréosélective selon les réactions de Koenigs-Knorr,<sup>45</sup> de Schimidt<sup>46</sup> ou encore selon des réactions enzymatiques.<sup>47,48,49</sup>

Les propriétés avantageuses des APG, tels que leur tolérance par la peau, leur synergie avec les tensioactifs anioniques et leurs propriétés à stabiliser les mousses font qu'ils sont bénéfiques dans les détergents ménagers. C'est pour ces mêmes critères que les APG sont également utilisés dans le domaine de la cosmétique.<sup>50</sup> Cependant, à l'heure actuelle, l'utilisation des APG est limitée à cause de leur prix relativement élevé par rapport aux sulfonates d'alkylbenzène (tensioactifs ioniques) et des éthoxyalcool (tensioactif non ionique).

## II.2. Esters de sorbitan

Les esters de sorbitan sont préparés par estérification du D-sorbitol avec des acides gras en conditions acides.<sup>51</sup> L'éther cyclique est obtenu après déshydratation du sorbitol sous l'influence de la chaleur ou des acides (Schéma 4).<sup>52</sup>

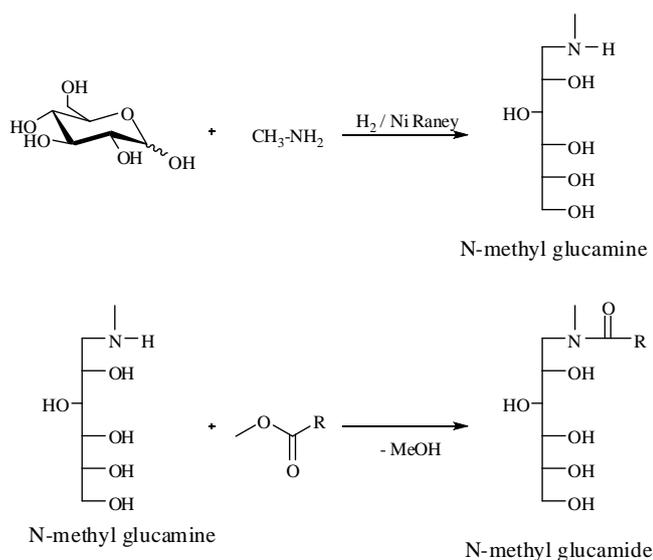


**Schéma 4:** synthèse des esters de sorbitan

La production annuelle des esters de sorbitan est supérieure à 10 000 tonnes. Ces produits sont connus sous le nom de SPAN® et sont couramment utilisés comme émulsifiants dans l'agro-alimentaire, la cosmétique et dans les produits pharmaceutiques. On augmente la solubilité des SPAN® dans l'eau en y greffant des polyoxy ethylene sur la partie sorbitan. Ces produits sont connus sous le nom de TWEEN® et ont des applications dans les mêmes domaines que les SPAN®.<sup>53</sup>

### II.3. *N*-Alkanoyl-*N*-alkyl glucamides

Ce sont des agrotensioactifs qui ont des propriétés applicatives et environnementales proches des APG et dont la production annuelle avoisine les 40 000 t/an. Les plus connus sont les MEGA-*n* qui sont les *N*-methylglucamides. Ils sont utilisés pour leur pouvoir moussant et leur pouvoir émulsionnant dans des détergents. La synergie avec d'autres tensioactifs anioniques tels que des alkylsulfates et des alkyléther sulfates, s'est avérée performante dans le domaine de la cosmétique (shampooing, pâte dentifrice, savon) et des lessives pour blanchissement.<sup>54</sup> La société Procter et Gamble a proposé de tels amides avec des chaînes en C12-C14 comme adoucissants biodégradables utilisés pour le traitement de mouchoirs à papier.<sup>55,56</sup> La synthèse des *N*-alkanoyl-*N*-methylglucamides se déroule en deux étapes (Schéma 5)



**Schéma 5:** synthèse des *N*-méthylglucamides

La première étape consiste en une amination réductrice à partir du glucose (ou maltose, lactose, ...) et une amine avec une courte chaîne (C1-C4) préférentiellement CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> dans un solvant polaire tel que le méthanol ou l'éthanol à 30-60°C, en présence d'hydrogène et de nickel de Raney ou de palladium sur charbon comme catalyseur. Cette étape peut être aussi réalisée en présence de NaBH<sub>4</sub><sup>57</sup> ou de cyanoborohydrure de sodium (NaCNBH<sub>3</sub>)<sup>58</sup> pour réduire l'imine formée. Par la suite, la *N*-methylglucamine obtenue peut réagir avec des esters gras (C6-C20) en présence de bases tels que MeONa, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou la pyridine à 40-100°C.<sup>59,60</sup> L'amidation peut aussi être réalisée avec des chlorures d'acide comme décrite par Wilk et coll.<sup>61</sup>, pour la préparation de *N*-alkanoyl-*N*-methyl lactitolamine ou en présence d'enzyme (*Candida Antarctica lipase*) à partir des acides gras tels que l'acide oléique.<sup>62</sup>

#### II.4. Esters de saccharose (sucroesters)

Le saccharose est l'une des matières premières les plus disponibles parmi les glucides, dans le marché actuel. Le volume en production et le prix sur le marché (2007) de différents sucres tels que le saccharose, le glucose ou le sorbitol ont été cités par Lichtenthaler (Tableau 3)<sup>63</sup>

	<b>Production vol (t/an)</b>	<b>Prix moyen (Euro/Kg)</b>
<b>Sucrose</b>	150,000,000	0,25
<b>Glucose</b>	30,000,000	0,30
<b>Sorbitol</b>	650,000	1,80

*Tableau 3: production de différents sucres et leurs prix respectifs*

C'est une des raisons pour lesquelles la production mondiale en sucroesters est croissante (environ 10 000t/an). C'est un agro-tensioactif présent dans plusieurs domaines, notamment dans les domaines agro-alimentaire, cosmétique, pharmaceutique. Ils sont aussi utilisés comme agents bactériens et insecticides.

#### II.4.1. Domaines d'applications des sucroesters

Dans le domaine agro-alimentaire, la large gamme de structures des esters de saccharose leur confère un avantage fonctionnel important. Ils sont utilisés sous les codes E473 et E474 comme additifs dans une gamme de produits allant du café liquide conditionné aux chewing-gum en passant par les produits de boulangers et des boissons.<sup>64,65</sup>

Les intérêts applicatifs sont par exemple:<sup>66</sup>

- l'émulsification et la dispersion des arômes dans la formulation de chewing-gum
- la préparation plus facile des cakes et permettent d'accroître le volume du produit
- l'amélioration d'émulsion dans les laits concentrés et les boissons lactées
- ou encore l'inhibition de la précipitation des protéines lors de la stérilisation des laits de soja.

Les esters de saccharose sont préconisés pour leur innocuité envers la peau et les muqueuses et sont de ce fait, utilisés en tant qu'agents émulsifiants dans l'industrie pharmaceutique. Ces molécules, à l'inverse des émulsifiants polyéthoxylés ne réduisent pas l'activité des composés phénoliques et antibiotiques. Il a été montré également que, les microémulsions stabilisées par des sucroesters constituent d'intéressants auxiliaires dans le transport dermique.<sup>67</sup> De plus les esters de saccharose et d'acide valproïque permettent de réduire l'intensité de crises d'épilepsie.<sup>68,69</sup>

Les sucroesters sont sollicités en tant qu'agents émulsifiants dans l'industrie pharmaceutique pour la mise en solution et la stabilisation des molécules liposolubles comme les vitamines ou les antibiotiques. Leur emploi dans ce domaine est favorisé par leur innocuité envers la peau et les muqueuses. Par ailleurs, ils sont produits par certains végétaux pour se protéger des insectes. C'est le cas des plants de tabac (*Nicotiana Glauca*) dont les feuilles sécrètent différents polyesters de sucres.<sup>70</sup>

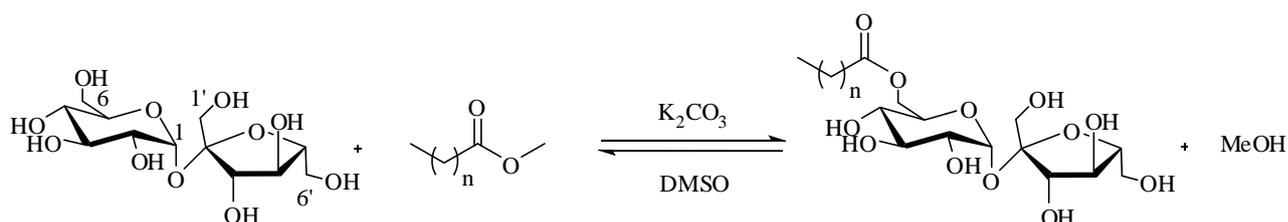
Les esters de sucre sont aussi utilisés comme émulsifiant en cosmétique ou dans les industries du détergent.<sup>71</sup> Leurs applications dans ces domaines sont liées à leur HLB (Balance hydrophile et lipophile). La HLB des sucroesters dépend en partie de la longueur de la chaîne grasse (Tableau 4)<sup>72</sup>. Toutefois, cette HLB calculée n'est pas toujours fiable et elle peut fortement varier en fonction de la pureté du composé.<sup>73</sup>

HLB	Propriétés
1,5 - 3	Anti-moussant
3 - 6	Emulsifiant eau dans huile
7 - 9	Moussant
8 - 13	Emulsifiant huile dans eau
13 -15	Détergent
15 - 20	solubilisant

**Tableau 4:** relation entre HLB et propriétés fonctionnelles

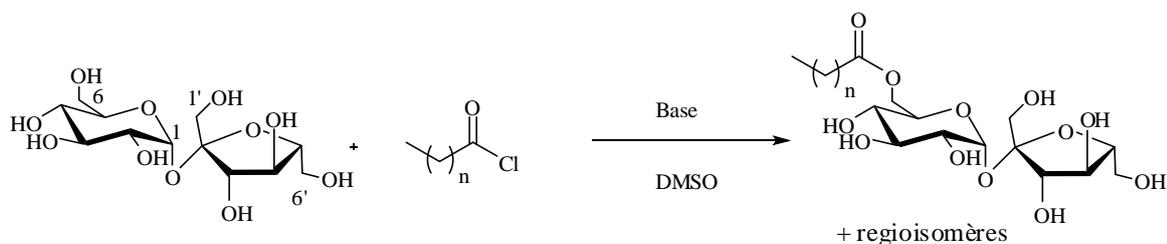
#### II.4.2. Voies de synthèse

D'un point de vue général, les sucroesters sont obtenus par estérification ou transestérification entre du saccharose et un acide gras ou un ester gras en présence d'une base à 90°C, dans différents solvants polaires tels que le DMSO ou le DMF (Schéma 6).<sup>74</sup>



**Schéma 6:** synthèses des ester de saccharose

D'autres méthodes de synthèse ont été développées pour préparer ces molécules notamment l'utilisation de savons gras comme l'ont décrit Fitremann et coll.<sup>75</sup> ou encore l'acylation avec des chlorures d'acides gras<sup>76</sup> (Schéma 7).



**Schéma 7:** synthèse des esters de saccharose par acylation

La régiosélectivité sur le saccharose est difficilement contrôlable, à cause de la présence des groupements hydroxyyles. Plusieurs chercheurs se sont, de ce fait, intéressés à des méthodes plus sélectives telles que la synthèse enzymatique<sup>77</sup> (Tableau 5).

Réactif (ester gras)	catalyseurs	monoesters	références
3-acyl,5-méthyl-1,3,4-thiadiazole	DABCO	6'-acyl-sucrose (prédominant)	78
3-acyl thiazolédine-2-thione	NaH	2-O-Sucrose (70%)	79
Linoléique	Lipase de <i>Byssoch lamys fulva</i> NTG9	37% (6 et 6')	80
myristique	Lipase d' <i>Aspergillus terreus</i>	46% (6 et 6')	81
caprique	Lipase de <i>Mucor miehei</i>	25% (6 et 6')	82

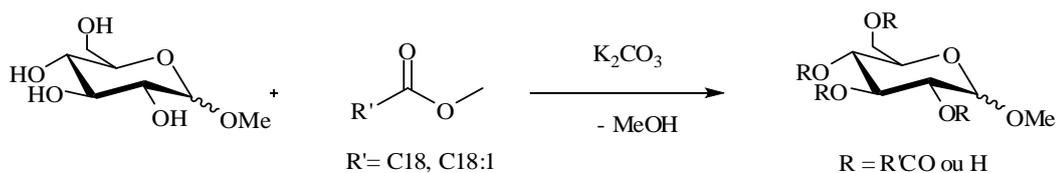
**Tableau 5:** exemple de synthèse régiosélective de monoesters

Les lipases sont généralement décrites comme favorisant l'acylation en position 6 et 6', alors que les protéases (*Subtilisine*) privilégient la position 1'<sup>83</sup> du saccharore.

Récemment, Huang et coll.<sup>84</sup> ont amélioré la régiosélectivité de l'estérification du saccharose avec des esters gras par activation aux ultrasons. Les rendements en monoesters en 6 et 6' atteignent 78%.

## II.5. Les esters de méthylglucoside

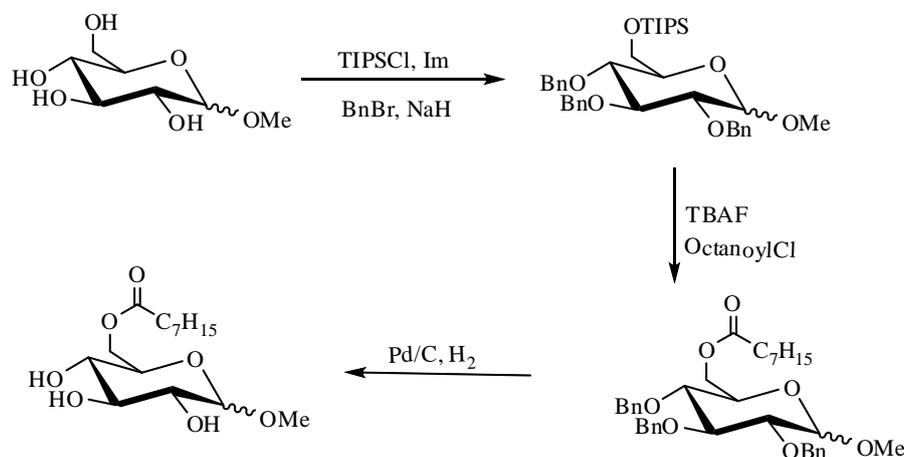
Les esters de méthylglucoside ont été décrits pour la première fois en 1924 par Irvine et coll.<sup>85</sup> Ils ont été obtenus par transestérification d'un mélange d'ester méthylique gras en C18 (oléate de méthyle (C18 :1) et stéarate de méthyle (C18)) avec  $\alpha$ -D-méthylglucoside en présence de carbonate de potassium (Schéma 8).



**Schéma 8:** synthèse des esters de méthylglucoside

Jusqu'à aujourd'hui, il a été utilisé comme émoullient (agents ramollissants ou pouvant détendre l'épiderme), agent épaississant et émulsifiant en cosmétique.<sup>86</sup>

Le méthylglucoside est un monosaccharide ayant 4 hydroxyles libres, dont l'acylation régioselective reste difficilement contrôlable. Mutschler et coll.<sup>87</sup> ont réalisé la synthèse des monoesters en position 6 du méthylglucoside préférentiellement, par transestérification en présence de la Novozym 435 et/ou d'un liquide ionique à base d'hexafluorophosphate (exemple : [BDMim][PF<sub>6</sub>]) avec des rendements variables de 3 à 88%. D'autres chercheurs comme Smith et coll.<sup>88</sup> ont mis en place une synthèse de ces monoesters en position 6, en partant du méthylglucoside protégé (Schéma 9). Ils parviennent par cette stratégie à des rendements relativement meilleurs de 50 à 85%.

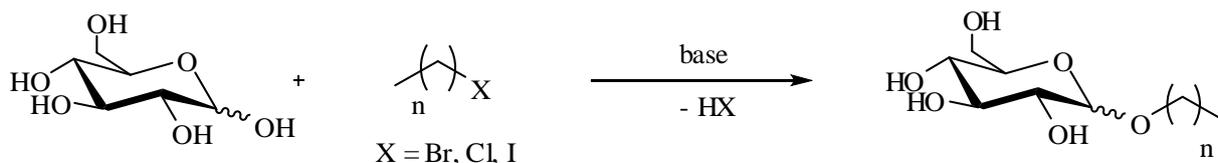


*Schéma 9: synthèse d'ester de méthylglucoside à partir de méthylglucoside protégé*

## II.6. Les éthers de sucres

Les éthers de sucres sont préconisés par rapport aux esters de sucres. En effet, le lien éther a la particularité d'être plus résistant en milieu basique. L'évaluation des propriétés moussantes des hydroxyalkyléthers de saccharose comparées à des tensioactifs commerciaux dérivés de sucres notamment des esters de saccharose, avaient montré que leurs pouvoirs moussants étaient proches.<sup>89</sup>

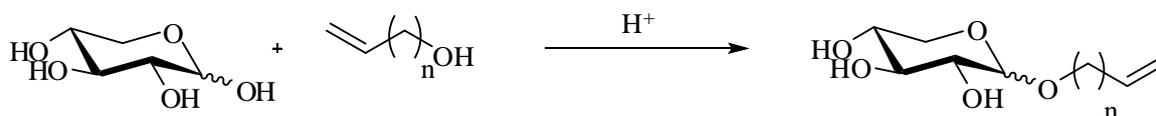
Dans la littérature, il est décrit plusieurs méthodes de synthèse d'éthers de sucres. La plus connue est la substitution nucléophile selon Williamson (Schéma 10). Cette réaction se déroule en présence de bases<sup>90,91,92</sup>



**Schéma 10:** synthèse d'éther de glucose

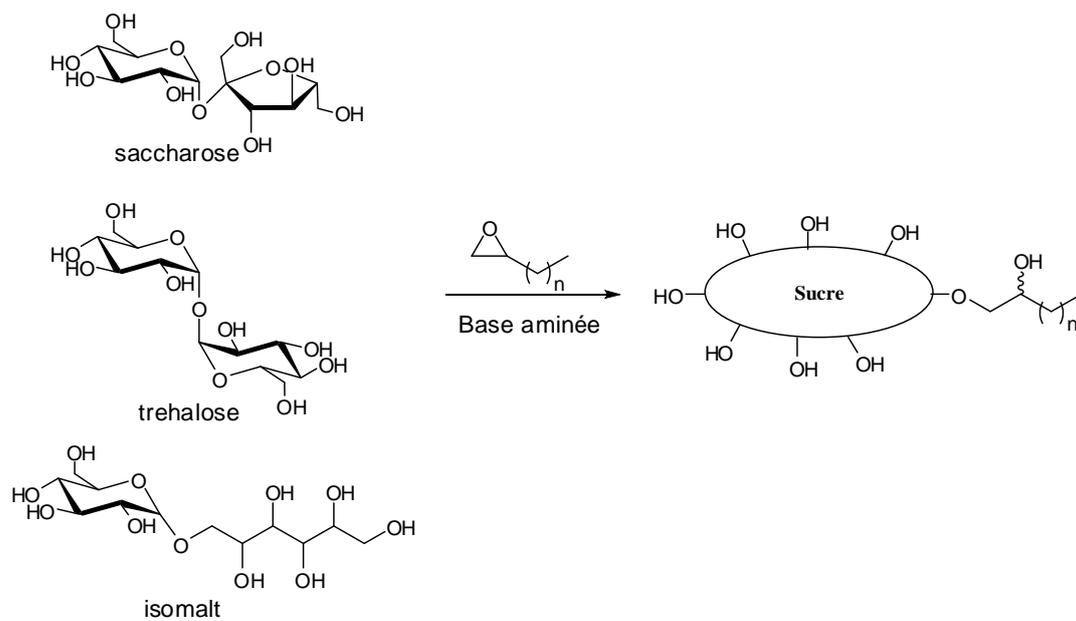
L'étherification du saccharose a été développée par voie électrochimique par Wolf et coll.<sup>93</sup> Cette méthode consiste à déprotoner les groupements hydroxyle par voie électrochimique, puis à alkyler les anions formés avec des halogénures d'alkyle.

Damez et coll.<sup>94</sup> ont préparé de nouveaux tensioactifs à base de xylose par glycosidation classique de type APG, par un alcool gras, en présence de résine acide (Amberlite IR 120) ou d'acide paratoluène-sulfonique (APTS) (Schéma 11).



**Schéma 11:** synthèse d'alkenyl xylopyranoside

L'ouverture d'époxyde gras par les sucres est une voie de synthèse des hydroxyalkyl éthers de sucre qui a été étudiée par le groupe de Queneau.<sup>95</sup> Ils ont réalisé l'ouverture d'époxyde gras terminal à chaîne relativement courte avec des dissacharides tels que le saccharose, le tréhalose ou l'isomalt. Ces molécules ont pu être préparées dans le DMSO ou dans un mélange DMSO/eau en présence d'une base, de préférence une amine tertiaire telle que le DABCO (Schéma 12). Ces travaux seront davantage détaillés dans la section § IV.3.2.a.



**Schéma 12:** Synthèse d'hydroxyalkyléthers de sucres

## III. LA VALORISATION DES HUILES VEGETALES

### III.1. Généralités sur les huiles végétales

#### III.1.1. Sources de matières premières

En général, les huiles végétales proviennent de la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouvent enfermées dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes.<sup>96</sup> On les retrouve dans l'enveloppe charnue du fruit. Elles sont présentes dans plusieurs plantes notamment des fruits du palmier et de l'olivier, du coprah, de l'arachide, des fleurs de tournesol ou de colza ou encore du coton ou du soja. Elles sont utilisées dans différents domaines de l'industrie tels que les secteurs agro-alimentaire, cosmétique, pharmaceutique ou chimique.

Les huiles végétales comme les huiles d'origine animale sont constituées de 98% de triglycérides. Ce sont des triesters d'acides gras et de glycérol. Néanmoins, on observe des constituants mineurs. Il s'agit entre autres, d'acides gras libres, de phosphatides, de stérides et de cérides ou de triglycérides partiels. Ces constituants mineurs sont souvent présents dans les huiles brutes ou raffinées. L'hydrolyse des triglycérides permet d'obtenir le glycérol et des acides gras. Ces acides gras sont constitués d'une chaîne linéaire hydrophobe, d'un nombre pair d'atomes de carbone allant de 8 à 22 et d'une fonction acide ionisable. Ces acides gras peuvent présenter une ou plusieurs doubles liaisons : ce sont des acides gras mono ou polyinsaturés tels que l'acide oléique (C18 :1), l'acide linoléique (C18 :2), l'acide linolique (C18 :3). Lorsque leur chaîne constitutive ne comporte pas d'insaturations, on dit que l'acide gras est saturé à l'exemple de l'acide stéarique (C18 :0), l'acide palmitique (C16 :0), l'acide myristique (C14 :0) ou l'acide laurique (C12 :0). Une huile végétale est définie par les différents acides gras qui la composent en proportions variées. La composition des huiles les plus répandues sont présentées dans le Tableau 6<sup>97</sup>

<b>Huiles végétales</b>	14 :0	16 :0	18 :0	18 :1	18 :2	18 :3	20 :0	20 :1
<b>Colza</b>	0,1	4,1	1,8	<b>60,9</b>	21	8,8	0,7	1
<b>Maïs</b>	0	0,2	0,1	2	25,4	<b>59,6</b>	1,2	0,4
<b>Lin</b>	0	5,5	3,5	19,1	15,3	<b>56,6</b>	0	0
<b>Olive</b>		13,7	2,5	<b>71,1</b>	10	0,6	0,9	0
<b>Palme</b>	1	<b>44,4</b>	4,1	<b>39,3</b>	10	0,4	0,3	0
<b>Soja</b>	0.1	11	4	23,4	<b>53,2</b>	7,8	0,3	0
<b>Tournesol</b>	0	6,1	3,9	<b>42,6</b>	<b>46,4</b>	1	0	0

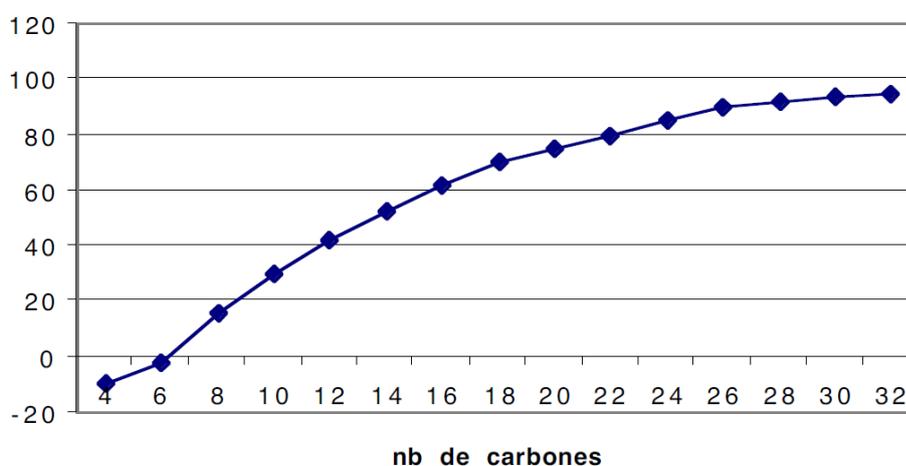
*Tableau 6: composition des huiles classiques*

Comme l'a rapporté l'ADEME, les variabilités sont liées aux différences de maturité entre les fruits et les graines au sein d'une même plante et de la différence des récoltes des différentes plantes dues à la variation des conditions de culture (sol, climat, hygrométrie, amendements, etc...) dans le monde.<sup>25</sup>

### III.1.2. Propriétés physiques et chimiques

L'état physique des acides gras en fonction de la température a une importance capitale dans le secteur de la diététique. De manière générale :

- la longueur de chaîne des acides gras saturés élève la température de fusion (Figure 10)



*Figure 10: température de fusion des acides gras saturés*

- l'insaturation de la chaîne carbonée diminue la température de fusion, par exemple dans la série des C18, la différence de température du point de fusion entre un acide gras saturé et un acide gras insaturé avec une seule double liaison de configuration *cis* est de 50°C.

La tête des acides gras qui porte la fonction carboxylique est polaire et a un  $\text{pH} \geq 5,5$  dans l'eau. Ceci implique que la solubilité dans l'eau des acides gras diminuera avec l'augmentation du nombre de carbones. Au-dessus de C4 et de C5, les acides gras sont insolubles et s'organisent en film moléculaire à l'interface eau-air ou en micelles.

Les anions de type  $\text{RCOO}^-$  abaissent la tension superficielle aux interfaces comme des tensioactifs. De cet ensemble de caractéristiques, résultent des propriétés mouillantes, moussantes et émulsionnantes des acides gras après greffage d'une tête plus polaire que l'acide ou après saponification

Les oxydants puissants comme l'ozone ou l'ion permanganate en milieu alcalin provoquent la scission d'un acide gras insaturé en mono et diacides. Le clivage de l'acide oléique fournit de l'acide pelargonique ou de l'acide azélaïque

L'auto-oxydation des huiles à l'air libre a pour résultat :

- le rancissement qui produit des peroxydes puis, par rupture de la chaîne, à des aldéhydes responsables de l'odeur
- la siccativité des huiles polyinsaturées comme l'huile de lin, par fixation de dioxygène se polymérise en vernis et solide imperméables

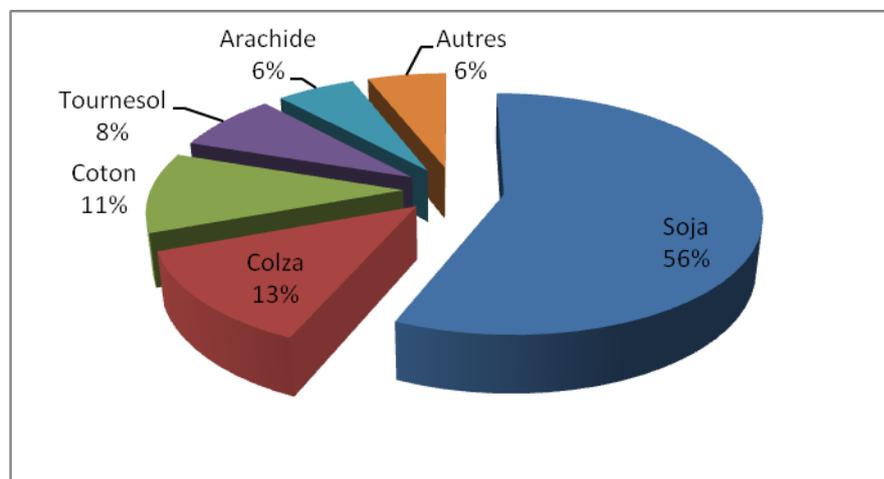
L'hydrogénation des doubles liaisons est un procédé utilisé pour transformer des huiles comestibles d'acides gras insaturés en margarine qui est composé d'acide gras saturé qui sont solides à la température ambiante et qui de plus ne s'oxydent pas.

L'halogénéation des doubles liaisons est un procédé de routine, d'évaluation de l'insaturation d'un acide gras par addition d'iode dans des conditions particulières qui évitent les substitutions (catalyseur, obscurité). Il permet d'évaluer l'indice d'iode, qui est la masse de diiode ( $\text{I}_2$ ) capable de se fixer sur l'insaturation d'un acide gras d'une matière grasse, par exemple.

### III.1.3. Le marché des huiles végétales<sup>98</sup>

#### III.1.3.a. Dans le monde

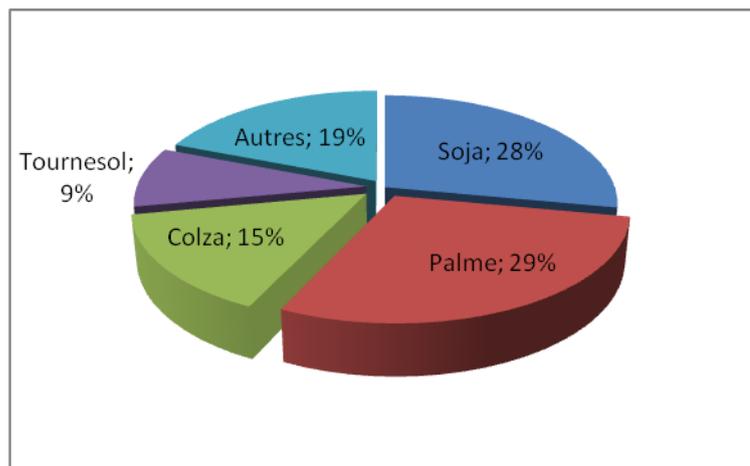
Depuis 1973, la production mondiale de graines oléagineuses a progressé régulièrement. La récolte mondiale des 10 principales graines oléagineuses a représenté environ 400 millions de tonnes en 2007/2008, dont 224 millions de tonnes pour le soja (56%), 52 millions pour le colza (13%), 44 millions pour les graines de coton (11%) et 32 millions pour celle de tournesol (8%). En dehors de l'arachide (24 millions de tonnes), aucune des autres cultures oléagineuses ne dépassent la barre des 6 millions de tonnes (Figure 11).



*Figure 11: distribution mondiale des graines oléagineuses dans le monde*

De même, la production mondiale d'huiles végétales a connu un développement extrêmement rapide dans le monde, au cours des 20 dernières années. Une progression de plus 270 millions de tonnes depuis 1973 a été observée (Figure 12). Un rapport de PROLEA 2008 relate une nouvelle répartition de la production mondiale d'huiles végétales. Elle a plus que doublé depuis 1986, et atteint 130 Mt en 2007. Sur le marché des huiles, l'huile de soja a longtemps été prépondérante, mais elle partage depuis 2004 la première place avec l'huile de palme (environ 30 % du marché chacun).

La production de l'huile de colza a été multipliée par 3 depuis 1986, et que sa part de marché est passée de 12 à 14 % entre 1986 et 2007.



**Figure 12:** répartition de la production mondiale d'huiles végétales en 2008

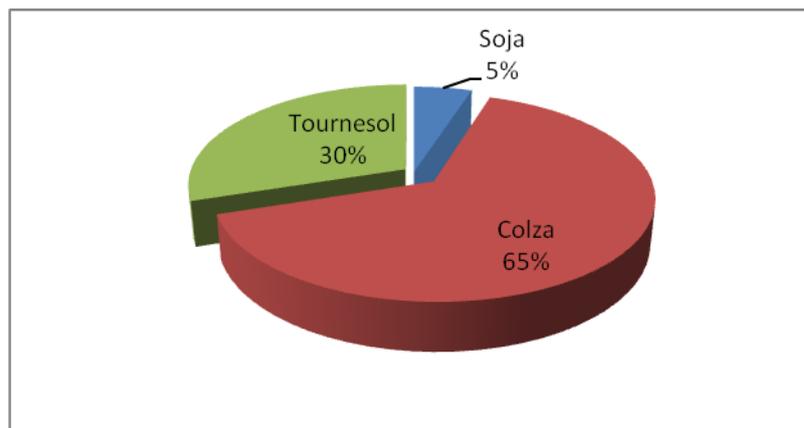
En 2007, l'UE est le premier producteur mondial de corps gras (13% du total), avec l'Indonésie (13%), devant la Chine (12,5%).

### **III.1.3.b. En Europe**

La production en Europe d'huiles végétales brutes est passée de 3,7 millions de tonnes en 1981 à 10,7 millions de tonnes en 2005. Depuis 1988, l'huile de colza est la première huile produite dans l'UE dans un marché dominé jusqu'alors par le soja, avec 54 % de la production totale en 2006. L'huile de soja ne représente plus que 22 % de la production UE. L'huile de tournesol arrive en troisième position avec 20 % de la production totale. Actuellement, les huiles de colza, tournesol et soja représentent 95 % des huiles végétales produites dans l'UE. Cette augmentation est due principalement à l'accroissement des utilisations d'huiles de colza (x 3), tout particulièrement en Allemagne (x 5), et en France (x 2).

### **III.1.3.c. En France**

La production apparente en huiles végétales a largement doublé de 1981 à 2005. Depuis 2000, la production d'huile progresse pour répondre aux besoins non alimentaires comme ceux du marché des biocarburants. Depuis 1991 à 2007, on a observé la disparition de l'huile d'arachide et de lin qui sont importées au profit de la progression des huiles de tournesol et de colza (Figure 13).



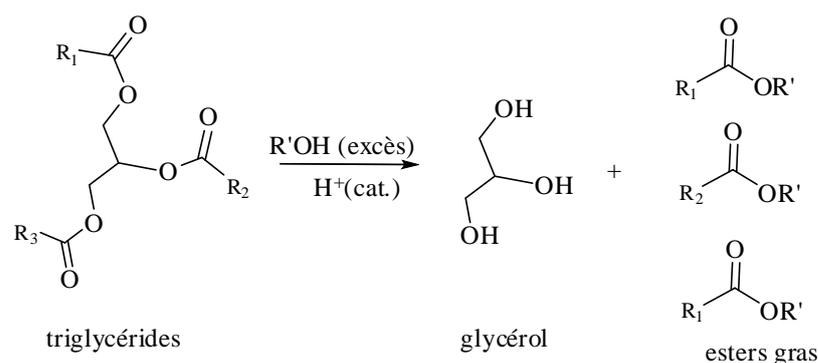
**Figure 13:** distribution de la production d'huiles végétales en France en 2007

La production de l'huile de colza a progressé de 20% de 1981 à 2007 pour une augmentation de la consommation de près de 40%. Cette importante progression est due principalement à son utilisation ses applications dans les industries agro-alimentaires et les usages non-alimentaires. Depuis plus de 10ans, elle est la première huile consommée en France, et sa part de marché continue de progresser.

#### **III.1.4. Applications non-alimentaires des huiles végétales**

La principale application des huiles végétales est l'alimentation humaine pour environ 76% de la production mondiale.<sup>99</sup> Les applications techniques et l'alimentation animale se partagent le reste de la consommation respectivement 18% et 6% environ de part d'usage dans le monde. L'utilisation des produits de l'oléochimie dans différents domaines de l'industrie: cosmétique, détergence, polymère, biolubrifiant-biocarburant ou pharmaceutique, se développe, compte tenu des tendances liées au développement durable et des législations environnementales (Directives européennes 2003/30/EC ; Décret n°2007-446,2007). Issus de la biomasse, ces produits s'inscrivent dans une progression de la chimie verte.<sup>100</sup>

L'enrichissement des huiles végétales en triglycérides permet d'obtenir après hydrolyse (ou transestérification), des acides (esters) gras saturés ou des acides (esters) gras insaturés, principalement les acides oléique, linoléique et  $\alpha$ -linoléique (Schéma 13).<sup>101</sup> Ces acides (ou esters) gras qui disposent d'un groupement acide (ou ester) et d'une ou plusieurs doubles liaisons ont un grand intérêt dans plusieurs domaines industriels parce qu'ils peuvent être exploités pour accéder à divers composés.



**Schéma 13:** transestérification des triglycérides avec un alcool

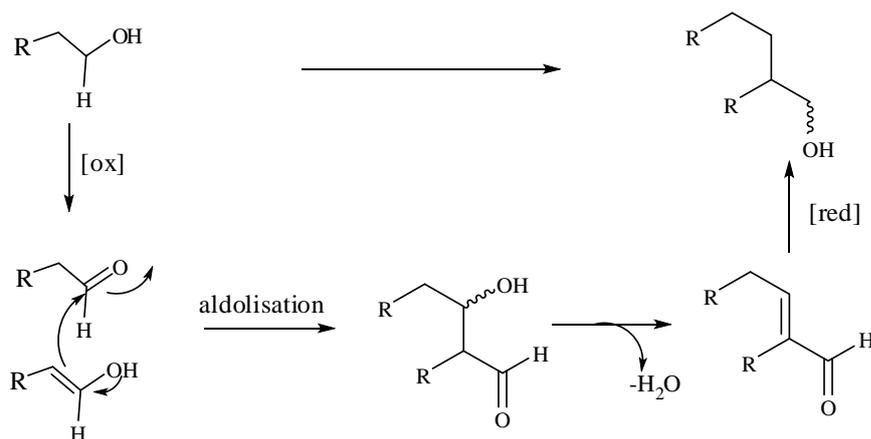
### III.1.4.a. Les huiles végétales comme émoullients

Les émoullients sont abondamment utilisés en cosmétique et en pharmacie pour rendre souple une peau sèche et pour en améliorer son élasticité. Le terme émoullient désigne généralement un ensemble de perceptions transmises par le toucher et par la vue. Les perceptions induites par le toucher évoquent la douceur, l'élasticité et le pouvoir glissant et les perceptions induites par la vue évoquent le brillant.<sup>102,103</sup>

La grande majorité de ces émoullients est caractérisée par la présence d'acide gras à chaîne carbonée plus ou moins longue, linéaire ou ramifiée. Ils sont obtenus après transestérification (ou estérification) d'un ester gras (d'un acide gras) avec un alcool à chaîne carbonée plus ou moins longue, linéaire ou ramifiée.

Le dicaprylyle carbonate de son nom commercial CETIOL<sup>®</sup>CC est un exemple d'émoullient utilisé pour les soins de la peau. C'est un produit qui est préparé par transestérification du diméthyle carbonate avec de l'octanol en présence d'un catalyseur alcalin. Par ailleurs, le dioctyle carbonate est un émoullient qui a une excellente capacité solubilisante et dispersante pour des filtres de crème solaire.

Il existe plusieurs types d'émoullients dans le marché. Ils sont de type silicone, paraffine et synthétique (oléochimique). On rencontre des émoullients différents par leurs structures, entre autre des esters, des hydrocarbures, des éthers et des carbonates et des alcools de Guerbet.<sup>104,105</sup> Ces derniers sont obtenus après condensation des alcools aliphatiques tels que de l'octanol et décanol à température très élevées ( $T \geq 200^\circ\text{C}$ ) en présence d'un catalyseur alcalin et du nickey de Raney. Le mécanisme proposé est une réaction en 4 étapes.



où R = alkyle

*Schéma 14: synthèse d'alcools de Guerbet*

### III.1.4.b. Les huiles végétales dans la formulation des pesticides

En général, la préparation des formulations de pesticides inclut deux composantes qui sont l'ingrédient actif et l'ingrédient inerte. Les ingrédients actifs sont les produits chimiques responsables de l'effet recherché, en d'autres termes, le composé qui est capable de prévenir, de détruire les insectes ou autres pestes. D'un autre côté, les ingrédients inertes qui sont aussi appelés ingrédients inactifs et supplémentaires n'ont aucune activité pesticide et ont pour principal rôle de favoriser la formulation des pesticides. Il existe plusieurs types d'ingrédients inertes entre autres des émulsifiants, des solvants organiques, des agents dispersants et des agents mouillants.

Les esters de méthyle et les hydrocarbures d'origine minérale qui ont une viscosité et une tension de surface comparable à l'acide oléique avaient été décrits comme de bons agents de transport de pesticides sur la surface des plantes.<sup>106</sup> Récemment, Knowles<sup>107</sup> a montré que les huiles végétales à base de soja, de coton, de lin ou de tournesol adhèrent sur les feuilles des plantes ou sur des insectes après de grandes pluies. Ceci s'explique par leur richesse en acide gras polyinsaturés. La production d'huiles végétales riches en ces acides est actuellement préconisée pour être utilisée comme adjuvant spray dans la formulation de pesticides.

Les esters méthyliques et autres dérivés d'huiles végétales ont un pouvoir de solvant comparable à celui des produits issus du pétrole. En plus, ils possèdent l'avantage de contenir moins de composés organiques volatils et toxiques.<sup>108,109</sup> Leur faible viscosité leur attribue de

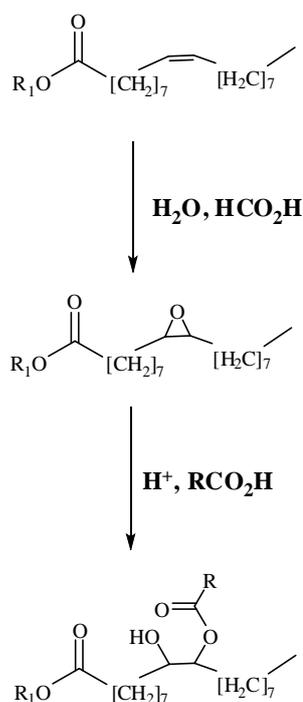
bonnes propriétés de biosolvant dans les pesticides tels que le caproate (ou laurate, ou canolate) du 2,4-D-isoocytyle.

### III.1.4.c. Les huiles végétales comme additifs de lubrifiants

Le marché des lubrifiants est en plein essor. La consommation mondiale s'élève à 9 millions de tonnes. Les industries automobiles en sont les principaux utilisateurs. Ces industries se tournent considérablement vers des additifs de lubrifiants d'origine végétale pour leur nature moins toxique pour l'environnement et aussi pour leurs propriétés physico-chimiques prometteuses.<sup>110</sup>

Les huiles végétales sont utilisées comme additifs des lubrifiants pour leur bonne viscosité, leur caractéristique viscosité-température, leur stabilité à l'oxydation et leur inflammabilité à température élevée. Elles sont également utilisées comme fluides hydrauliques (machine de fermes, les industries minières, ferroviaires et militaires).<sup>111</sup>

Cependant, leur faible stabilité à l'oxydation est un facteur limitant de leur utilisation. Les chercheurs s'intéressent actuellement à des voies chimiques pour améliorer cela, en modifiant la structure des huiles végétales. De nouveaux additifs efficaces ont été obtenus après époxydation des huiles végétales et ouverture de cet époxyde par des acides carboxyliques ou des alcools en présence de catalyseurs acides (Schéma 15)<sup>112,113</sup>



**Schéma 15:** synthèse de lubrifiants à partir d'acide gras

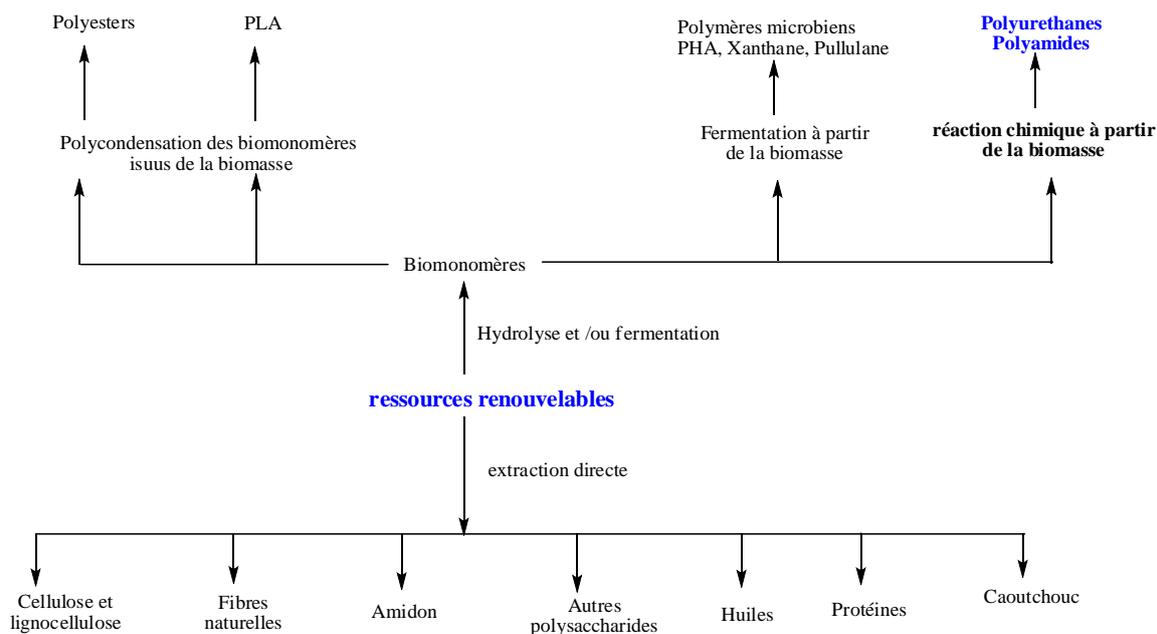
Ces additifs aux lubrifiants ont l'avantage d'améliorer la stabilité à l'oxydation à des températures faibles. En effet, le greffage d'un acide carboxylique ou d'un alcool sur une chaîne d'acide gras réduit la polarité de la chaîne hydrophobe et par conséquent, sa capacité à cristalliser à faible température.<sup>114</sup>

#### **III.1.4.d. Les huiles végétales pour la synthèse de biopolymères**

La production des thermoplastiques a atteint 55 millions de tonnes en 2009 en Europe, soit 24% du marché mondial. Sa consommation conduit à des problèmes de gestion de déchets.<sup>115</sup> Par ailleurs, la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks engagent des industriels à chercher des matières premières renouvelables, comme celles issues du monde végétal.<sup>116</sup> Par son abondance et sa diversité, la biomasse est une nouvelle source de matières premières renouvelables en industrie plastique.<sup>117,118,119,120</sup>

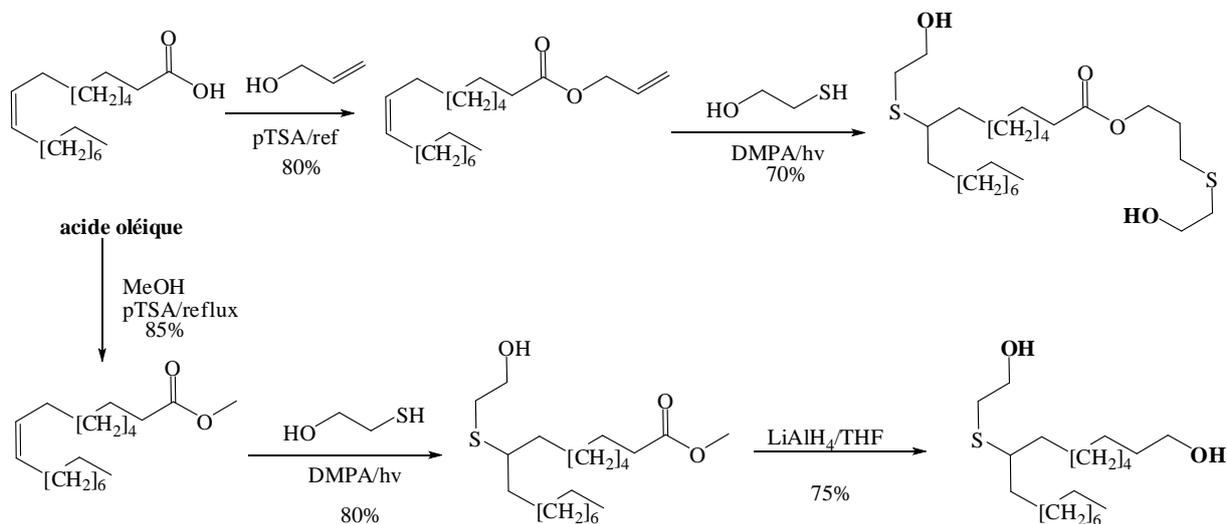
La production des polymères biosourcés n'a cessé de croître depuis les années 90, passant de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. On est passé de 500 tonnes en 1990 à 254 000 tonnes en 2002 : à raison de 33 000 tonnes d'origine pétrochimique contre 221 000 tonnes de ressources renouvelables. Le marché est dominé par des gros producteurs tels que Cargill (USA), Basf (Allemagne), Novamont (Italie), Procter-Gamble (USA) ou Dupont (USA).<sup>121</sup>

Les biopolymères sont extraits directement de polysaccharides comme l'amidon, la cellulose, les alginates, les carraghéranes et les pectines. Ils peuvent être obtenus par polymérisation chimique ou enzymatique. La Figure 14 démontre les voies d'obtention des biopolymères végétaux.



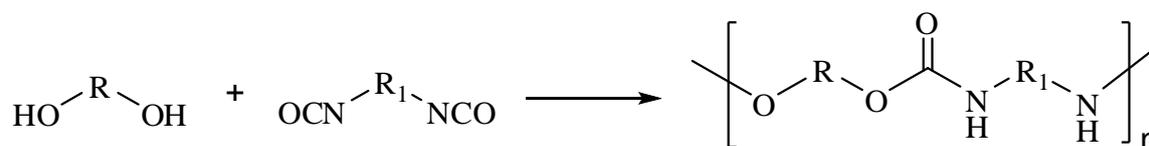
**Figure 14:** les voies d'obtention des biopolymères végétaux

La présence des insaturations et des groupements hydroxyles sur des chaînes grasses des acides (ou esters) gras conduit, après fonctionnalisation, à la formation des polyamides, des polyesters ou des polyuréthanes. Lligadas et coll.<sup>122,123</sup> ont développé de nouveaux polyuréthanes à partir de monomères obtenus de l'acide oléique (Schéma 16)



**Schéma 16:** voie de synthèse de monomères pour la préparation de polyurethane

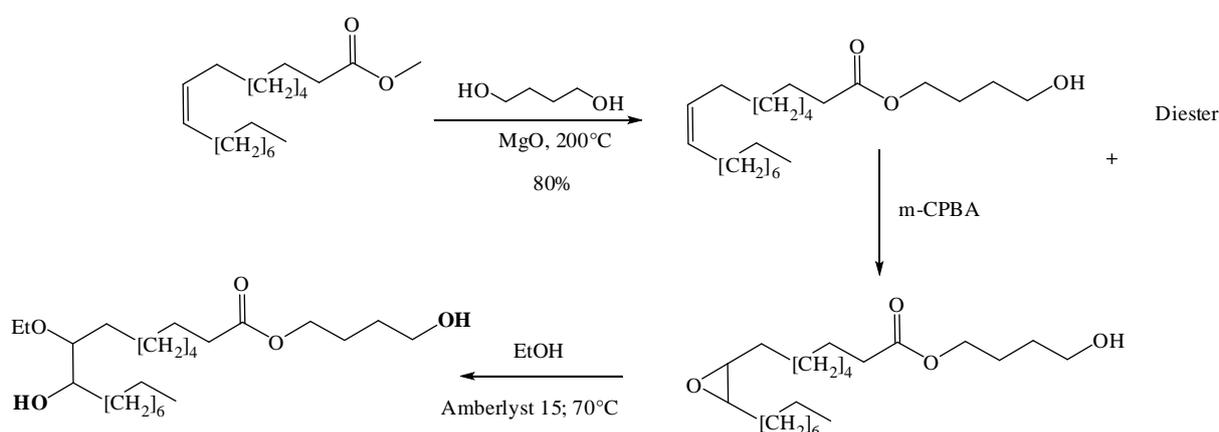
Les polyuréthanes résultent d'une réaction de polycondensation entre un composé portant au moins deux hydrogènes de type alcool et un composé avec au moins deux fonctions isocyanate (Schéma 17).



**Schéma 17:** synthèse de polyuréthane

Les polyuréthanes peuvent être fabriqués avec une grande variété de texture et de duretés en variant les monomères.<sup>124,125,126,127,128</sup> Ils sont utilisés pour la fabrication des colles, des peintures, des élastomères (« caoutchouc ») ou des mousses.<sup>129,130</sup> Dans les années 1970, l'utilisation de l'uréthane pour la fabrication des roues a par exemple révolutionné les sports sur roulette (patin, planchettes à roulettes, ...).

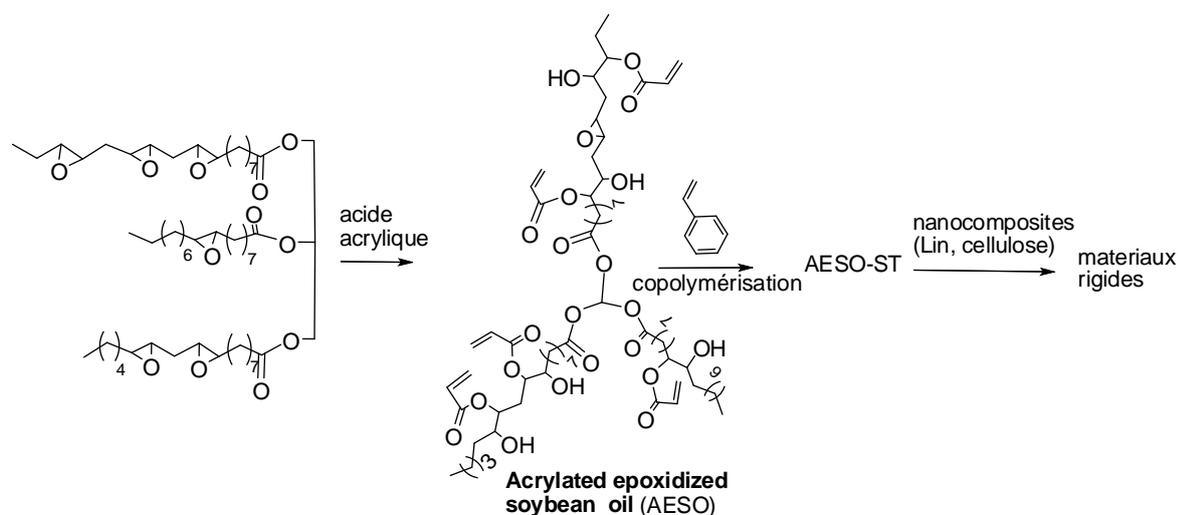
Par ailleurs, Cramail et *coll.*<sup>131,132,133</sup> en collaboration avec l'ITERG, ont mis en évidence, récemment, des nouvelles méthodes de synthèse de polyuréthanes à partir des monomères au moins difonctionnels (possédant au moins deux groupements hydroxyles) à partir d'ester méthylique de tournesol oléique. Ces synthons sont préparés à partir d'ouverture d'époxyde d'oléate transestérifié par un diol comme illustré dans le Schéma 18.



**Schéma 18:** synthèse de polyols utilisés pour la préparation de polyuréthanes

Dans le même contexte, Larock et *coll.*<sup>134</sup> ont développé des matériaux rigides à partir de la condensation de l'acide acrylique avec de l'huile de soja époxydée (Schéma 19). Le composé AESO obtenu a la particularité d'avoir des groupes hydroxyles libres, des époxydes

résiduels et des insaturations de type acrylates. Ces groupements permettent par copolymérisation avec du styrène de préparer des résines connus sous le nom commercial AESO-ST®. La rigidité des résines AESO-ST® a été renforcée par des biocomposites tels que du papier recyclé, de la kératine, du lin ou encore de cellulose. Ces nanocomposites améliorent considérablement les propriétés mécaniques des matériaux obtenus, comparativement aux résines fabriquées à partir de ressources pétrolières. Ces matériaux ont des applications dans le secteur de l'automobile, des industries de construction et l'industrie de l'armement.



*Schéma 19: préparation de matériaux rigides à partir d'huile de soja*

Les domaines d'applications des polymères sont variés. Les applications des biopolymères sont surtout médicales d'autant plus que leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont importantes pour assurer leur utilisation pour des applications ciblées.<sup>135,136</sup> Ce sont en particulier les polymères d'acide glycolique (PGA), des polymères d'acide lactique ainsi que leurs co-polymères, polylactides-co-glycolipides utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux.<sup>137,138</sup>

En agriculture, des gains économiques et environnementaux ont été obtenus après utilisation des films de paillage à base de biopolymères en remplacement des toiles de paillage en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des plantes au cours du printemps. La biodégradabilité du matériau utilisé permet d'éviter les travaux de nettoyage et de traitement des déchets, en plus d'éviter la contamination des végétaux.

Les biopolymères sont également utilisés pour des domaines de la vie courante comme le secteur de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, ils offrent aussi une fonction de perméabilité à la vapeur d'eau et sont indispensables à l'emballage des produits frais (fruits et légumes).<sup>139,140</sup> On les retrouve aussi dans le développement de matériaux bio-composites à propriétés améliorées dans le secteur de l'industrie automobile, électronique ou encore dans la construction de bâtiments.

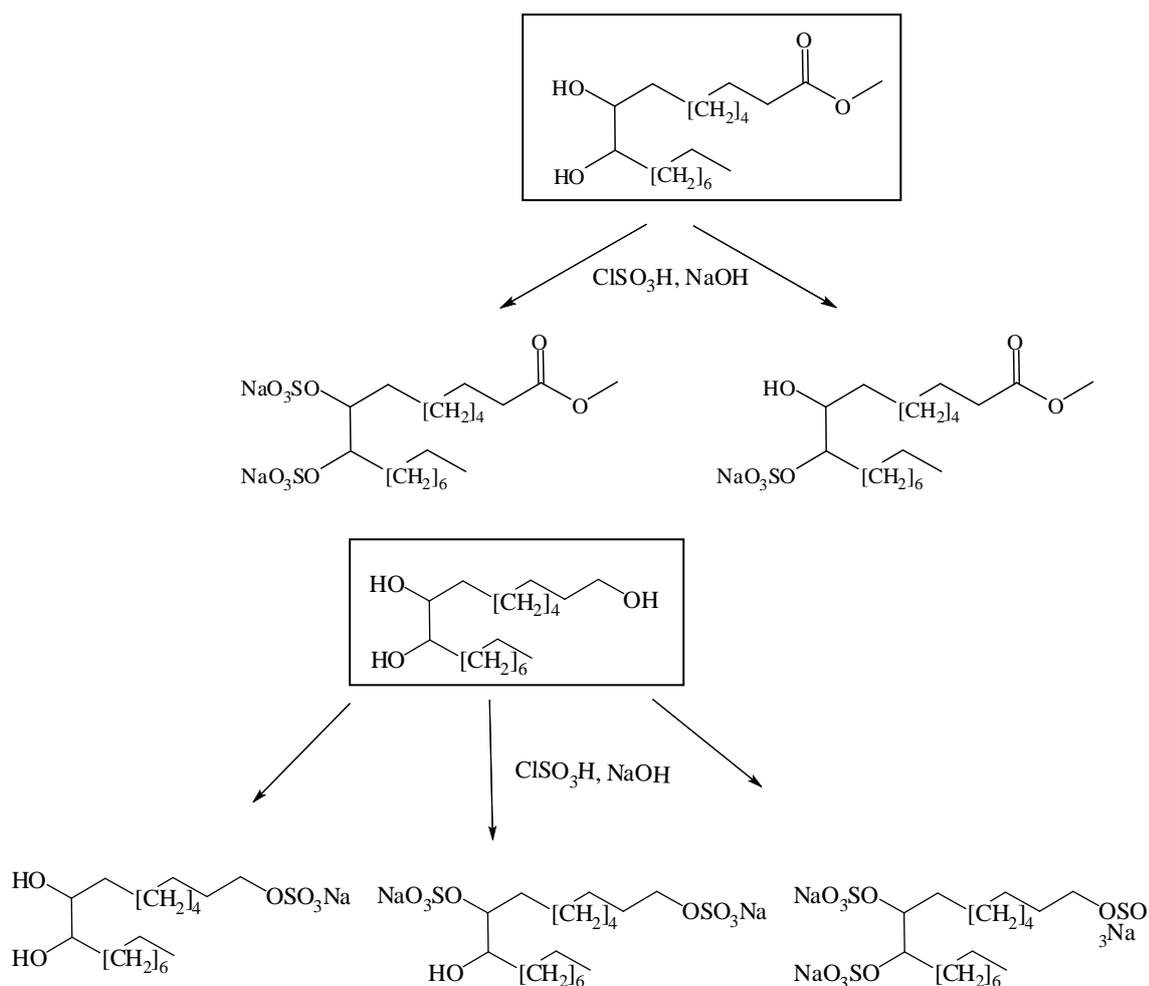
#### **III.1.4.e. Les huiles végétales pour la production de tensioactifs**

Face à la raréfaction des ressources pétrolières et à l'augmentation continue de leur coût, les chercheurs s'orientent davantage vers des ressources renouvelables comme les huiles végétales. Ces dernières sont la source d'acides gras qui sont exploitées pour leur caractère lipophile. Historiquement, les premiers tensioactifs utilisés étaient sous la forme de savon. Ce sont des sels d'acides carboxyliques  $\text{RCOO}^-\text{M}^+$ , résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive, ...) ou animale (suif).<sup>141,142</sup>

La présence de groupement fonctionnel sur les acides gras comme l'acide carboxylique ou les doubles liaisons, conduit à des tensioactifs de structures variées après greffage des têtes polaires.<sup>143</sup>

La réduction du groupement acide ou d'un ester peut conduire aux alcools gras correspondants. À leur tour, le traitement à l'ammoniac de ces alcools gras aboutira aux amines grasses. Par ailleurs, l'halogénéation d'acides gras peut conduire à des halogénures d'acides après réaction avec un agent activant tels que le chlorure de thionyle ou bien d'autres oxydants tels que  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $(\text{COCl})_2$ .<sup>144</sup>

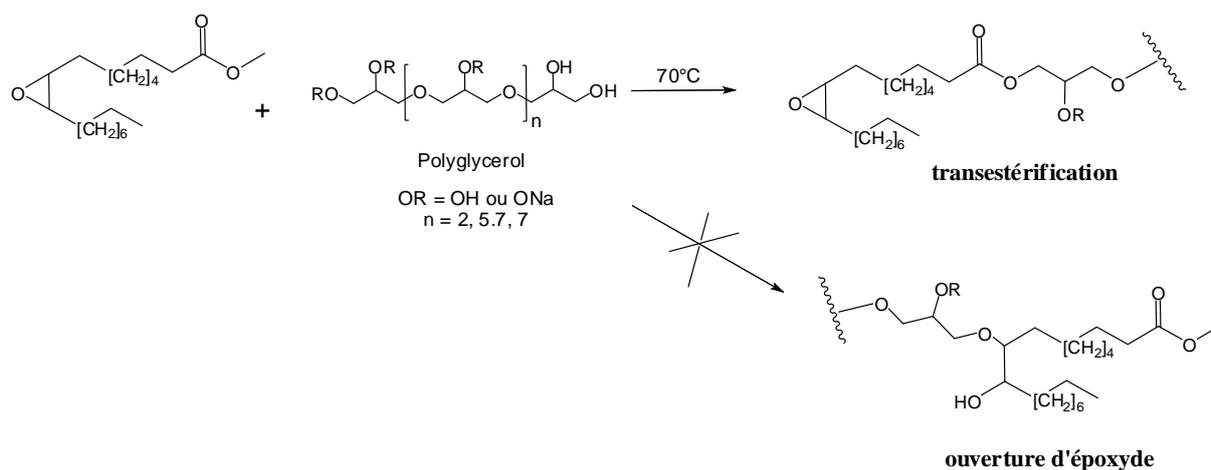
Les alcools gras possèdent une fonction hydroxyle qui peut être sulfatée, alkoxylée ou encore éthérifiée. Ils permettent d'accéder à des APG (alkylpolyglucosides) par glycosylation de l'alcool (§ II.1). D'autres tensioactifs sont obtenus à partir des alcools gras tels que les alcools gras éthoxylés, les alkyléthersulfates ou les glucosamides qui sont obtenus par réaction des alcools gras avec des monosaccharides réduits au préalable par hydrogénation. Les alkyléthersulfates proviennent de la sulfatation d'alcools gras éthoxylés et non éthoxylés. Ils sont sollicités pour leur capacité moussante cosmétique, pour la formulation de bains moussants et de détergents doux destinés aux lavages délicats (§I.2.1). Les travaux de Dierker et Schafer<sup>145</sup> ont décrit la valorisation des alcools et des esters gras pour aboutir à des tensioactifs sulfatés variés (Schéma 20).



**Schéma 20:** synthèse d'alcools et d'ester gras sulfatés

Les esters de sorbitan, des sucroesters, des alcanolamides<sup>146</sup> sont des tensioactifs préparés par transestérification (ou estérification, ou transamidation) des esters (acides) gras avec des polyols dans les conditions basiques.<sup>147</sup>

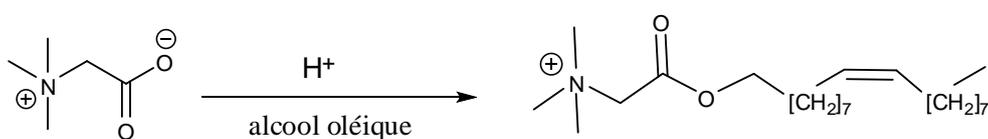
Récemment, Doll et coll.<sup>148</sup> ont développé de nouveaux tensioactifs d'esters de polyglycérol. Ces produits proviennent de la transestérification du polyglycérol avec de l'oléate époxydé de méthyle (Schéma 21)



**Schéma 21:** synthèse de polyglycérides d'oléate époxydé

Ces composés qui ont été obtenus dans les conditions basiques ont permis de constater qu'aucunes traces d'hydroxyéthers de polyglycérol par ouverture d'époxyde, n'étaient observées. Les esters obtenus sont recherchés pour leur grande facilité à émulsionner au cours de la formulation de crèmes en cosmétique et en pharmacie.

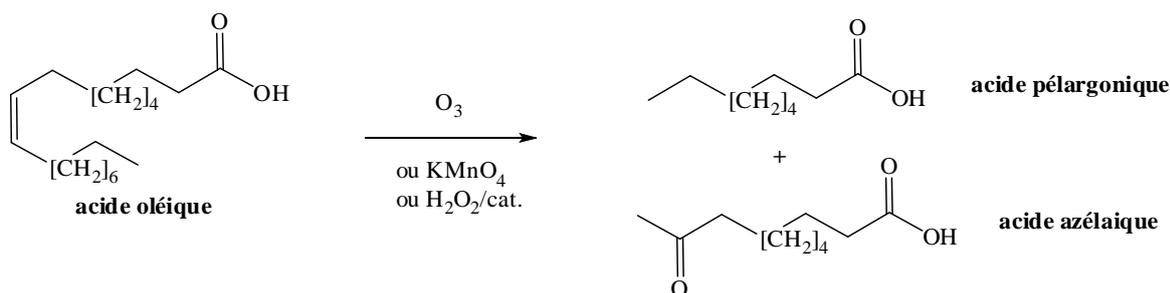
Les amines grasses peuvent être transformées en sels d'amines après traitement avec un agent d'acide. Ces sels ont des applications variées comme pour le revêtement routier, l'antimottage des engrais, la flottation des minerais et aussi comme agents épaississants destinés à la formulation cosmétique et de produits ménagers. L'EMULGREEN® est un exemple de tensioactif zwitterionique de sel d'amine qui est obtenu par condensation d'une glycine bêtaïne issue de la betterave avec un alcool oléique (Schéma 22). Ils sont exploités par les industries EIFFAGE pour la formulation du bitume.<sup>149</sup>



**Schéma 22:** synthèse de l'EMULGREEN®

L'exploitation des groupements alcènes présents sur les acides gras insaturés tels que l'acide oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2) ou ricinoléique (C18 :1, OH) constitue aussi une voie intéressante pour aboutir à de nouveaux dérivés tensioactifs possédant un nombre impair

d'atomes de carbone (acide perlargonique) ou une double fonctionnalité (acide azélaïque ou sébacique). Ces acides gras sont obtenus par ozonolyse (Schéma 23).



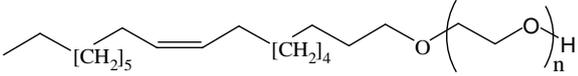
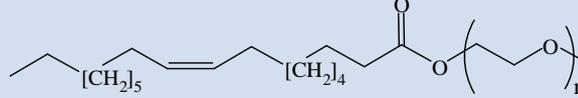
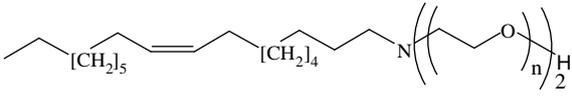
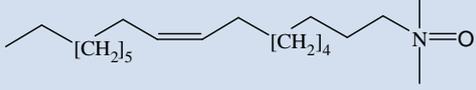
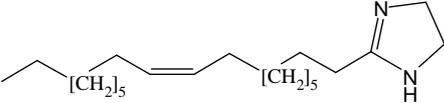
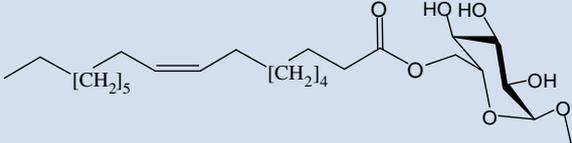
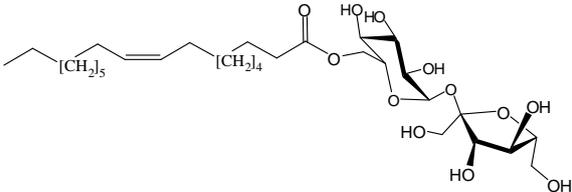
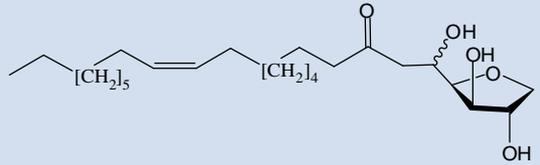
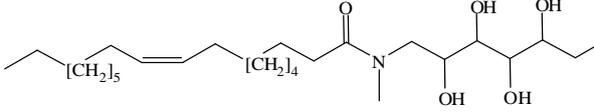
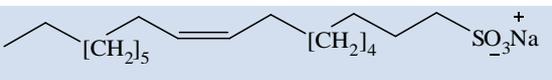
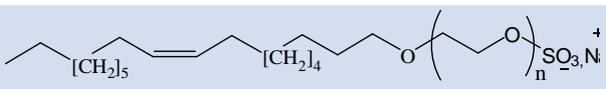
*Schéma 23: clivage de l'acide oléique et obtention d'acide pélagronique et azélaïque*

La réactivité de la double liaison localisée au cœur des acides gras est une stratégie de synthèse très peu utilisée pour accéder à de nouvelles molécules tensioactives.<sup>150,151</sup> Cette insaturation peut être hydratée, sulfonée, époxydée et conduire après condensation avec des motifs hydrophiles, à des alkylsulfonates de sodium ou des alkyléther polyéthoxylés bicaténaires dont les propriétés détergentes ont été peu étudiées.<sup>152,153</sup>

La valorisation des huiles métropolitaines (tournesol et colza) sont basées sur la modification de la chaîne. Elle permet de mettre à profit la fonctionnalisation de la double liaison au cœur de la chaîne et des groupements acide, ester ou alcool en fin de chaîne. Le Tableau 7 rassemble la plupart des tensioactifs décrits dans la littérature, relevant de cette approche et leurs propriétés d'usage.<sup>154,155,156,157</sup>

### Tensioactifs dérivés de l'acide oléique

N°	Noms	Formules développées	Propriétés d'usage
1	Oléate de sodium		
2	Chlorure de diméthyle diéthanolamine oléate		
3	Oléyle polyglycérol		émulsifiant
4	Oléate de polyglycérol		émulsifiant

5	Oléyle polyéthoxylé		émulsifiant, solubilisant
6	Oléate de poly(oxyde d'éthylène)		Auto-émulsionnant
7	Oléylamine polyéthoxylée		solubilisant
8	Oxyde de diméthyloléylamine		émulsifiant, solubilisant
9	Imidazoline d'oléyle		agent anti-statique
10	Oléate de méthyle glucoside		émulsifiant
11	Oléate de saccharose		émulsifiant
12	Oléate de sorbitan		émulsifiant
13	N-Oléyle-N-méthylglucamine		émulsifiant
14	Oléyle sulfonate de sodium		émulsifiant, solubilisant
15	Oléyle sulfate de sodium		solubilisant, agent-moussant
16	Oléyle polyéthoxylé sulfate de sodium		émulsifiant, solubilisant

17	Oléyle sarcosinate de sodium		solubilisant
18	Oléyle méthyle tauride de sodium		solubilisant
19	Oléyle isétionate de sodium		solubilisant
20	Oléyle de méthyle α-sulfonate de sodium		solubilisant
21	Chlorure de triméthyle oléyle ammonium		agents adoucissants
22	Chlorure de dioléyle diméthyle ammonium		agent adoucissant
23	Oléyle bétaine		agent épaississant
24	9,10-dibromostéarate de poly(oxyde d'éthylène)		émulsifiant
25	9,10-dibromostéaryle polyéthoxylé		émulsifiant
26	9,10-dichlorostéaryle polyéthoxylé		émulsifiant
27	9,10-dihydroxystéaryle polyéthoxylé		émulsifiant
28	9,10-dibromostéarate de sodium		émulsifiant

29	9,10-dichlorostéarate de sodium		solubilisant
30	9,10-dihydroxystéarate de sodium		médicament pour maladies cutanées
31	Acide stéarique, 9-sulfonate de sodium		tensioactif
32	Stéarate de méthyle, 9-sulfonate de sodium		agent retardant pour teinture
33	Stéarate de butyle, 9-sulfonate de sodium		dispersant
34	Stéarate de méthyle, 9-polyéthoxylé		tensioactif

*Tableau 7: Listes des principaux tensioactifs dérivés de l'acide oléique et décrits dans la littérature*

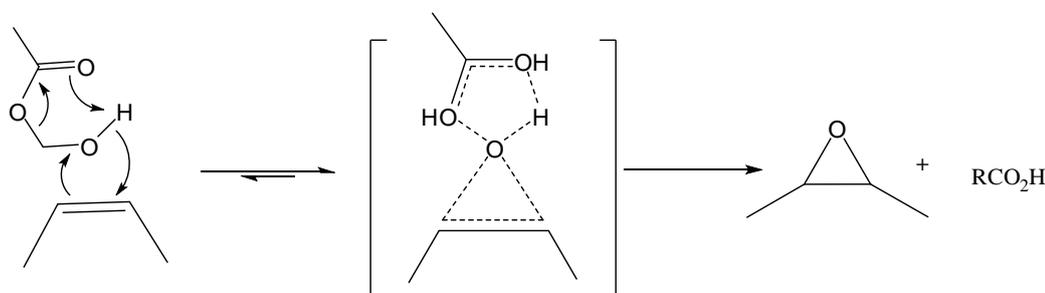
## IV. EPOXYDATION EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

### IV.1. Généralités

Les époxydes sont des éthers cycliques à trois chaînons. La tension du cycle rend ces composés réactifs. Ce sont des synthons importants en synthèse organique.<sup>158</sup> En effet, l'ouverture du cycle oxirane peut être réalisée par une large gamme de nucléophiles, permettant d'obtenir des molécules fonctionnalisées.<sup>159</sup> Les époxydes peuvent de plus donner lieu à des réarrangements de type pinacolique avec formation de composés carbonylés.

### IV.2. Préparation des époxydes

Les substrats les plus utilisés pour préparer un époxyde sont les oléfines. La réaction d'époxydation a été découverte en 1909 par Prilezhaev.<sup>160</sup> La réaction d'époxydation s'effectue couramment par oxydation des oléfines avec un peracide. Ce dernier peut être rajouté directement dans le milieu sous sa forme commerciale comme l'acide meta chloroperbenzoïque (m-CPBA)<sup>161</sup> ou il peut se former *in situ* à partir d'un peroxyde et d'un acide carboxylique, à l'exemple de l'eau oxygénée et de l'acide formique pour former l'acide performique. C'est une réaction très employée, cela en raison de la simplicité de sa mise en œuvre et de son efficacité. Mécanistiquement, elle est obtenue à partir d'une attaque d'un peracide (réactif électrophile) par l'oléfine, selon un processus concerté. L'insertion de l'oxygène électrophile conduit à l'état de transition appelé état de transition « papillon » (Schéma 24).

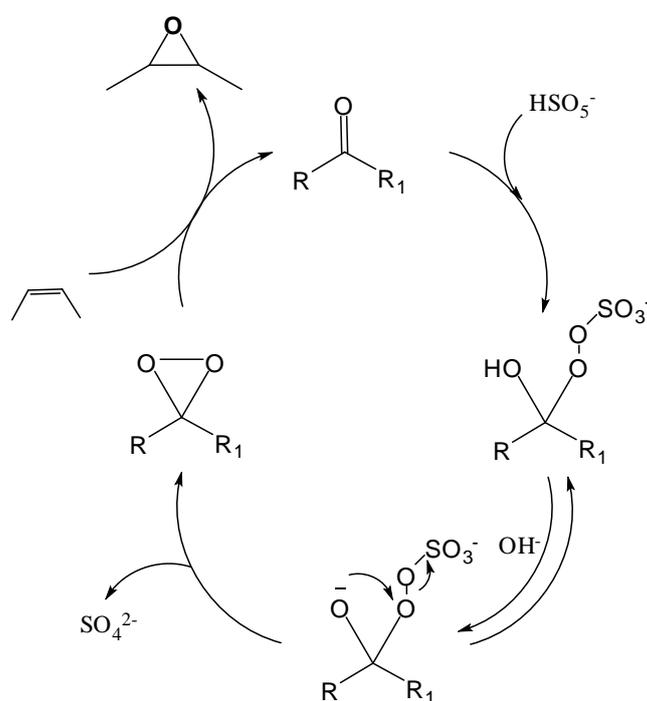


**Schéma 24:** mécanisme d'époxydation d'une oléfine

La présence de substituant donneurs d'électrons comme un alkyle ou un phényle sur la double liaison favorise la réaction, tandis qu'un substituant électro-attracteur comme une

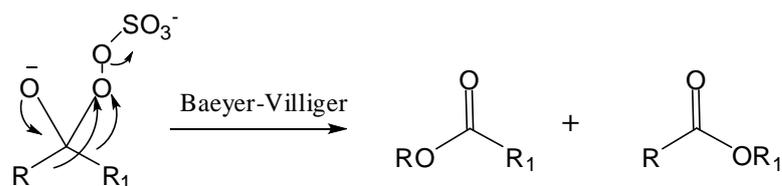
double liaison en conjugaison, la défavorise<sup>162</sup>. La réaction d'époxydation est stéréospécifique, en d'autres termes, une oléfine *E* donne un époxyde *trans*, l'oléfine *Z* correspondante conduit à l'époxyde *cis*.

Une famille d'oxydants organiques disposant d'une liaison peroxyde est également utilisée pour réaliser l'époxydation d'oléfine. Il s'agit des dioxiranes.<sup>163,164</sup> Ils sont synthétisés par simple oxydation d'une fonction cétone. Les dioxiranes peuvent être utilisés tels quels ou générés *in situ* à partir des cétones correspondantes par action d'un oxydant comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl ou le plus souvent par l'Oxone® (KHSO<sub>5</sub>-KHSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>165</sup> Ceci permet de créer un cycle catalytique en présence d'une faible quantité de cétone (Schéma 25).



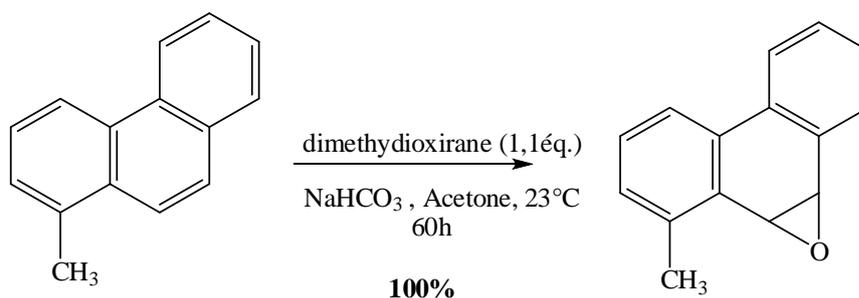
**Schéma 25:** cycle catalytique de l'époxydation d'une oléfine en présence d'une cétone

Le cycle catalytique commence par l'attaque nucléophile de l'Oxone® sur la cétone suivie par l'élimination d'ion sulfate, avec formation de la liaison O-O. Puis la réaction du dioxirane sur l'alcène conduit à l'époxyde en régénérant la cétone de départ. Le pH de la réaction est maintenu entre 7 et 8 par la présence de base faible comme NaHCO<sub>3</sub> pour éviter la décomposition des cétones par la réaction de Baeyer-Villiger (Schéma 26).



**Schéma 26:** réaction secondaire (Baeyer-Villiger)

Curci et *coll.*<sup>166</sup> ont montré que l'activité du dimethyldioxirane, au cours de l'époxydation du cyclohexène, est 74 fois plus élevée que celle de l'acide *m*-chlorobenzoïque.<sup>167</sup> Ce gain d'activité est dû à la faible énergie de dissociation de la liaison O-O (36 kcal/mol)<sup>168</sup> et à la formation d'une liaison forte C=O après le transfert d'oxygène. Le dimethyldioxirane est l'oxydant couramment utilisé, il est dérivé de l'acétone. Cette réaction d'époxydation est souvent lente avec des rendements élevés. En présence de 1,1 équivalent de dimethyldioxirane, Murray et *coll.*<sup>169</sup> ont préparé l'époxyde de méthyl-phenanthrène avec un rendement de 100% (Schéma 27).



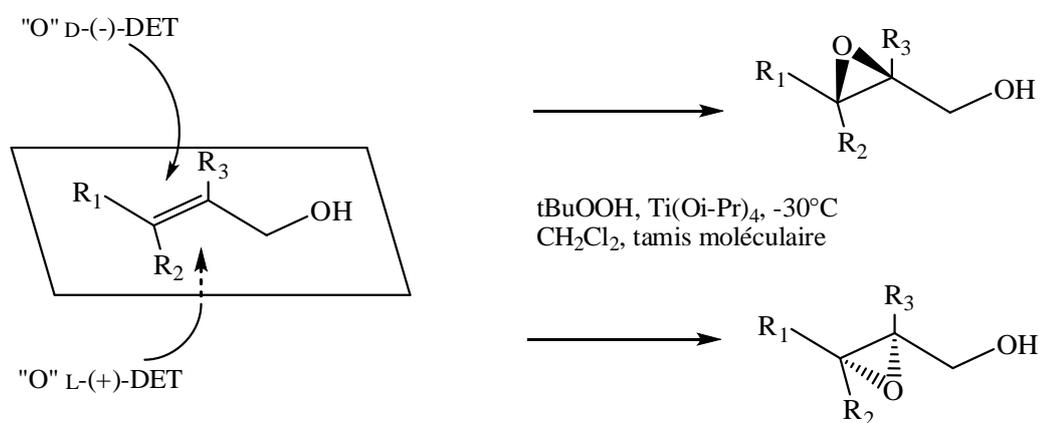
**Schéma 27:** époxydation du méthyl-phenanthrène

#### IV.2.1. Epoxydation asymétrique

Nous rappelons dans cette partie les principales méthodes d'époxydation asymétrique. Ce résumé n'est bien sûr qu'un bref aperçu de l'abondante littérature relatant ces composés.<sup>170</sup>

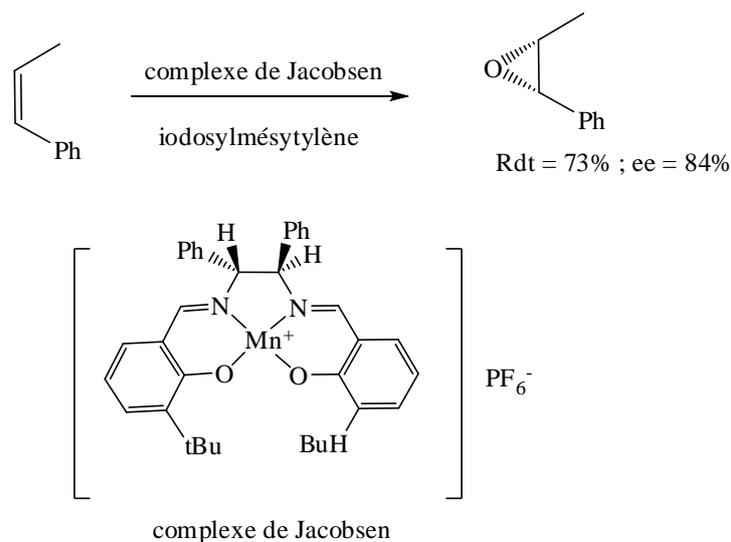
Etant donné l'importance des époxydes en synthèse asymétrique de molécules naturelles, de nouvelles méthodes ont été mises au point pour les obtenir de façon énantiosélective.

L'époxydation de Sharpless, qui est sans doute l'une des plus importantes synthèses asymétriques à ce jour, permet l'époxydation asymétrique d'alcool allylique et homoallylique par traitement avec *t*-BuOOH en présence de  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  associé à un tartrate d'alkyle comme ligand chiral<sup>171</sup> (Schéma 28). On utilise très souvent le tartrate de diéthyle (DET) ou de diisopropyle. Cette découverte lui a valu le prix Nobel de chimie en 2001 avec Knowles et Noyori.



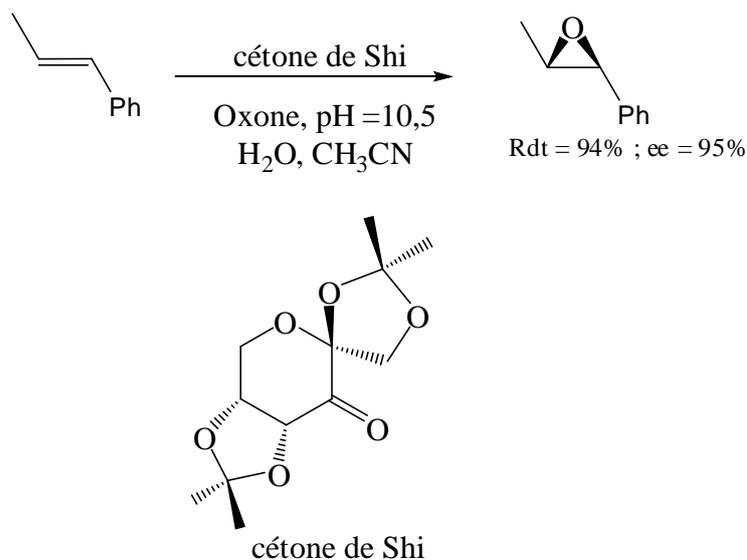
**Schéma 28:** époxydation des alcools allyliques selon Sharpless

La méthode développée par Jacobsen est encore plus générale puisqu'elle permet l'époxydation asymétrique d'oléfines non fonctionnalisées. Les catalyseurs sont des complexes de manganèse.<sup>172</sup> Le ligand chiral étant une diimine dérivé de salicyaldéhyde et d'une diamine homochirale. L'époxydation par ces complexes libère un dérivé de manganèse (II), lequel est réoxydé *in situ*, soit par l'hypochlorite de sodium, soit par l'iodoxylmesitylène utilisé en quantité stoechiométrique. Les excès énantiomériques atteints par cette méthode sont bons et variables en fonction de la diamine utilisée.<sup>173</sup> (Schéma 29).



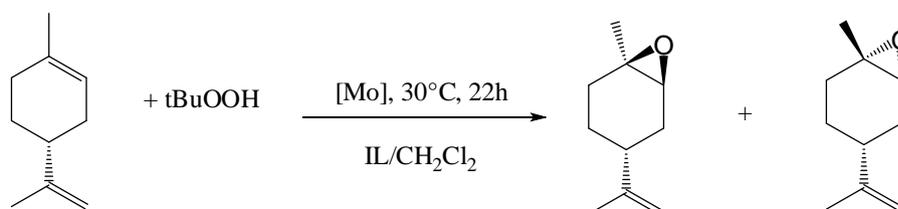
**Schéma 29** : époxydation de Jacobsen

Pour augmenter les excès énantiomériques, Shi a mis au point la réaction d'époxydation qui utilise une cétone appelé *cétone de Shi*.<sup>174,175,176</sup> Les avantages de cette cétone résident dans son prix bon marché car elle est obtenue à partir du fructose, produit naturel abondant et dans son activation la présence de groupements électroacteurs et les centres de chiralité permettent d'éviter les problèmes d'épimérisation. Toutefois, cette cétone est fragile dans les conditions réactionnelles (pH = 7-8), par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un excès de cétone (3éq.) et être dans des conditions fortement basiques (pH~10) pour obtenir de bon rendements (~94%) (Schéma 30).

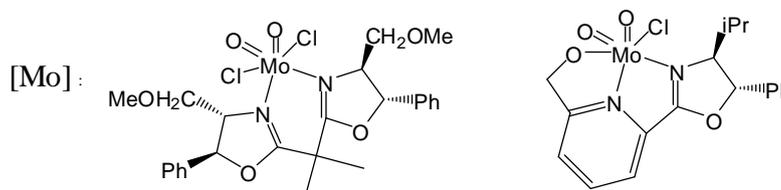


**Schéma 30** : époxydation de Shi

Récemment, Brito et *coll.*<sup>177,178</sup> ont mis au point de nouvelles conditions d'époxydation sélective du (*R*)-limonène par l'hydroperoxyde de *t*-butyle dans un liquide ionique et du dichlorométhane comme co-solvant en présence d'un complexe de molybdène (Schéma 31). L'utilisation de liquides ioniques et de catalyseurs de type dioxomolybdène ont montré qu'ils parviennent à contrôler et à améliorer les rendements de la mono-époxydation (composés *trans* ou *cis*).



IL: [BMP][NTf<sub>2</sub>] ; [BMP][PF<sub>6</sub>]



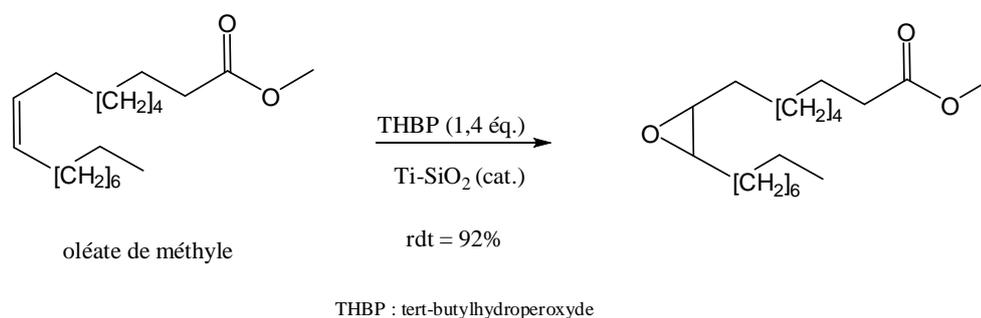
**Schéma 31** : exemple d'époxydation sélective du limonène

#### IV.2.2. Epoxydation d'esters gras insaturés

Au vue des publications croissantes d'époxydation des esters gras insaturés qu'on retrouve dans la littérature, nous avons choisi de ne pas relater de façon exhaustive des protocoles opératoires. Mais de mentionner certains des plus récentes d'entre eux pour souligner l'importance que revêt encore cette recherche.

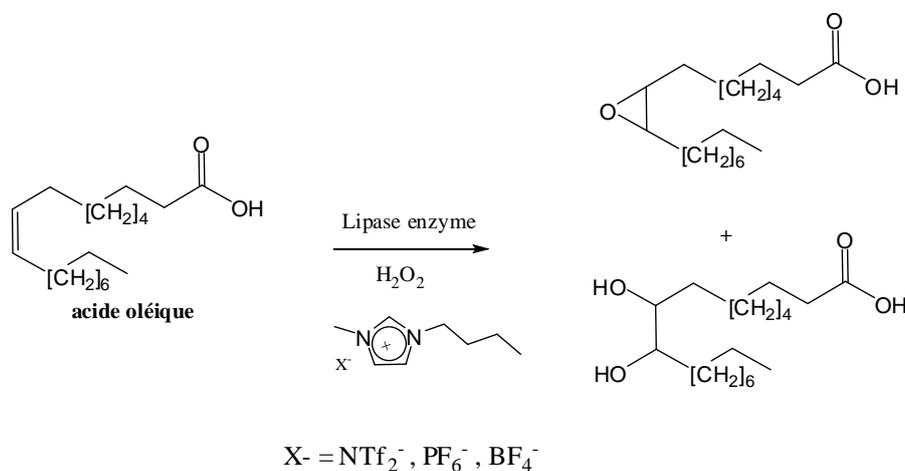
Les peroxydes sont le plus souvent utilisés par les industriels comme oxydants pour les procédés d'époxydation. Ces conditions présentent plusieurs inconvénients comme leur manque de sélectivité ou encore la corrosion des équipements qu'elles peuvent causer.<sup>179</sup> De plus, elles peuvent générer des quantités considérables de sous-produits. L'utilisation des complexes de métaux de transition comme catalyseurs, réduit ces inconvénients et ils sont très sélectifs. Dans la littérature, il est décrit l'utilisation des catalyseurs à base de molybdène (Mo (IV)) ou de rhenium (methyltrioxorhenium),<sup>180,181</sup> qui fournissent des rendements moyens d'époxydation d'huile de soja à 80-110°C.<sup>182</sup>

Guidotti et *coll.*<sup>183,184</sup> ont quant à eux, amélioré le taux de conversion de l'oléate de méthyle en époxyde en présence de catalyseurs à base de titane comme Ti-MCM-41<sup>®</sup>, Ti-SiO<sub>2</sub> (Schéma 32).



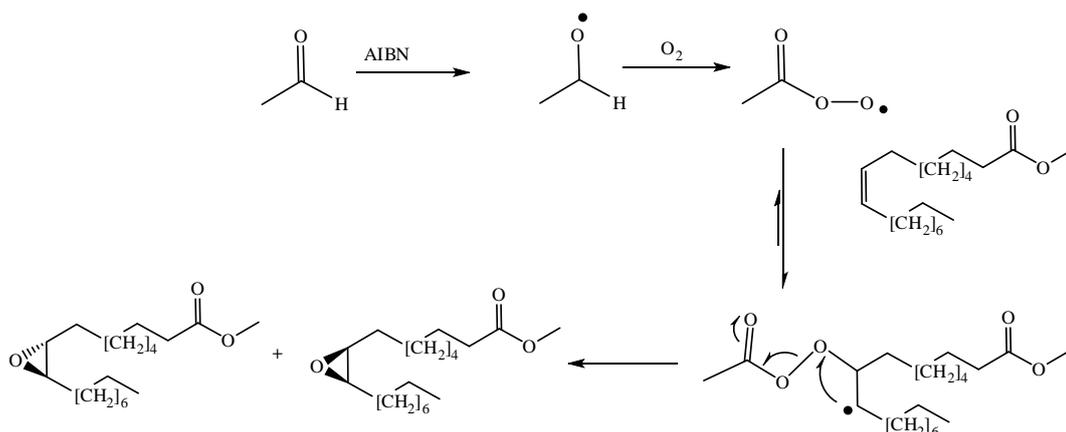
**Schéma 32:** époxydation d'oléate de méthyle en présence de catalyseur à base de titane

L'époxydation d'acides gras en présence d'enzymes<sup>185</sup> et de liquides ioniques.<sup>186,187</sup> a aussi été décrite. Cette procédure pourrait conduire aussi à la formation de diol correspondant. Une optimisation de ces conditions a montré qu'on obtenait sélectivement le diol ou l'époxyde en fonction du temps de réaction et de la nature de l'enzyme (novozyme 435, Amano A, Amano AY, ...) (Schéma 33).



**Schéma 33:** époxydation d'un acide gras en présence d'un liquide ionique et d'une enzyme

Dans la littérature, on retrouve également des protocoles opératoires d'époxydation d'ester gras insaturés utilisant des catalyseurs à base d'alumine<sup>188</sup> ou de tungstène<sup>189</sup> ou des espèces radicalaires qui initient la formation d'un acyle radical à partir d'un aldéhyde en présence d'oxygène.<sup>190</sup> Le mécanisme proposé est décrit dans le Schéma 34

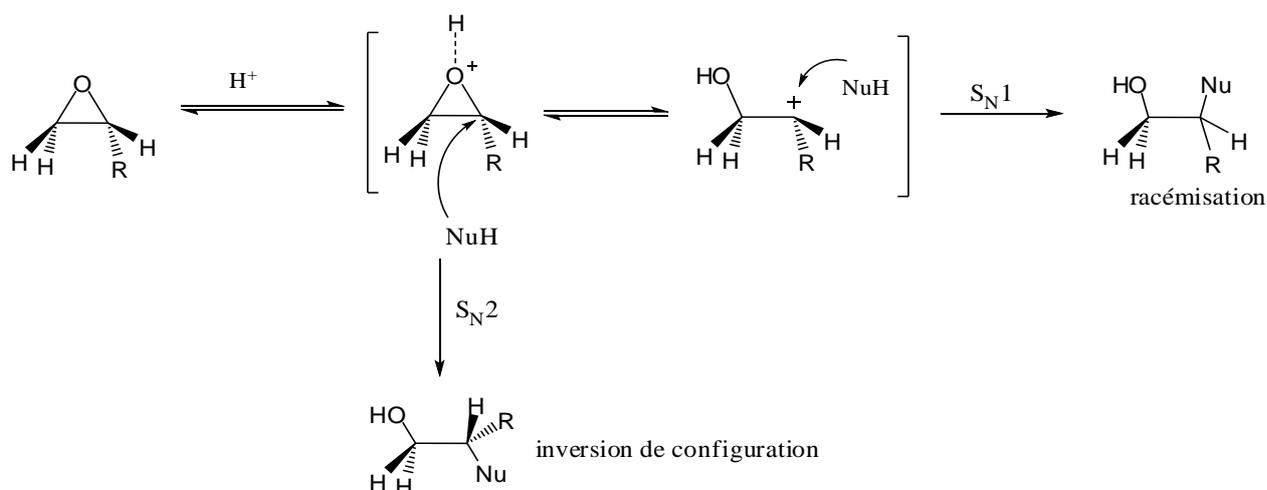


*Schéma 34: mécanisme d'époxydation d'une oléfine en présence d'espèces radicalaires*

### IV.3. Réactivité des époxydes

#### IV.3.1. Ouverture d'un époxyde en milieu acide

En raison de la tension d'angle dans un cycle à trois atomes, les époxydes sont beaucoup plus réactifs que les éthers acycliques et aboutissent à des produits dérivant d'une ouverture du cycle. Elle est plus aisée en milieu acide et divers nucléophiles peuvent être utilisés notamment des alcools, des thiols, des cyanures, des azotures, des amines, des acides carboxyliques et bien d'autres. En milieu acide, elle se fait avec une inversion de configuration, ou une racémisation du carbone attaqué. Le nucléophile attaquant préférentiellement le carbone le plus apte à stabiliser une charge positive (Schéma 35).



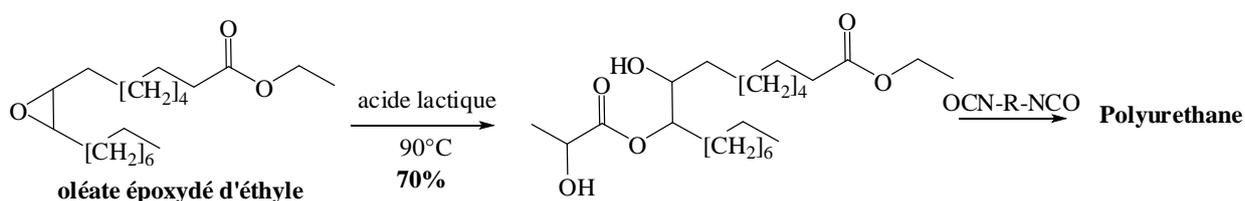
*Schéma 35: mécanisme d'ouverture d'époxyde par un nucléophile en milieu acide*

La première étape du mécanisme de cette réaction est une protonation réversible de l'atome d'oxygène de l'époxyde. Au cours de la 2<sup>ème</sup> étape, une substitution nucléophile de type S<sub>N</sub>2 (ou S<sub>N</sub>1) a lieu sur le carbone le plus apte à stabiliser une charge positive. En d'autres termes, dans le cas des époxydes asymétriques portant deux substituants différents, le carbone le plus substitué est le site d'attaque du nucléophile, car la liaison entre l'oxygène de l'époxyde et le carbone le plus substitué est moins forte.

Les développements récents de réactions en synthèse organique basées sur l'ouverture d'époxyde gras terminal ou central en milieu acide, sont en augmentation depuis quelques années. L'utilisation des catalyseurs acides de Bronsted, de Lewis ou des liquides ioniques a fait l'objet de plusieurs publications. Elles portent en particulier sur des applications dans les réactions d'ouverture d'époxyde avec des alcools, des acides carboxyliques, ou par des amines.

#### IV.3.1.a. Ouverture d'époxyde par des acides carboxyliques ou sulfoniques

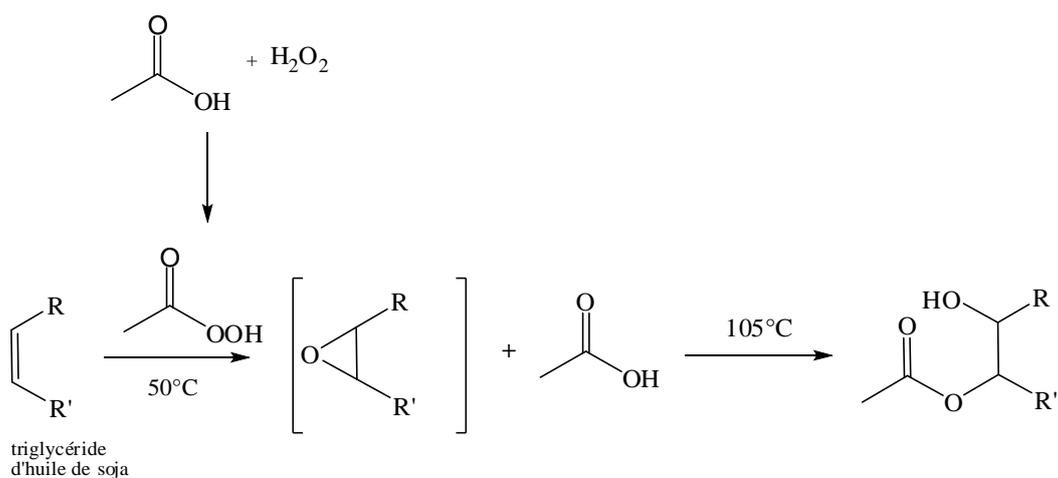
La particularité intéressante concernant l'ouverture d'époxyde gras par des acides carboxyliques est qu'elle peut se réaliser sans la présence de catalyseurs acides. En effet, malgré leur faible acidité, les acides carboxyliques peuvent par un effet donneur, activé l'époxyde et réagir comme un nucléophile. Ce principe a été repris par Wang et coll.<sup>191</sup> afin de préparer des monomères utilisés pour la synthèse de nouveaux polyuréthanes biosourcés. Ces monomères sont obtenus à partir de 1,1eq d'acide lactique pour 1 équivalent d'oléate d'éthyle époxydé ou de triglycéride époxydé (Schéma 36).



**Schéma 36:** synthèse de polyuréthane à base d'ester de lactate

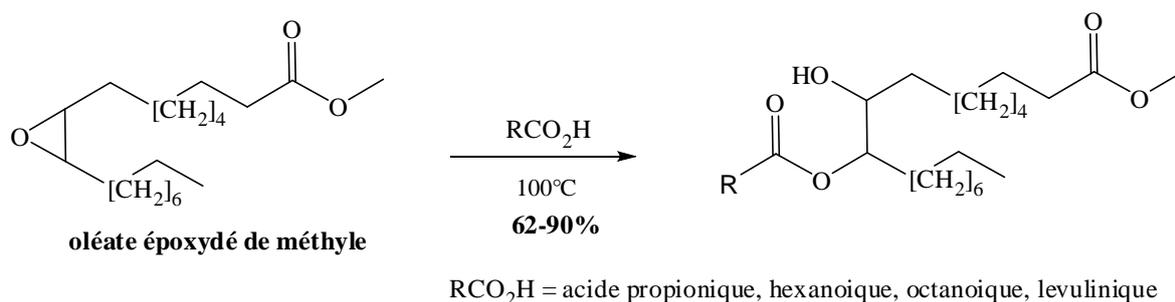
Les réactions sont réalisées à  $90^\circ\text{C}$  sans ajout de solvant organique, pour favoriser la dissolution de l'acide lactique ( $T_f = 53^\circ\text{C}$ ) dans l'huile. Les rendements de cette réaction sont proches de 70%. De façon similaire, la condensation d'un acide carboxylique et d'un époxyde

gras a été le sujet de brevets qui ont été déposés, il y a quelques années. Stoll et *coll.*<sup>192</sup> avaient montré qu'ils parvenaient à l'ouverture de triglycérides époxydés par des acides gras par condensation à des températures élevées (150°C-180°C). Le protocole opératoire a été légèrement modifié au cours des travaux de Casper et *coll.*<sup>193</sup> Ils sont parvenus à l'ouverture d'un époxyde gras par l'acide acétique. La réaction d'hydroxyperoxyde avec une partie d'excès d'acide acétique permet de générer *in situ* l'acide peracétique, responsable de l'époxydation de l'alcène et l'autre partie, permet de réagir sur l'époxyde préformé (Schéma 37).



**Schéma 37:** ouverture d'époxyde de triglycéride d'huile de soja par l'acide acétique

Des récents travaux de Doll et *coll.*<sup>194,195,196</sup> relatent la synthèse de nouveaux lubrifiants par ouverture d'époxyde gras avec des acides carboxyliques comme l'acide propionique, hexanoïque, octanoïque ou levulinique (Schéma 38)

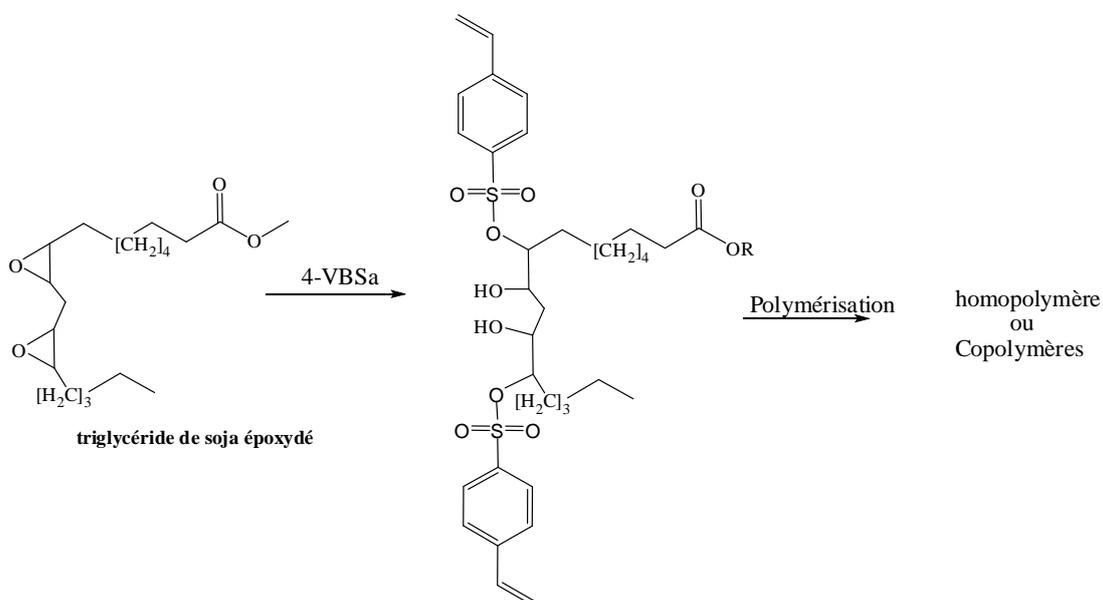


**Schéma 38:** synthèse d'hydroxyester par ouverture d'époxyde par des acides carboxyliques

Cette réaction qui se déroule sans solvant à 100°C est accomplie après 7h, avec de bons rendements de 62 à 90%.

Par ailleurs, cette réaction d'ouverture d'époxyde par des acides carboxyliques peut être catalysée avec un gain d'activité tant pour l'époxyde que pour les substrats de nucléophilie réduite. Une étude réalisée sur l'influence des catalyseurs acides solides sur l'ouverture d'époxyde par des acides a été réalisée avec des nucléophiles faibles notamment l'acide benzoïque, pivalique et l'acide isobutyrique dans des conditions relativement douces (T =30-60°C). Cela a permis d'observer que les résines acides à base d'aluminosilicate comme la montmorillonite K10 améliorent la conversion de l'époxyde par rapport à des résines sulfoniques de copolymères de styrène (Amberlyst A15®, Amberlite IR-120®).<sup>197,198</sup>

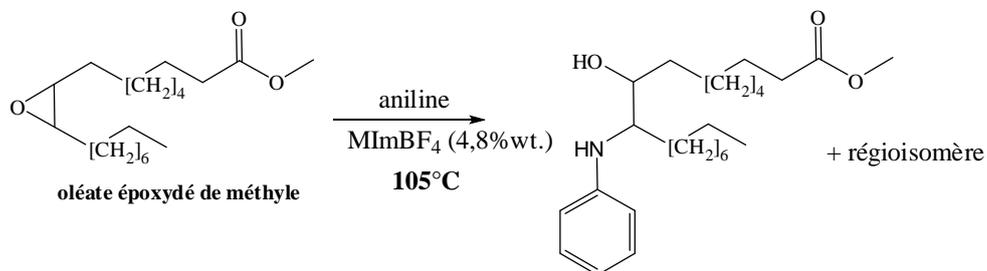
L'utilisation d'un acide sulfonique (acide 4-vinylbenzène sulfonique (4-VBSa)) comme agent nucléophile a été développé pour la synthèse de co-polymères de triglycérides. La réaction d'ouverture d'époxyde a été possible avec un excès d'acide sulfonique dans les conditions douces (98% de rendement) (Schéma 39).<sup>199</sup>



**Schéma 39:** synthèse de copolymères dérivés de triglycéride de soja

### IV.3.1.b. Par des amines

L'utilisation d'une amine aromatique comme l'aniline pour l'ouverture d'époxyde gras tel que l'oléate époxydé de méthyle a été décrite par Doll et *coll.*<sup>200</sup> (Schéma 40).



**Schéma 40:** ouverture d'époxyde par l'aniline en présence du liquide ionique

La réaction donne lieu exclusivement à une ouverture d'époxyde et aucune trace de produits de transamidation n'est observée. Cette chimiosélectivité est favorable en présence de liquide ionique (*N*-Méthyl-imidazolium de tétrafluoroborate) en quantité catalytique. Le liquide ionique a la particularité de pouvoir être recyclé.<sup>201</sup>

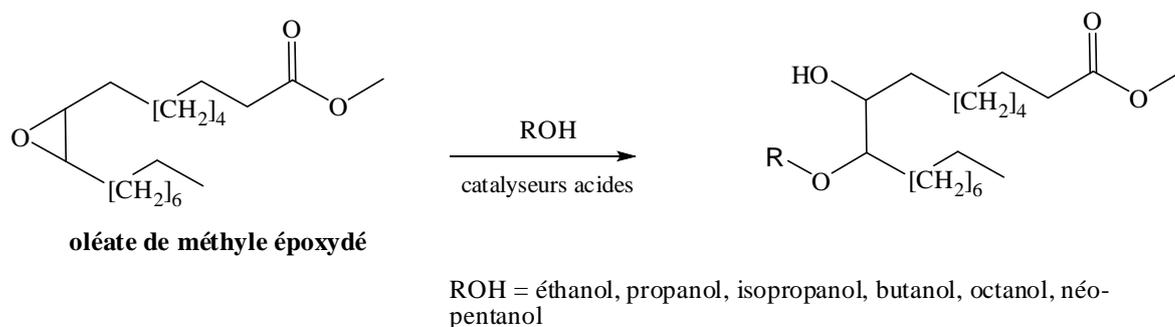
Récemment, la réaction d'ouverture d'un époxyde par des amines a été décrite par Kamboj et Sing<sup>202</sup> en utilisant du perchlorate de zinc hydraté sans solvant. Différents amino-alcools ont été obtenus en faisant réagir différentes amines (morpholine, piperidine, pyrrolidine, *p*-anisidine, aniline) avec l'oléate époxydé de méthyle. Les rendements obtenus varient de 66% à 82%.

### IV.3.1.c. Par des alcools

Peterson et *coll.*<sup>203</sup> ont décrit la synthèse de dérivé d'époxy-eicosatriénoïque obtenus à partir de l'acide arachidonique. Ces molécules sont utilisées pour contrôler la prolifération des cellules épithéliales ou encore pour stimuler la production de plusieurs hormones. La molécule-cible était l'inversion de la configuration de l'époxyde après ouverture d'un époxyde par le 2-(phénylthio)éthanol en présence d'alumine.

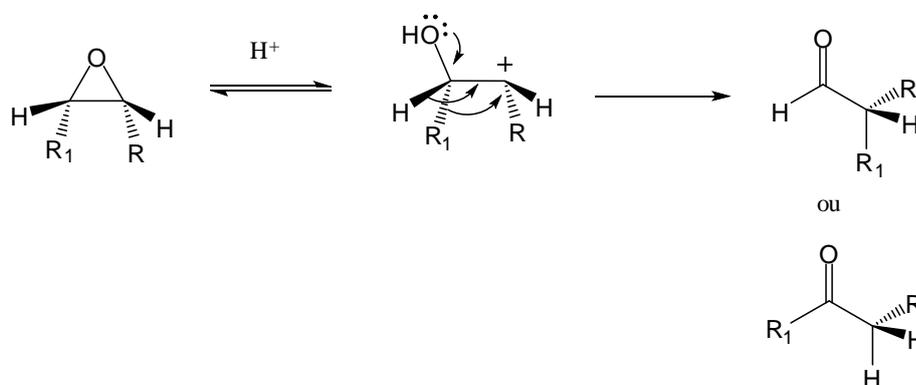
L'intérêt que portent plusieurs laboratoires de recherche à développer de nouveaux lubrifiants issus de la biomasse est de plus en plus croissant.<sup>204</sup> Les travaux d'Erhan et *coll.*<sup>205,206</sup>, sur l'ouverture d'époxyde gras par des alcools variés notamment l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'octanol, a été possible en présence d'acide sulfurique,

d'acide para-toluènesulfonique, de  $\text{BF}_3$  ou de résines échangeuse d'ions acides comme du DOWEX 50W-X8 en quantité catalytique.<sup>207</sup> D'autres catalyseurs ont été utilisés par Hoelderich et *coll.*<sup>208,209</sup> comme l'Amberlyst A15<sup>®</sup>, Amberlite IR-120<sup>®</sup> ou DOWEX 50X2<sup>®</sup>. Leurs travaux ont permis d'observer une meilleure conversion de l'époxyde avec la résine SAC13 avec des alcools  $\beta$ -branchés comme le néo-pentanol (Schéma 41).



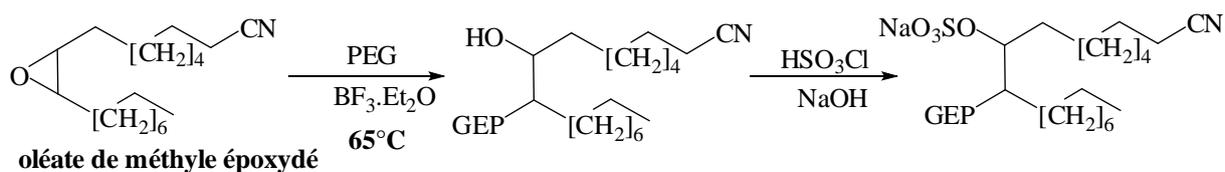
**Schéma 41:** synthèse d'hydroxyalkyléther par ouverture d'époxyde gras par des alcools

En revanche, on constate une faible sélectivité en faveur de l'ouverture d'époxyde par ces types d'alcools, due à une compétition avec des produits secondaires comme la cétone obtenue par réarrangement de Payne (Schéma 42).



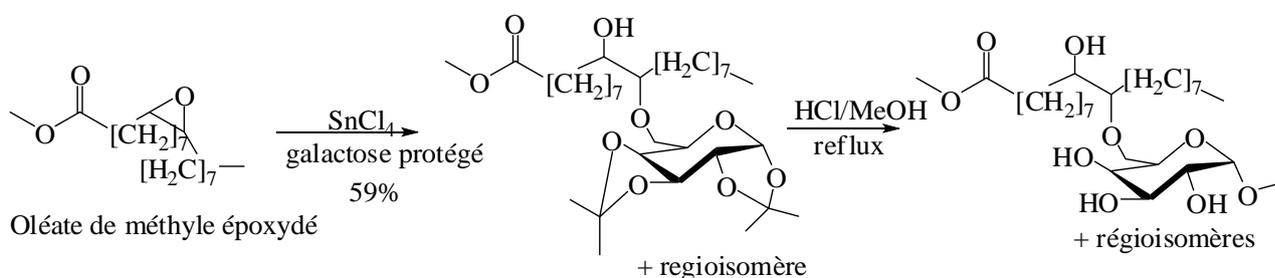
**Schéma 42:** réarrangement de Payne

Pour des applications en détergence, des tensioactifs hétérogéminés ont été préparés par disulfonation du dihydroxy-stéarate de méthyle après hydrolyse de l'oléate époxydé de méthyle. Les travaux de Holmberg et *coll.*<sup>210,211,212</sup> ont décrits les propriétés physico-chimiques de ce type de tensioactifs obtenus après ouverture d'époxyde gras par des PEG (polyéthylène glycol) en présence de  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , suivie d'une sulfatation (Schéma 43).



**Schéma 43:** synthèse de nouveaux tensioactifs par ouverture d'époxyde par des PEG

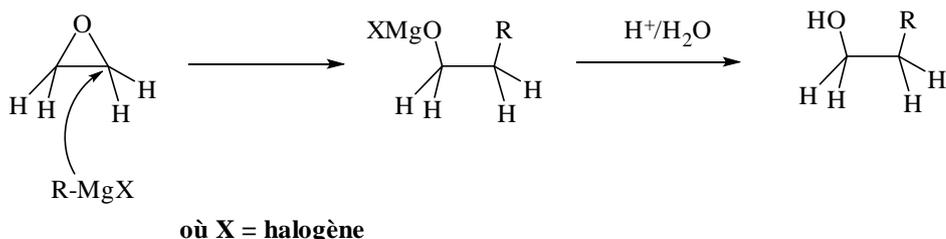
Des synthèses d'hydroxyalkyle de sucre ont été réalisées à partir d'un dérivé protégé de galactose d'étain par Dierker et coll.<sup>145</sup> Cette réaction est effectuée dans des conditions classiques de synthèse organique (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> catalytique) (Schéma 44)



**Schéma 44:** synthèse d'hydroxyéther de galactose

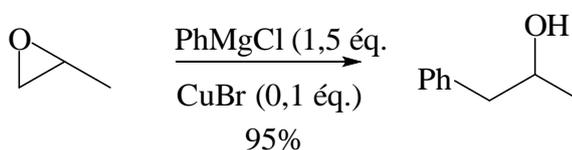
### IV.3.2. Ouverture d'époxyde en milieu basique

De façon générale, l'ouverture des époxydes est plus difficile en milieu basique qu'en milieu acide. Il faut noter que la soude n'attaque l'oxyde de méthylène qu'à température élevée. Toutefois, de forts nucléophiles tels que les alcoolates (OH<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>) ou des composés organométalliques (R-MgX, R-Li, ...) permettent l'ouverture d'époxyde en milieu basique (Schéma 45).



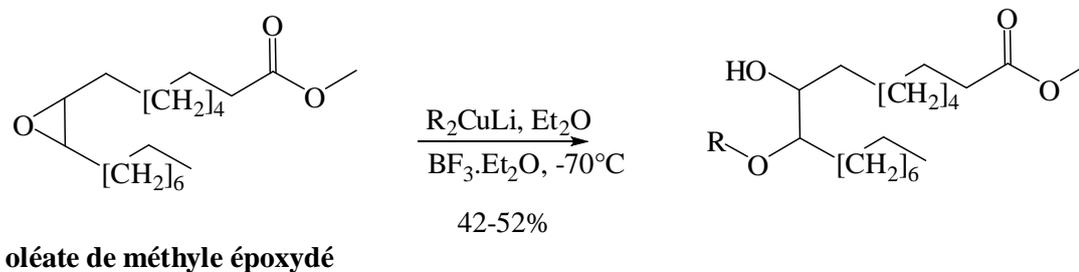
**Schéma 45:** ouverture d'époxyde par un organomagnésien

Les organométalliques tels que les alcoolates de magnésium, de lithiums, de sodium, les organocuprates ou les organoaluminates réagissent avec les époxydes pour favoriser la formation des liaisons C-C ou C-O (Schéma 46).<sup>213</sup>



**Schéma 46:** ouverture d'époxyde par un organocuprate

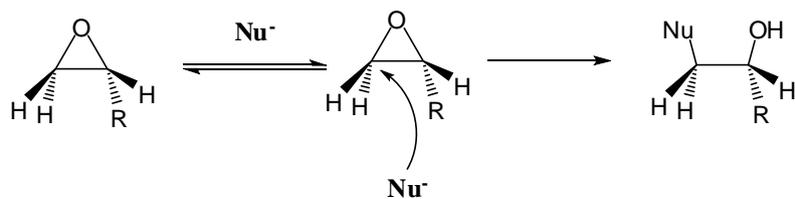
Dans certains cas, la réactivité de l'époxyde est amplifiée par l'addition d'un acide de Lewis  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (Schéma 47).<sup>214,215</sup>



R =  $\text{CH}_3$ , *n*-Bu, *n*-Hexyl, Ph

**Schéma 47:** ouverture d'époxyde par un organocuprate en présence d'acide de Lewis<sup>214</sup>

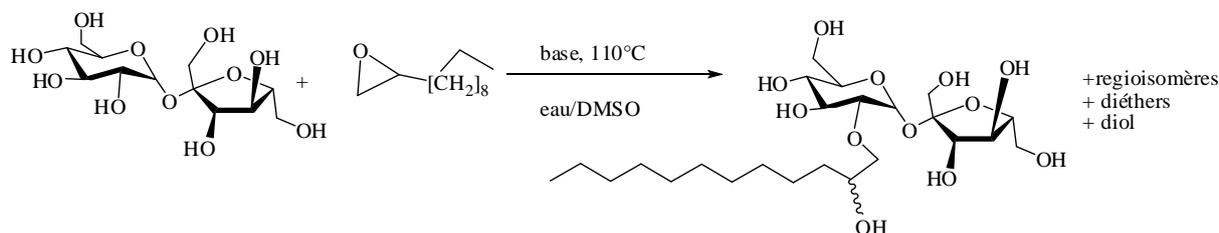
Dans le cas de l'ouverture des époxydes asymétriques avec un nucléophile fort en milieu basique, le carbone porteur de la fonction époxyde le moins substitué est le site d'attaque privilégié. En effet, la réaction se produit très rapidement en présence d'un puissant nucléophile et l'attaque a préférentiellement lieu sur l'atome de carbone offrant le plus faible encombrement stérique (Schéma 48).



**Schéma 48:** régiosélectivité de l'ouverture d'époxyde en conditions basiques

#### IV.3.2.a. Ouverture d'époxyde gras par des polyols saccharidiques en milieu basique

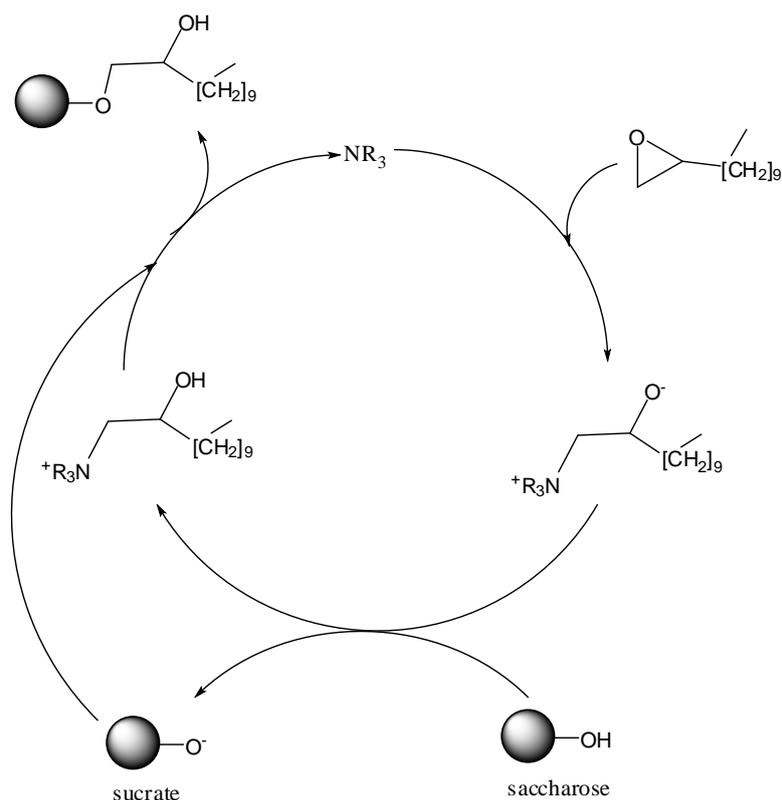
Queneau et coll.<sup>96,216,217,218,219</sup> ont étudié la synthèse d'hydroxyéthers de sucres par ouverture d'époxyde gras terminaux par différents disaccharides non protégés (saccharose, tréhalose, isomalt) (Schéma 49). Les travaux ont été réalisés à partir d'un époxyde gras terminal tel que le 1-2-époxy dodécane. Seul un brevet avait été publié auparavant sur cette réaction par Gaertner et Crecemius, en 1962.<sup>220</sup>



**Schéma 49:** synthèse d'hydroxyéthers de saccharose

Cette réaction est réalisée en présence de base dans le DMSO ou dans un mélange DMSO/Eau à 110°C. L'utilisation de bases minérales fortes comme KOH s'est révélée efficace pour former des monoéthers (~58%). Par contre les bases minérales faibles comme K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> conduisent à la formation préférentielle des produits d'hydrolyse de l'époxyde. Ceci est lié à la faible action catalytique de cette base et par conséquent, la réaction attendue est plus défavorisée par rapport à l'hydrolyse.

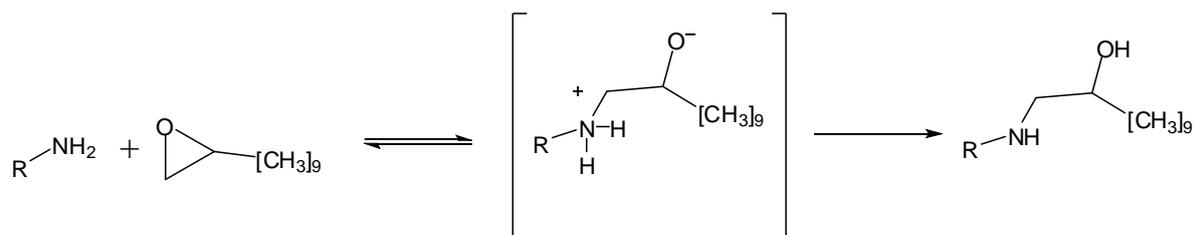
L'étude d'ouverture d'époxyde a été réalisée avec d'autres catalyseurs comme les amines tertiaires. Une optimisation de cette réaction a montré que la nucléophilie des amines utilisées joue un rôle important dans le mécanisme proposé (Schéma 50).<sup>221</sup>



*Schéma 50: mécanisme d'ouverture d'époxyde par le saccharose en présence d'une amine tertiaire*

Au cours de la catalyse par des amines tertiaires, la réaction d'initiation passe par la formation d'une espèce zwitterionique instable qui conduit rapidement à la formation d'un alcoolate d'ammonium. Par la suite, l'alcoolate d'ammonium formé joue le même rôle qu'un alcoolate de potassium. En présence de sucre, il permet la formation de sucrates, qui deviennent à leur tour l'espèce nucléophile qui s'additionne sur l'époxyde pour obtenir les hydroxyalkyléther de saccharose.

Les amines primaires ou secondaires ne sont pas appropriées pour ce type de réaction, car elles peuvent favoriser une neutralisation interne et conduire à la formation d'une nouvelle amine  $\beta$ -hydroxyalkylée (Schéma 51). Malgré leur forte nucléophilie, il n'existe pas de réaction d'ouverture d'époxyde par le sucre en présence de ce type d'amine. En effet, cela s'explique par la neutralisation interne du dérivé d'addition sur l'époxyde qui n'entraîne pas de modification du pH du milieu.<sup>221</sup>



**Schéma 51:** addition d'une amine primaire sur le 1,2-epoxydodecane

Des combinaisons de triflates de lanthanides/base aminée ont été testées pour essayer de combiner l'activation de l'époxyde et la catalyse basique de la réaction. Elles ne se sont pas révélées plus efficaces. Ces hydroxyéthers de sucre ont aussi été développés en catalyse basique supportée à base de dioxyde de silicium ou encore en présence de catalyseur de transfert de phase comme le CTAB, permettant de favoriser le contact du saccharose et l'époxyde.<sup>222</sup>

L'évaluation des propriétés moussantes de ces molécules, comparées à des tensioactifs de sucres commerciaux (sucroesters, esters de sorbitan) a montré qu'ils avaient des valeurs proches. De plus, elles ont révélées une meilleure stabilité en milieu basique que les sucroesters.

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

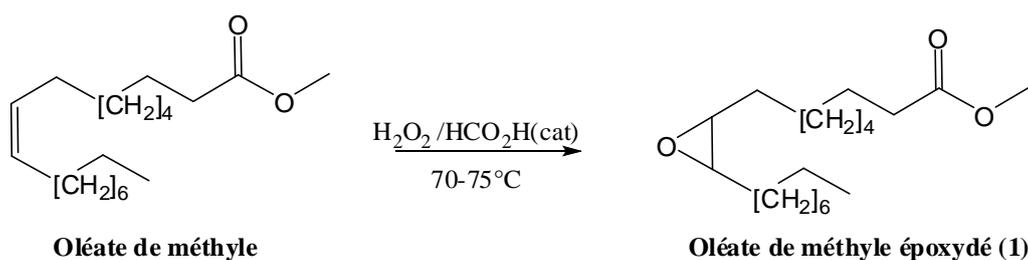


# I. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATION D'ÉPOXY ET DIHYDROXY STEARATE DE SUCRES PAR TRANSESTERIFICATION

Les travaux de Ronan Pierre<sup>221</sup> dans le groupe d'Yves Queneau avaient montré la possibilité de réaliser l'ouverture d'un époxyde gras tel que le 1,2-époxydodécane, par des sucres en présence d'une base aminée comme le DABCO ou d'une base minérale comme KOH. Cette réaction a été réalisée dans du DMSO ou un mélange de DMSO/Eau à température élevée.

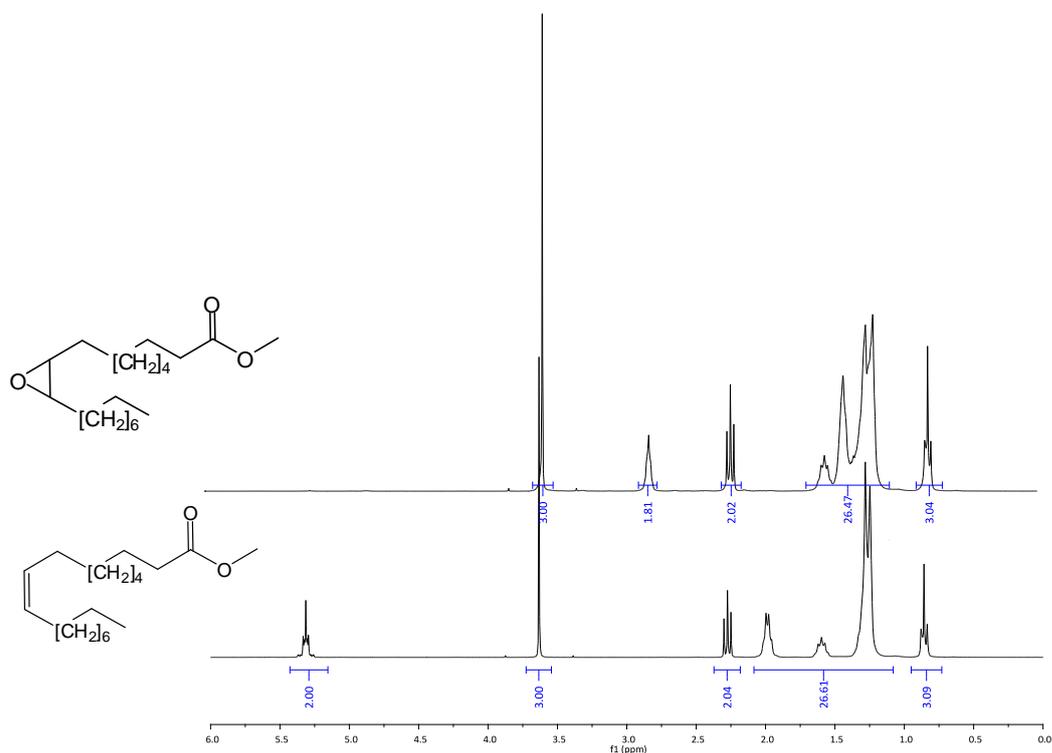
Par analogie, nous avons fait réagir un ester gras époxydé avec un polyol dérivé de sucre. Dans cette étude, l'ester gras époxydé a la particularité de disposer deux groupements fonctionnels : un ester et un époxyde. De plus cette fonction époxyde est située au cœur de la chaîne grasse. On peut donc aboutir dans les conditions basiques à deux types de transformations : la transestérification et l'étherification par ouverture d'époxyde. Un premier essai a été réalisé en utilisant l'oléate de méthyle époxydé comme ester gras et l' $\alpha$ -D-méthylglucoside.

L'oléate de méthyle époxydé est obtenu à partir d'époxydation de l'oléate de méthyle avec  $H_2O_2$  en présence d'acide formique ( $HCO_2H$ ) en quantité catalytique selon le procédé mis en place par l'ITERG (Schéma 52.).



*Schéma 52 : synthèse d'oléate époxydé de méthyle*

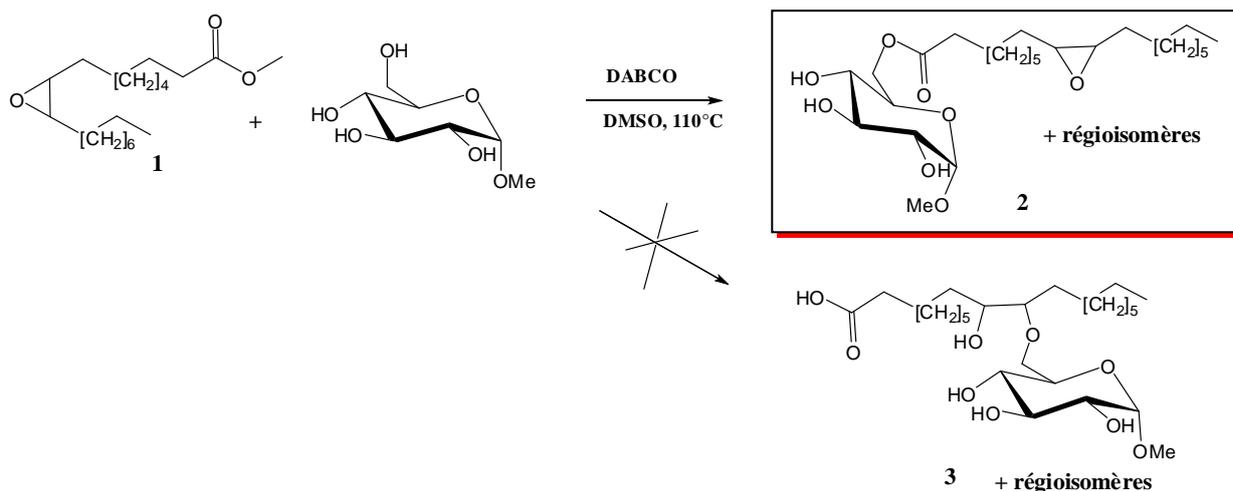
L'oléate de méthyle époxydé a été préféré à un triglycéride époxydé pour des raisons d'analyse simplifiée en spectrométrie RMN. Le groupement méthoxy de l'ester et les protons en C-9 et C-10 de l'époxyde sont des signaux caractéristiques qui sont respectivement à 3,62 ppm et 2,86 ppm (Figure 15).



**Figure 15:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'oléate de méthyle et de l'oléate époxydé de méthyle dans le  $\text{CDCl}_3$

L' $\alpha$ -D-méthylglucoside est choisi comme premier modèle de polyol, bien que moins disponible que le glucose ou le saccharose, il dispose d'un méthyl-acétal relativement stable en conditions basiques ou acides et il est constitué d'un seul alcool primaire et d'un nombre réduit de groupements hydroxyles par rapport au saccharose (par exemple). De plus, l' $\alpha$ -D-méthylglucoside comporte des signaux caractéristiques à 4,73 ppm et à 3,40 ppm correspondants respectivement au proton anomérique et au signal du groupe méthoxy, ce qui pourrait rendre l'analyse en spectrométrie RMN simplifiée.

La condensation d'un excès d' $\alpha$ -D-méthylglucoside avec l'oléate époxydé de méthyle a été réalisée en présence de DABCO en quantité catalytique (soit 0,18éq.mol.) dans du DMSO à 110°C. Ces conditions sont reproduites selon le mode opératoire mis au point par Ronan Pierre au cours de sa thèse.<sup>221</sup> Après 24h de réaction, on isole de nouveaux produits qui correspondent exclusivement, après analyse RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , à des produits de transestérification (Schéma 53).



**Schéma 53:** réaction en présence de DABCO en l'oléate époxydé de méthyle et le méthylglucoside

Dans ces conditions, aucun hydroxy éther de sucre **3** n'a été formé. Cela est vérifié par RMN  $^1\text{H}$  qui révèle en effet, la présence des multiplets à 2,86 ppm des protons à C-9 et C-10 de la chaîne grasse et la disparition du singulet du méthoxy de l'ester à 3,62 ppm. Les régioisomères d'oléate époxydé de méthylglucoside **2** ont été isolés avec un rendement de 27%.

Les esters **2** sont des cibles intéressantes, par la nouveauté de leur squelette et aussi par la présence du groupement époxy sur la chaîne grasse qui est fonctionnalisable. Afin d'améliorer les rendements d'obtention des composés **2**, on a choisi de modifier les paramètres de la réaction, notamment, la base utilisée. Pour les essais suivants, on a choisi une base minérale comme  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Il s'est révélé être un meilleur catalyseur pour des réactions de transestérification.<sup>223</sup>

## I.1. Synthèse d'époxy et dihydroxy stéarate de méthylglucoside

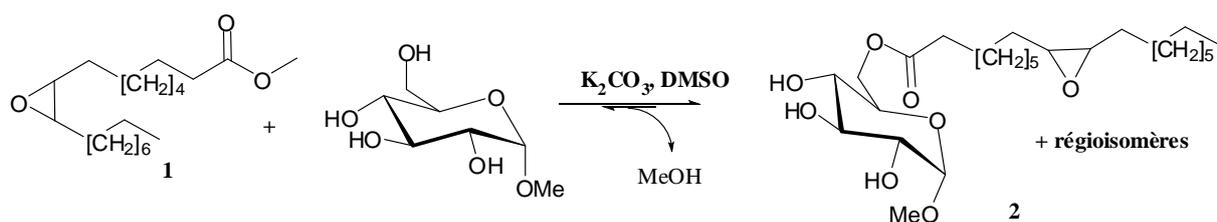
### I.1.1. Synthèse d'époxy stéarate de méthylglucoside

#### I.1.1.a. Couplage par transestérification

Dans la littérature, la préparation des esters de sucres est réalisée avec du  $\text{K}_2\text{CO}_3$  comme base, par acylation entre un polyol et un chlorure d'alkyle<sup>76</sup> ou à partir de la

transestérification avec des carboxylates gras (savons)<sup>75</sup>, des esters méthyliques<sup>81</sup> ou en présence d'enzymes<sup>77-84</sup>.

Nous avons comparé différents essais de synthèse des esters **2** à partir d'un excès d' $\alpha$ -D-methylglucoside (4 $\text{éq.}$ ) et d'oléate de méthyle époxydé en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en quantité catalytique (0,2 $\text{éq.}$ ), en faisant varier le temps de réaction. Il a été introduit dans le milieu du tamis moléculaire 4Å, pouvant piéger le méthanol. Le but étant de piéger le méthanol qui se forme *in situ* dans le milieu et de favoriser le déplacement de l'équilibre (Schéma 54). Mais cela ne s'est pas révélé efficace (Tableau 8).



**Schéma 54:** réaction de transestérification en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et de tamis moléculaire 4Å

Entrée	Température	Temps	Monoesters
1	t.a.	3 jours	Traces (CCM)
2	50°C	3 jours	20%
3	70°C	3 jours	47%
4	70%	18h	40%

**Tableau 8:** résultats des essais de transestérification en présence du tamis moléculaires 4Å

Pour pallier cette difficulté, on a choisi plutôt de procéder par élimination du méthanol sous pression réduite (14-27mmHg). Cette méthode présente l'avantage d'observer une meilleure conversion de l'oléate de méthyle époxydé et une amélioration du rendement de monoesters isolés avec 73-81% de rendement. De plus, on note une diminution significative du temps de réaction, passant de plusieurs jours à environ 6 h.

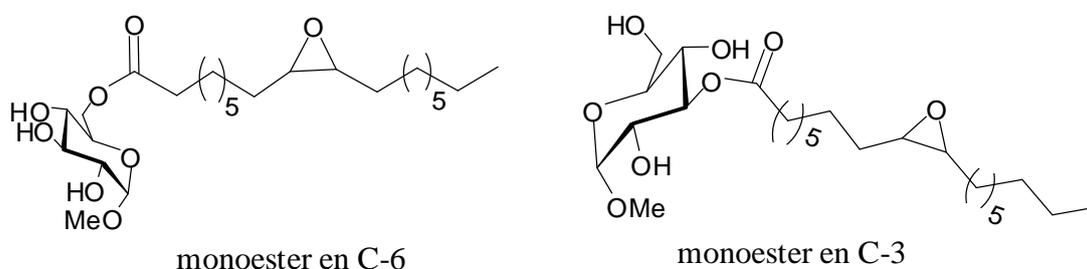
Ces mêmes conditions ont été appliquées à l'échelle de centaines de grammes, pour synthétiser les monoesters **2** à partir de 500g d'oléate époxydé de méthyle à l'ITERG. La conversion totale de l'oléate époxydé de méthyle est observée après 7h de réaction.

L'évaluation quantitative en GC du mélange brut a montré la formation d'un rendement de 70% (molaire) de monoesters **2**.

### I.1.1.b. Purification des monoesters **2**

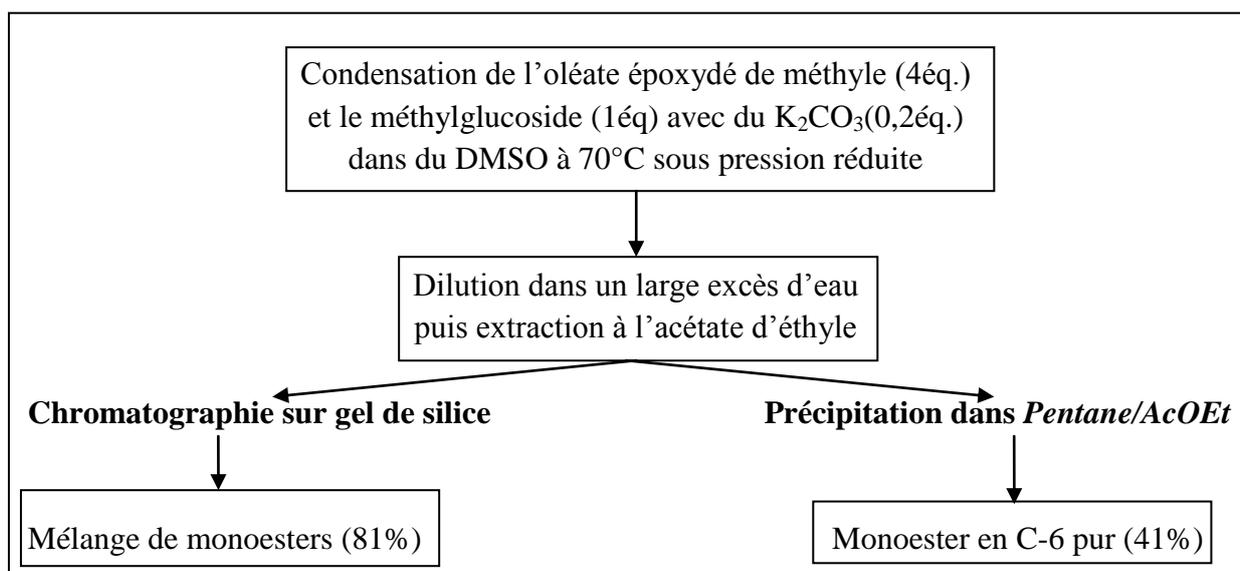
Le méthylglucoside est un monosaccharide soluble dans l'eau. L'extraction à l'acétate d'éthyle après avoir dilué le milieu dans un excès d'eau, permet d'éliminer l'excès de méthylglucoside qui n'a pas réagi.

La CCM a montré que les phases organiques rassemblées sont constituées d'un mélange de polyesters et du mélange de monoesters **2**, qui est majoritaire. Plusieurs extractions ont été testées pour séparer ces polyesters des monoesters et du méthylglucoside, notamment avec des solvants tels que le pentane et l'éther diéthylique. Aucun de ces solvants n'a permis une meilleure séparation, en effet on aperçoit toujours des traces des polyesters et des monoesters dans la phase organique. Cependant, après évaporation de l'acétate d'éthyle, on y a rajouté un mélange pentane/acetate d'éthyle au rapport 80/20. Après quelques heures à froid dans un réfrigérateur, on observe la précipitation d'une poudre blanche. L'analyse en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de ce précipité révèle qu'il s'agit du monoester en C-6 du méthylglucoside. Cette méthode de séparation de monoesters nous permet d'isoler avec 41% de rendement en monoesters en C-6 pur (le plus abondant des monoesters visible par CCM). Le mélange restant révèle la présence de polyesters et de monoesters par CCM. Ces monoesters constitués de régioisomère en C-6 qui est le plus polaire sur CCM et des autres régioisomères, est difficilement séparé par chromatographie sur gel de silice. Toutefois, les analyses RMN d'une fraction concentrée en régioisomère le moins polaire des monoesters sur CCM, ont montré que la structure était celle du monoester en C-3 (Figure 16).



**Figure 16:** les monoesters de méthylglucoside identifié par RMN  $^1\text{H}$

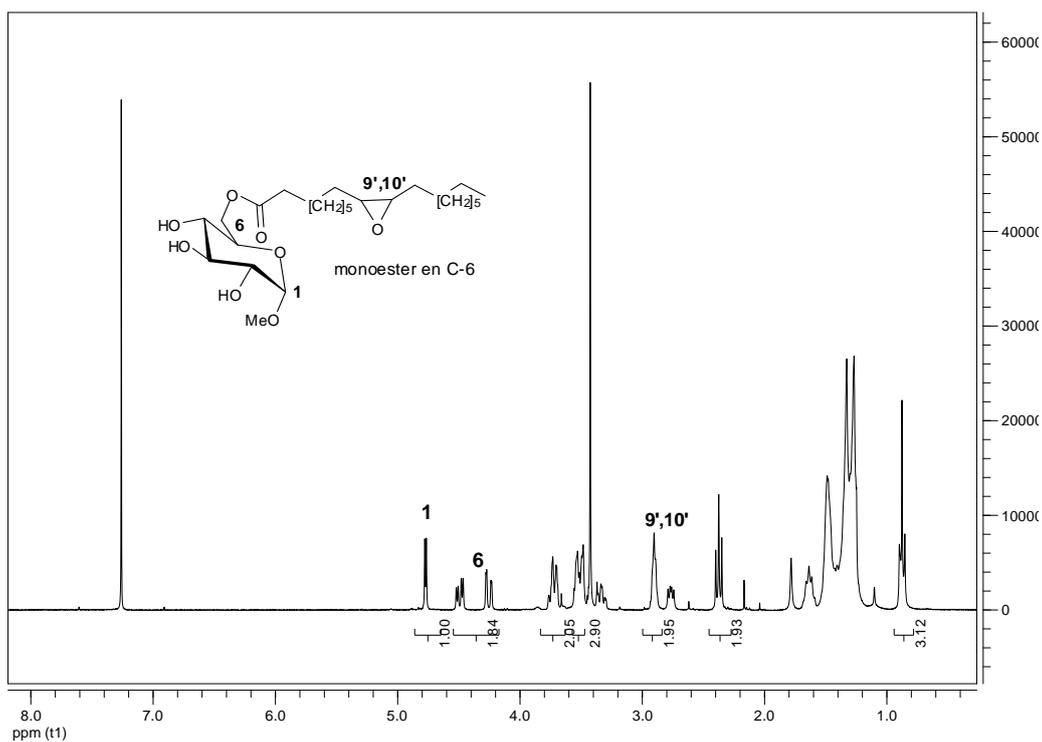
En conclusion, la purification des monoesters de méthylglucoside qui se forment après transestérification de l'oléate époxydé de méthyle et le méthylglucoside, peut se faire de deux manières. Soit directement par séparation par chromatographie sur gel de silice. Dans ce cas on isole le mélange des trois monoesters observés par CCM avec un rendement proche de 81%. L'autre voie permet d'isoler 41% de régioisomère en C-6 pur, par précipitation dans un mélange de solvant pentane/acétate d'éthyle avec environ et le reste du mélange de régioisomères peut être isolé par chromatographie comme l'illustre la Figure 17



**Figure 17** : Protocole opératoire de synthèse de monoléate époxydé de méthylglucoside 2

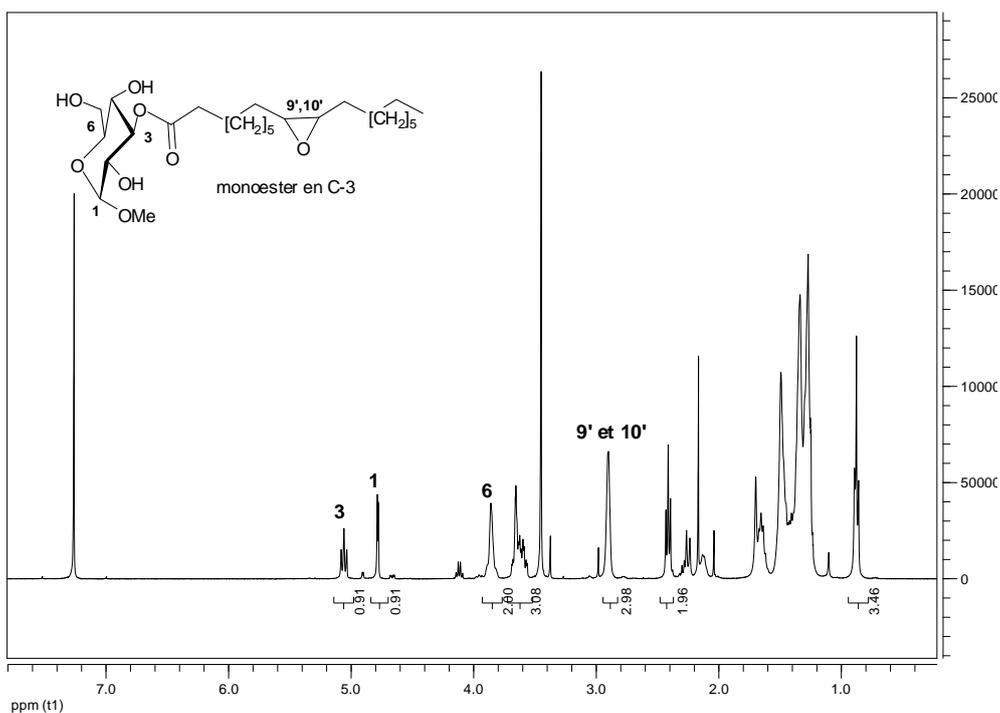
### I.1.1.c. Caractérisation des monoesters 2

L'analyse par RMN du solide obtenu, permet de mettre en évidence un doublet à 4,73 ppm avec une constante de couplage caractéristique de 4,4 Hz correspondant au proton anomérique. De plus, on note un déblindage des protons en C-6 du méthylglucoside qui se présente sous la forme de deux doublets dédoublés à 4,34 ppm et 4,26 ppm. La transestérification de l'ester époxydé par le méthylglucoside se confirme par la disparition du groupement méthoxy de l'ester à 3,62 ppm et la présence à 2,86 ppm du multiplet des protons en C-9 et C-10 de l'oxirane (Figure 18).



**Figure 18:** spectre RMN  $^1\text{H}$  du régioisomère en C-6 dans le  $\text{CDCl}_3$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du régioisomère en C-3 a mis en évidence un déblindage significatif du proton en C-3 qui fait apparaître un triplet à 5,05 ppm et les protons en C-6 plus blindés à 3,86 ppm (Figure 19)



**Figure 19:** spectre RMN  $^1\text{H}$  du régioisomère en C-3 dans  $\text{CDCl}_3$

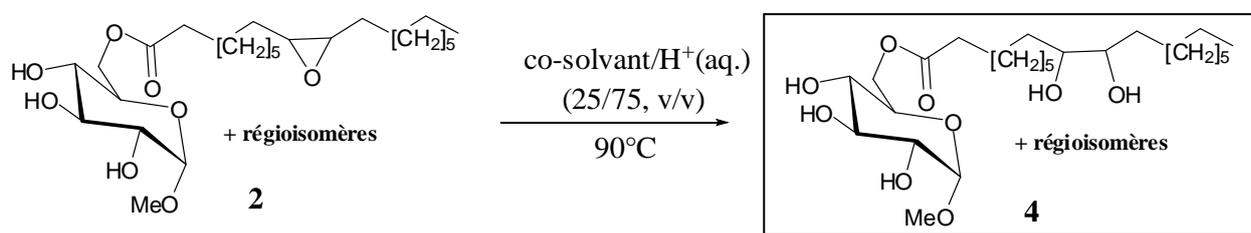
Dans les deux cas, l'attribution des différents signaux a été possible à partir des analyses bidimensionnelles telles que la COSY (corrélation  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) ou la HSQC (corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ). En revanche le composé dont le  $R_f$  est situé entre le monoester le moins polaire (C-3) et le monoester le plus polaire (C-6), n'a pas pu être isolé par chromatographie, ni identifié par RMN. On pourrait supposer qu'il soit un régioisomère en C-2 ou C-4.

La spectrométrie de masse par ionisation chimique du mélange des trois composés isolés par chromatographie présente un seul pic correspondant à  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}^+] = 497,3$ . Cette analyse confirme la seule présence des composés monosubstitués.

## I.1.2. Synthèse de dihydroxy stéarate de méthylglucoside

### I.1.2.a. Hydrolyse

La synthèse du dihydroxy-stéarate de méthylglucoside est réalisée par hydrolyse des époxy-stéarate de méthylglucoside **2** en présence d'acide en quantité catalytique. L'acide active l'époxyde pour favoriser l'ouverture par l'eau. Pour éviter la corrosion des équipements industriels pour des expériences sur plus grande échelle, on a choisi d'utiliser l'acide phosphorique (à 5% massique dans l'eau). Les monoesters époxy de méthylglucoside **2** se sont révélés faiblement solubles dans l'eau. Pour favoriser cette réaction d'ouverture de l'époxyde par l'eau, nous avons utilisé un co-solvant dans lequel les monoesters sont solubles et qui soit miscible à l'eau (Schéma 55).



*Schéma 55: synthèse de dihydroxystéarate de méthylglucoside*

Pour cette réaction d'ouverture d'époxyde par de l'eau, trois co-solvants ont été testés, notamment l'acétonitrile, le DMSO et le diméthyl isosorbide (DMI). Ce dernier est un solvant

biosourcé obtenu par transformation du sorbitol.<sup>224</sup> La température de 90°C a été choisie afin d'accélérer la réaction (Tableau 9).

Entrée	Co-solvant	Température	Rendement*
1	Acétonitrile	90°C/4h	91%
2	DMSO	90°C/4h	80%
3	DMI	90°C/4h	82%
4	DMI	50°C/8h	64%
5	DMI	t.a./8h	Traces (CCM)
6	-	90°C/8h	0%

**Tableau 9:** étude des paramètres de co-solvant et de température de la synthèse de **4**

L'analyse des résultats de modification des paramètres d'ouverture de l'époxyde nous amène à faire des observations suivantes :

- L'augmentation de la température accélère considérablement la réaction quelque soit le solvant utilisé. On observe des temps de réaction courts de 4h à 90°C et relativement plus longue quand le milieu est à 50°C ou médiocre à température ambiante.
- Dans les différents co-solvants, on obtient des rendements de 80-92% de monoesters **4** isolés. L'absence de co-solvant s'est avérée limitante pour la formation des monoesters **4**, en raison d'une faible solubilité des monoesters **2** dans l'eau.

On pourrait aussi expliquer le meilleur rendement obtenu avec l'acétonitrile parce que c'est un solvant qui peut être facilement évaporé comparativement au DMSO et au DMI. En effet, la synthèse dans l'acétonitrile ne nécessite pas une purification par chromatographie sur gel de silice, comme c'est le cas dans le DMSO et dans le DMI pour enlever toutes traces de solvants.

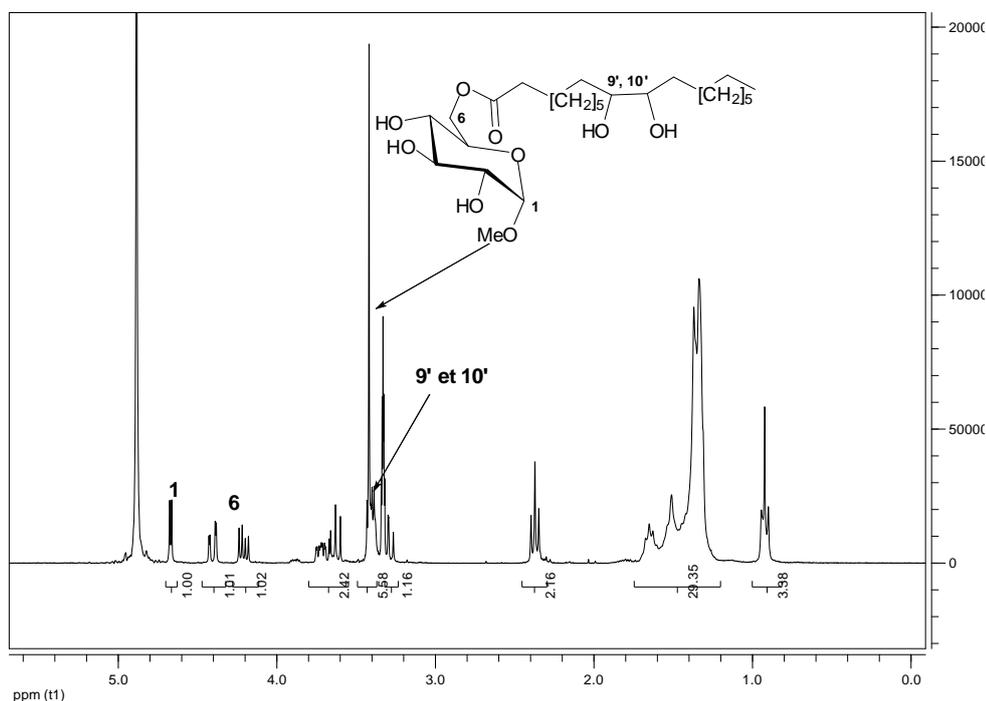
Dans tous les cas, on n'observe pas de coupure de la liaison anomérique ou la formation d'acide oléique époxydé, qui pourrait être obtenu par hydrolyse du groupement ester.

### I.1.2.b. Purification et caractérisation des monoesters 4

Les monoesters **4** peuvent être isolés simplement par extraction à l'acétate d'éthyle après évaporation de l'acétonitrile après neutralisation du milieu avec une solution aqueuse d'hydrogène carbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ). Ces composés peuvent aussi être isolés par chromatographie sur gel de silice du brut, comme dans le cas du DMSO et du DMI, afin d'éliminer au maximum toute trace de ces solvants.

Dans tous les cas, on observe une précipitation d'une poudre blanche après dilution du brut par l'éther diéthylique. L'analyse par RMN révèle la structure unique de monoester en C-6. Par cette méthode on isole environ 58% de ce régioisomère.

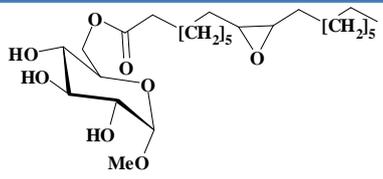
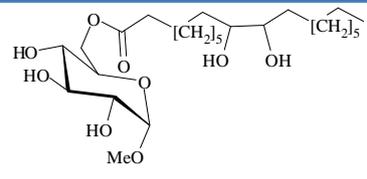
La RMN du proton du précipité isolé, montre la disparition du multiplet à 2,86 ppm correspondant aux protons liés à l'époxyde des monoesters **2** et l'apparition d'un multiplet à 3,38 ppm des protons en C-9 et C-10 portant les hydroxyles comme l'illustre le spectre de la Figure 20



**Figure 20:** spectre RMN  $^1\text{H}$  du dihydroxy monostearate en C-6 du méthylglucoside dans  $\text{CD}_3\text{OD}$

Une modification significative des déplacements chimiques en RMN du carbone est observée. En effet, le déblindage des protons en C-9 en C-10 de la chaîne grasse par la

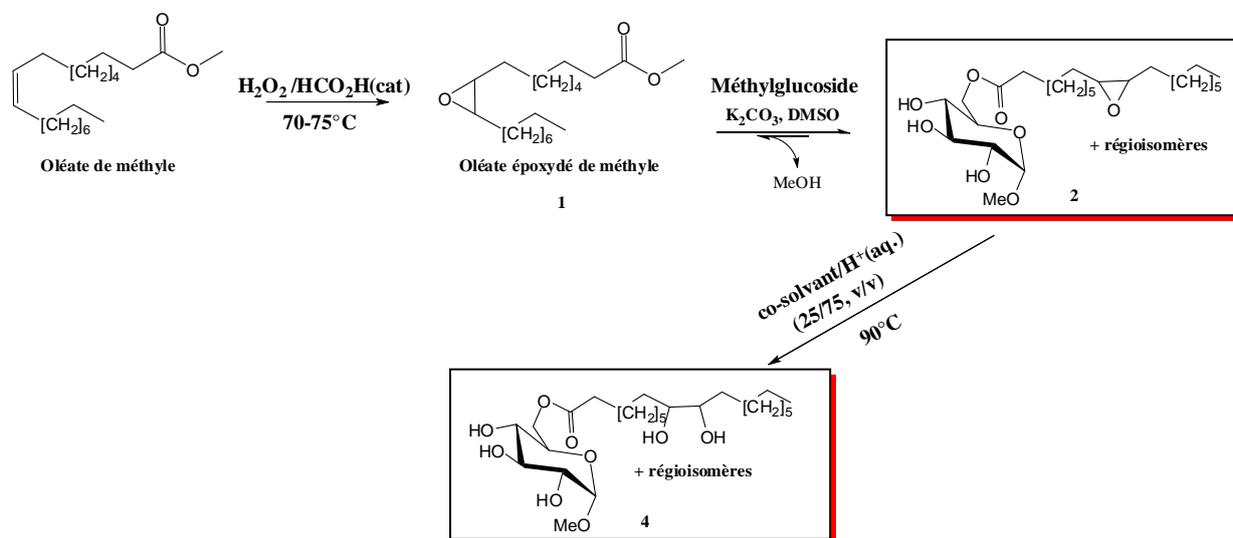
présence des groupements hydroxyle entraîne une modification des déplacements de ces carbones qui résonnent à 75,6ppm (contre 57,4ppm pour les carbones en C-9 et C-10 de l'époxyde). Le Tableau 10 présente les données spectroscopiques des composés époxy et dihydroxy stéarate de méthylglucoside (**2** et **4**).

				
	$^1\text{H } \delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C } \delta(\text{ppm})$	$^1\text{H } \delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C } \delta(\text{ppm})$
<b>H-1</b>	4,73	99,8	4,66	101,6
<b>H-2</b>	3,51	72,4	3,51	73,8
<b>H-3</b>	3,67-3,77	74,5	3,59-3,75	75,4
<b>H-4</b>	3,32	70,6	3,32	72,2
<b>H-5</b>	3,67-3,77	70,1	3,59-3,75	71,4
<b>H-6a</b>	4,34-4,40	63,8	4,38-4,42	65,1
<b>H-6b</b>	4,26-4,33	63,8	4,17-4,23	65,1
<b>H-OCH<sub>3</sub></b>	3,40	55,4	3,41	56,0
<b>H-1'</b>	2,35	34,5	2,35	35,5
<b>H-2'-H-8'</b> <b>H-11'-H-17'</b>	1,15-1,70	23,1-34,6	1,15-1,7	24,5-34,4
<b>H-9' et H-10'</b>	<b>2,88</b>	<b>57,4</b>	<b>3,39</b>	<b>75,6</b>
<b>H-18'</b>	0,86	14,5	0,86	14,9

*Tableau 10: attribution des signaux des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des régioisomères epoxy et dihydroxy stéarate de méthylglucoside **2** et **4** réalisés respectivement dans  $\text{CDCl}_3$  et  $\text{CD}_3\text{OD}$*

## I.2. Bilan

La voie de synthèse envisagée pour ces nouveaux tensioactifs monocaténaires consiste à condenser un polyol tel que le méthylglucoside et l'oléate époxydé de méthyle **1** par la réaction de transestérification, suivie d'une hydrolyse de l'époxyde en présence d'acide catalytique et d'un co-solvant. Le Schéma 56 résume la stratégie adoptée.



**Schéma 56:** schéma général de synthèse d'époxy- et dihydroxy-stéarate de sucre avec le le méthylglucoside et l'oléate époxydé de méthyle comme exemple

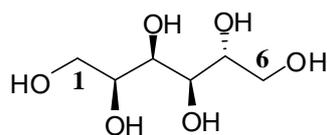
Par analogie avec les monoesters **2** et **4** décrits précédemment, la même méthodologie est utilisée pour la synthèse des composés à partir d'autres sucres tels que le sorbitol et des disaccharides tels que le saccharose et l'isomalt.

## I.3. Synthèse d'époxy et dihydroxy stéarate de sorbitol

### II.3.1. Synthèse d'époxy de stéarate de sorbitol

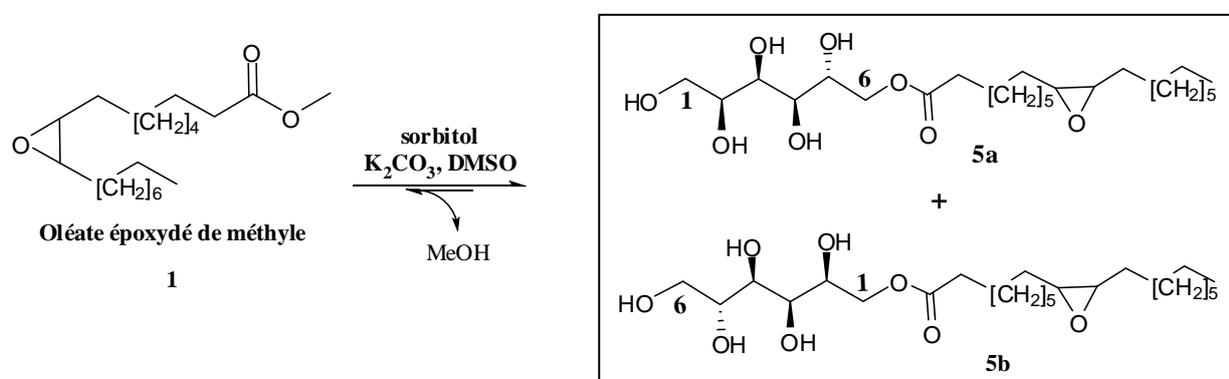
#### II.3.1.a. Couplage par transestérification

Le sorbitol ou le glucitol est un polyol naturel au pouvoir sucrant deux fois plus faible que le saccharose (Figure 21). Il est dépourvu de la fonction cétone ou d'aldéhyde à la différence des oses, et dispose de deux alcools primaires. Il peut être obtenu par hydrogénation du glucose



**Figure 21:** D-sorbitol ((2S, 3R, 4R, 5R)-Hexane-1,2,3,4,5,6-hexol)

La synthèse générale appliquée pour la synthèse de monoesters de méthylglucoside est la même qui a été utilisée avec le sorbitol. Nous sommes partis d'un excès de sorbitol (4éq./époxyde) et du carbonate de potassium en quantité catalytique (0,2éq./époxyde) dans du DMSO sous pression réduite (Schéma 57).



**Schéma 57:** synthèse de monostéarate époxydé de sorbitol

Après conversion totale de l'oléate de méthyle époxydé après 4h à 70°C, on obtient exclusivement un mélange de monoesters avec de bons rendements (94-97%). La purification de ces monoesters peut se faire soit par chromatographie du brut sur gel de silice ou par précipitation dans du méthanol à froid. Ces deux méthodes permettent d'enlever toutes les traces de DMSO.

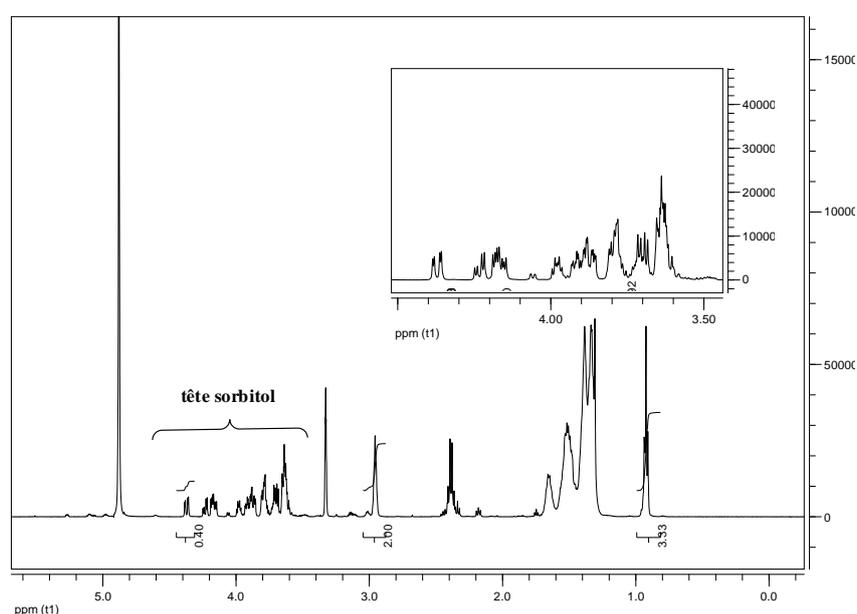
Avec les résultats obtenus, aucune optimisation des paramètres n'a été réalisée. Néanmoins, l'analyse RMN des composés obtenus a fait l'objet d'une étude approfondie, afin de confirmer la structure des monoesters **5**.

### I.3.1.b. Caractérisation des esters de sorbitol **5**

Après neutralisation du milieu par une solution saturée en hydrogencarbonate et lavage à l'eau distillée, les nouveaux produits identifiés par CCM sont isolés par chromatographie sur gel de silice.

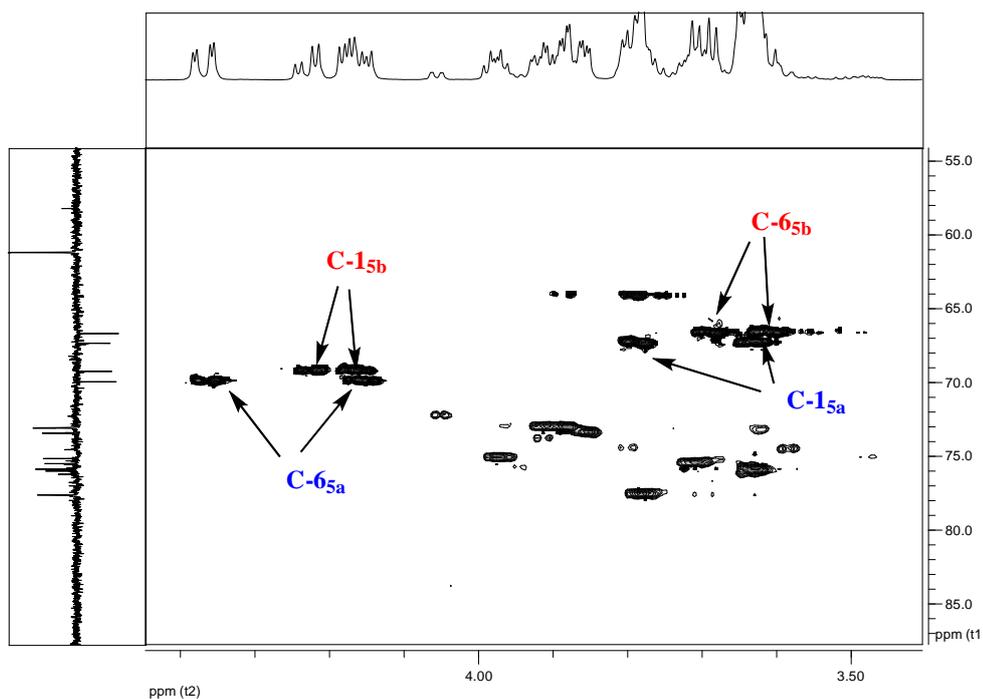
Le mélange obtenu après séparation sur colonne de chromatographie ou précipitation a été caractérisé par RMN. Le spectre RMN du proton (Figure 22) permet de mesurer le degré de substitution du mélange (DS<sub>moy</sub>) obtenu après chromatographie. Il est calculé par le ratio des intégrations des signaux de la partie saccharidique et celle des signaux des chaînes alkyles tels que les protons du motif oxirane. Il est évalué par l'équation :

$$DS_{moy} = \frac{\int 1 \text{ proton de la chaîne grasse}}{\int 1 \text{ proton du sucre}}$$



**Figure 22:** spectre RMN du proton du mélange d'esters de sorbitol **5** dans CD<sub>3</sub>OD

Le DS<sub>moy</sub> = 1, ce qui correspond à une mono-substitution. Ce spectre confirme aussi la transestérification de l'oléate de méthyle époxydé par le sorbitol par la disparition du singulet du méthoxy de l'ester à 3,62 ppm. Comme dans le cas du méthylglucoside, le déplacement chimique du multiplet des protons en C-9 et C-10 de l'époxyde n'a pas été modifié, ce qui confirme qu'il n'y a pas eu éthérisation de l'oléate époxydé **1** par le sorbitol par ouverture d'époxyde. Cependant, l'attribution des protons correspondants aux différents régioisomères a été possible avec les analyses 2D comme la COSY et la HSQC (Figure 23)

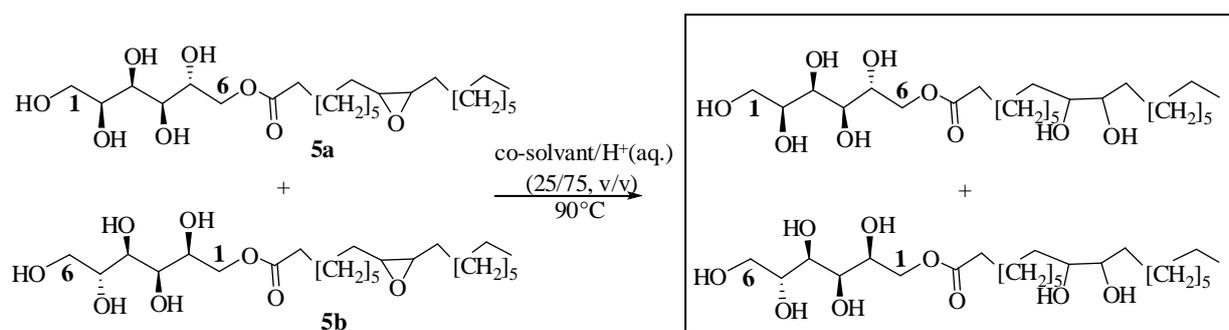


**Figure 23:** spectre HSQC-DEPT du mélange de régioisomères **5a** et **5b**

Dans ce spectre, le déblindage des protons H-1 et H-6 et les carbones C-1 et C-6 de la tête sorbitol des régioisomères respectifs **5b** et **5a** ont permis de confirmer que la substitution n'avait lieu que sur les deux alcools primaires. Cette analyse corrobore la substitution attendue du sorbitol. Le rapport des intégrations relatives de ces signaux en RMN du proton montre que les deux régioisomères sont en proportion identique : régio **5a**/régio **5b** (1/1).

### I.3.2. Synthèse de dihydroxy-stéarate de sorbitol

Les monoesters de diol stéarate de sorbitol **6** sont obtenus à partir d'hydrolyse de l'oxirane d'oléate de sorbitol **5**, avec les mêmes conditions opératoires mises en place avec le méthylglucoside (Schéma 58).



**Schéma 58:** hydrolyse de l'oxirane en diol oléate de sorbitol **6**

Trois co-solvants ont été testés entre autres, l'acétonitrile, le DMSO et le DMI. Les résultats obtenus dans les trois cas sont décrits dans le Tableau 11

Entrée	Co-solvant	Température	Rendement
1	Acétonitrile	90°C/4h	89%
2	DMSO	90°C/4h	86%
3	DMI	90°C/4h	74%

**Tableau 11 :** résultats des expériences de la synthèse des monoesters **6** dans différents solvants

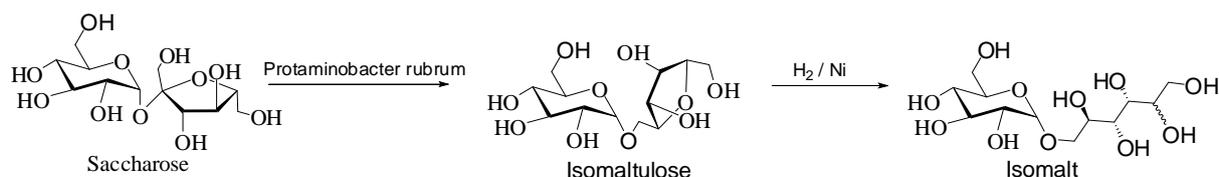
Dans les trois cas, on parvient à une conversion totale des stéarates époxydé en diol **6**. Les monoesters sont isolés avec des rendements quasiment similaires (74-86%), soit par chromatographie sur gel de silice, soit par précipitation dans de l'éther diéthylique à froid. Quel que soit le procédé de purification, il reste toujours des traces de DMI dans les régioisomères isolés.

L'analyse des spectres RMN des composés obtenus, montre la disparition du multiplet de l'époxyde à 2,90 ppm et l'apparition du multiplet à 3,70 ppm correspondant aux protons liés aux carbones C-9 et C-10 de la chaîne grasse, portant les hydroxyles. La spectroscopie de masse a confirmé un seul pic correspondant à la masse moléculaire des monoesters **6** attendus :  $m/z$   $[M+Na]^+ = 503,3$ .

## I.4. Synthèse d'époxy et dihydroxy stéarate d'isomalt

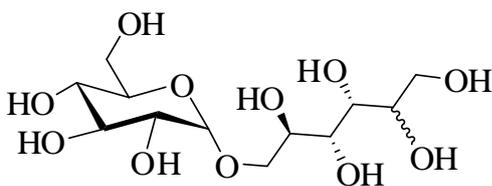
### I.4.1. Synthèse d'époxy stéarate d'isomalt

L'isomalt est un dissaccharide obtenu industriellement en deux étapes. La première étape consiste en une isomérisation du saccharose en isomaltulose *via* l'action d'enzymes sucrose isomereses, ensuite la deuxième étape est une hydrogénation catalytique de l'isomaltulose (Schéma 59).<sup>225,226,227</sup>



*Schéma 59: synthèse de l'isomalt*

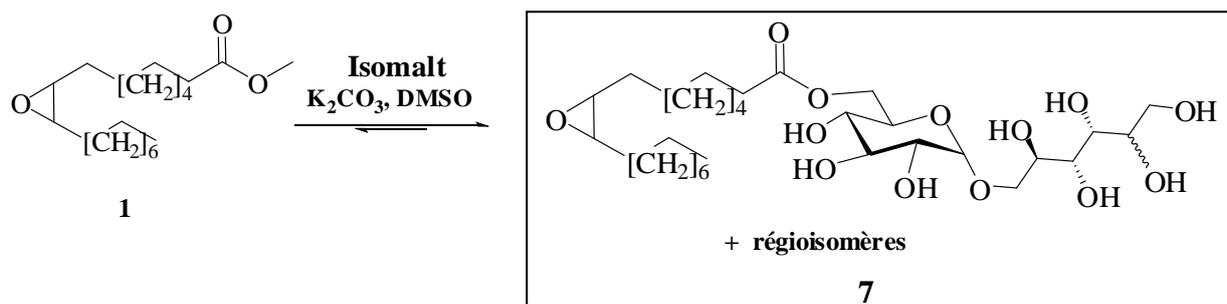
L'isomalt est communément appelé *Palatinin*®. Il est constitué d'un motif glucosyle et un motif sorbitol ou mannitol (Figure 24)



*Figure 24: structure de l'isomalt*

L'isomalt a une meilleure stabilité thermique et est plus résistant à l'action des acides que le saccharose, mais il se dissout moins bien dans l'eau à température ambiante (28g/100g d'eau pour l'isomalt contre 67g/100g d'eau pour le saccharose).

La réaction de transestérification entre un excès d'isomalt (4éq.) et l'oléate de méthyle époxydé en présence de  $K_2CO_3$  (0,2 éqmol.) a été réalisée dans du DMSO, selon le protocole opératoire mis en place avec l' $\alpha$ -D-méthylglucoside (Schéma 60).



*Schéma 60: synthèse d'oléate époxydé d'isomalt*

Le mélange obtenu après consommation totale de l'oléate de méthyle époxydé **1**, présente des composés mono, di, tri et polysubstitués visibles par CCM, et dont les proportions relatives n'ont pas pu être déterminées par RMN du proton. Toutefois, le degré de substitution a pu être évalué par la mesure de l'intégration du proton anomérique de la partie saccharidique et celle du multiplet des protons en C-9 et C-10 de la chaîne grasse correspondant à l'oxirane.

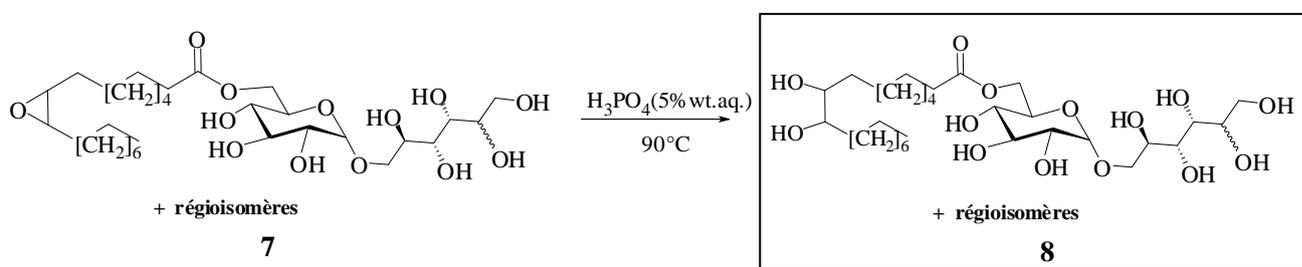
Dans plusieurs essais, la présence du DMSO résiduel a amené à utiliser un solvant comme étalon afin de calculer le pourcentage de DMSO présent dans le mélange. Cette méthode déjà utilisée avec succès au laboratoire, avait été élaborée avec le toluène. Ce solvant présente l'avantage de posséder deux déplacements chimiques distincts notamment, un multiplet à 7,16 ppm intégrant pour les 5 protons du phényle et un singulet à 2,32 ppm correspondant au méthyle. Ces intégrations d'une quantité connue de toluène introduite peut être comparée au signal du DMSO qui résonne à 2,65 ppm (dans le CD<sub>3</sub>OD) et permettre de quantifier ce dernier.

Ainsi la transestérification de 10g d'oléate de méthyle époxydé avec un excès d'isomalt (4éq.) (séché au préalable sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,2éq.) a été réalisée dans le DMSO à 70°C, sous pression réduite. Après le lavage à l'eau et avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, plusieurs extractions ont été testées compte tenu de la forte hydrophilie des esters d'isomalt et afin d'éliminer l'isomalt dans la phase aqueuse. Parmi les solvants testés comme l'acétate d'éthyle, le dichlorométhane, l'étherdiéthylique ou le *n*-butanol, l'extraction au butanol s'est avérée plus efficace. Cette extraction avait été décrite par Thevenet et coll.<sup>76</sup> pour extraire des esters de saccharose. On isole un brut qui a un DS moy équivalent à 1,4 avec un pourcentage massique en DMSO de 3,7%.

La chromatographie sur gel de silice a permis d'isoler les composés les plus polaires, en utilisant des mélanges de solvants comme un mélange de Dichlorométhane-Acétone-Méthanol-Eau (DAME) à différentes proportions allant du moins polaire au plus polaire (DAME-A à DAME-C). Les composés les plus polaires qui ont été les plus simples à isoler du mélange, ont été identifiés par RMN comme un mélange de monoesters avec un rendement proche de 58%. Une analyse des spectres RMN 1D et 2D de ces monoesters a permis d'observer un déblindage d'environ 0,3 ppm des protons en position 6 du motif glucosyle. L'intégration de leurs signaux situés de 4,17 à 4,40 ppm (RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  à 400 MHz), comparée aux signaux du proton anomérique a permis de conclure que c'est le monoester en C-6 du motif glucosyle (**7a**) qui est le régioisomère majoritaire. Un autre monoester a été identifié par RMN, il s'agit du régioisomère en position 6 du motif sorbitol (**7b**). On n'a pas cherché à identifier d'autres régioisomères minoritaires, pourtant présents dans le mélange de monoesters. Afin de confirmer le DS moyen obtenu de ce mélange, une analyse par spectrométrie de masse a été réalisée. Cette dernière a révélé la présence unique de composés monosubstitués ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ,  $m/z = 647,5$ ).

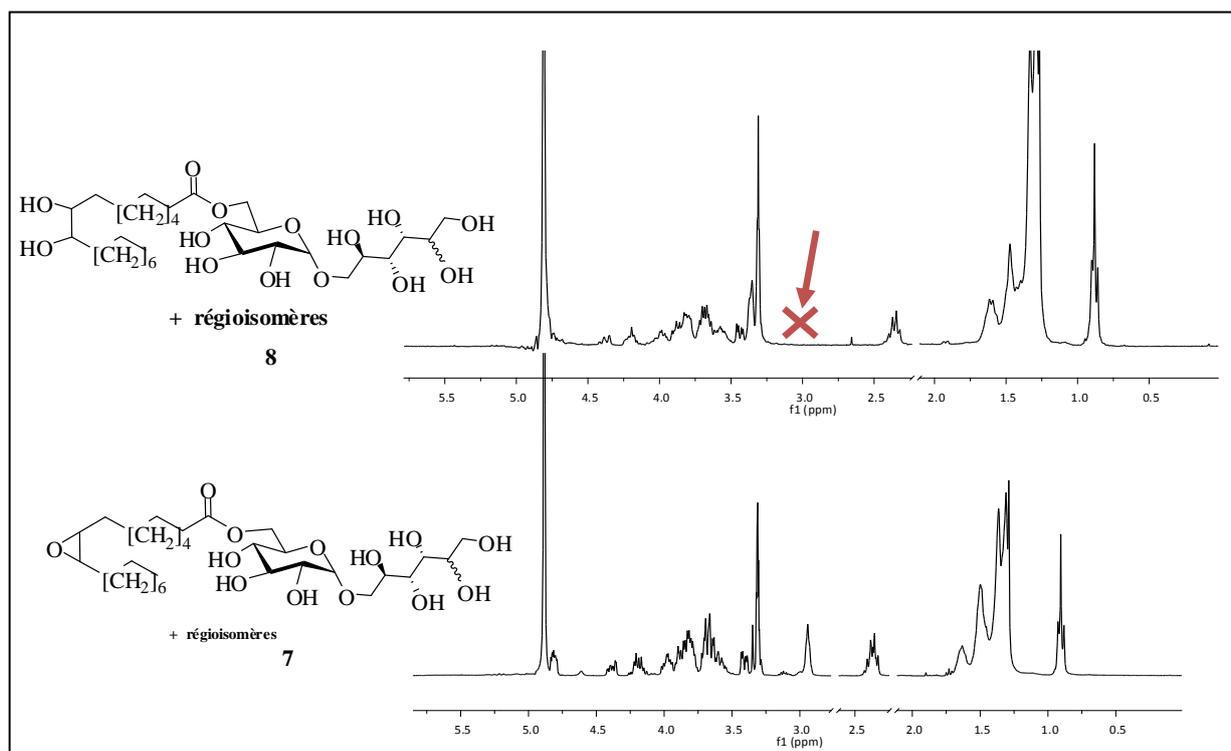
#### I.4.2. Synthèse de dihydroxy stéarate d'isomalt

On a remarqué que les monoesters d'isomalt synthétisés étaient solubles dans l'eau contrairement aux monoesters époxydés de méthylglucoside et de sorbitol. Ceux-ci avaient nécessité la présence d'un co-solvant miscible à l'eau pour hydrolyser la fonction oxirane et obtenir des dihydroxy stéarate correspondants. Dans ce cas, l'ouverture de l'époxyde des monoesters d'isomalt est réalisée dans une solution aqueuse d'acide phosphorique (5%wt.aq.) à 90°C, sans co-solvant (Schéma 61).



**Schéma 61:** synthèse de dihydroxy-stéarate d'isomalt **8**

Après 4h de réaction, on observe une conversion totale des monoesters **7** en dihydroxy stéarate d'isomalt **8**. Un gel précipite après avoir ramené le milieu à température ambiante. L'analyse par RMN du gel récupéré après filtration, confirme la formation de mélange de monoesters **8** (Figure 25).



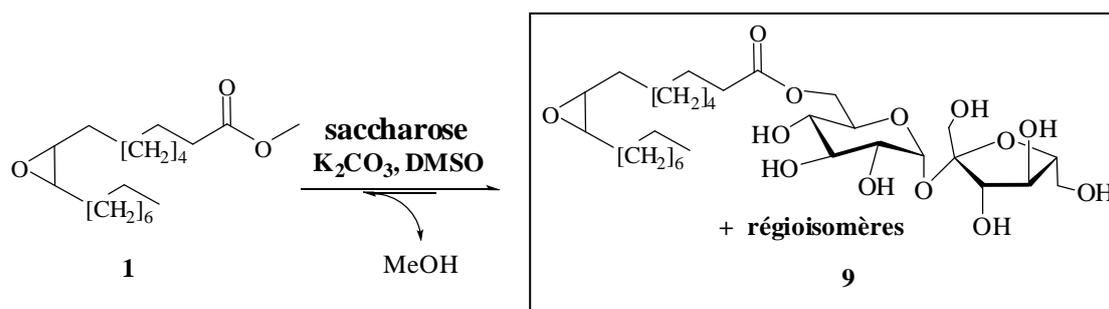
**Figure 25:** comparaison des RMN  $^1\text{H}$  des esters d'isomalt **7** et **8** dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$

Pour éviter la perte d'une partie des produits par filtration, une neutralisation par une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$ , est nécessaire suivie d'une extraction au *n*-butanol (utilisé pour l'extraction des esters de saccharose), après avoir ramené le milieu à température ambiante. Cette extraction a permis d'isoler les monoesters **8** avec un rendement de 90% au lieu de 38% après une simple filtration du précipité.

## I.5. Synthèse d'époxy et dihydroxy stéarate de saccharose

### I.5.1. Synthèse d'époxy stéarate de saccharose

La réaction de transestérification entre un excès de saccharose (4éq.mol.) et l'oléate de méthyle époxydé en présence de  $K_2CO_3$  (0,2éqmol.) a été réalisée dans du DMSO, selon le protocole opératoire mis en place avec le méthylglucoside (Schéma 62).



*Schéma 62: synthèse d'oléate époxydé de saccharose 9*

Comme dans le cas des esters époxydés d'isomalt **7**, l'analyse en RMN  $^1H$  des mélanges obtenus par transestérification entre le saccharose et le méthyloléate époxydé, a permis d'évaluer le DS moyen qui est équivalent à 1,3, de même que l'évaluation du pourcentage massique du DMSO résiduel.

Des tests de précipitation de ces monoesters ont été testés, comme décrits dans la littérature. Aucun mélange de solvants classiques (éther diéthylique, acétate d'éthyle, dichlorométhane, pentane, méthanol, THF,...) ne s'est avéré performant.

### I.5.2. Synthèse de dihydroxy stéarate de saccharose

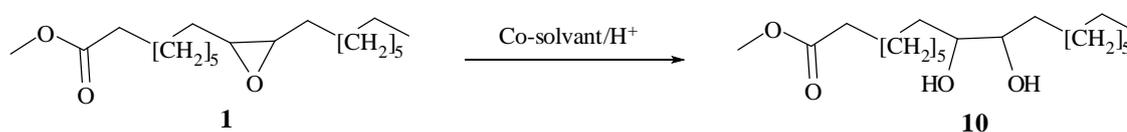
Les dihydroxy stéarate de saccharose n'ont pas pu être accessibles par hydrolyse des monoesters de saccharose **9**. En effet, comme attendu, la liaison osidique du saccharose s'est dégradée en raison de l'acidité du milieu.

Pour accéder aux dihydroxy-stéarate de saccharose, notre choix s'est porté vers une autre voie de synthèse. Nous sommes partis de la transestérification du saccharose avec le dihydroxy stéarate de méthyle **10**. Celui-ci est obtenu par hydrolyse de l'oxirane de l'oléate de méthyle **1**. Une optimisation de la synthèse du diol a été au préalable effectuée.

### I.5.2.a. Optimisation des paramètres de la synthèse du dihydroxy stéarate de méthyle **10**

Actuellement, plusieurs laboratoires de recherche s'intéressent à la synthèse des polyhydroxyles de triglycérides ou encore d'hydroxy-ester gras. Ce sont des précurseurs à la préparation de nouveaux tensioactifs,<sup>145</sup> de nouveaux polyuréthanes par réaction avec des diisocyanates,<sup>228,229</sup> de nouvelles molécules bioactives telles que les dérivés d'ester (d'oxy) sistostérol ou des glucuronates d'ester, ayant une activité antiallergique ou antimalariale.<sup>230</sup> Des conditions de synthèse du dihydroxy stéarate de méthyle ou son homologue, le dihydroxy linoléate de méthyle ont été élaborées et décrites dans la littérature. Les conditions mises en place font état de l'utilisation de l'eau et d'un co-solvant tel que le THF ou le *t*-butanol, en présence d'acide de Bronsted ou de Lewis comme catalyseur par ouverture d'époxyde<sup>231</sup> ou encore par oxydation de la double liaison par NMO (*N*-methyilmorpholine), en présence du tétroxyde d'osmium catalytique.<sup>232</sup> Pour réaliser ces molécules, nous avons choisi de tester des conditions originales quasi-biosourcées.

Notre étude a été réalisée à partir de l'oléate de méthyle époxydé **1** (Schéma 63). L'influence du co-solvant, de la température et d'un catalyseur de transfert de phase a été étudiée.



*Schéma 63: hydrolyse du méthyloléate époxydé en diol **10***

#### I.5.2.a.2. Influence du co-solvant

Les premiers essais d'hydrolyse ont été réalisés dans de l'eau et dans un mélange THF/Eau en présence d'acide perchlorique catalytique (Tableau 12).

Entrée	Co-solvant/Eau	HClO <sub>4</sub> (70%wt.aq)	T(°C)/t(h)	Rdt
1	-/Eau (0/100, v/v)	0,1eq.	t.a./24h	0%
2	THF/Eau (60/40)	0,1eq	t.a./24h	73%

**Tableau 12:** résultats des premiers essais avec et sans co-solvant (THF)

On a constaté que la conversion de l'oxirane nécessite un co-solvant miscible à l'eau. En effet, l'expérience sans solvant ne conduit pas à la formation du diol **10** (entrée 1), contrairement à l'expérience avec un co-solvant (entrée 2). Le co-solvant favorise l'homogénéité du milieu biphasique. Pour la suite de notre optimisation, nous avons choisi de se rapprocher des conditions biosourcées, en utilisant un co-solvant issu de la biomasse et qui soit miscible à l'eau tel que le diméthyle isosorbide. Il a été préféré au THF ou au DMSO. De plus, on a choisi de remplacer l'acide perchlorique par une solution aqueuse d'acide phosphorique en très faible quantité (5% massique dans l'eau). L'acide phosphorique a été préféré aux autres acides déjà testés (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>) car il est moins corrosif et habituellement utilisé dans les industries alimentaires.

#### I.5.2.a.1. Influence du catalyseur de transfert de phase

L'hétérogénéité du milieu s'étant avérée responsable des faibles rendements obtenus par cette réaction d'hydrolyse d'époxyde, nous nous sommes proposés de rajouter un émulsifiant tel que CTAB (Tableau 13).

Entrée	DMI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (5%wt.aq.)	CTAB	T(°C)/t(h)	Conversion*
1	60/40, v/v	-	60°C/24h	34%
2	60/40, v/v	5%eq mol.	60°C/24h	60%
3	60/40, v/v	10%eq.mol	60°C/24h	91%
4	60/40, v/v	15%éq.mol.	60°C/24h	80%

\* : conversion calculée par RMN du proton dans le CDCl<sub>3</sub>

**Tableau 13 :** influence de l'ajout du CTAB sur le taux de conversion de l'époxyde en diol

En dépit d'une bonne miscibilité entre l'eau et le DMI, l'oléate de méthyle époxydé est faiblement converti en diol après 24h à 60°C (**entrée 1**). L'ajout d'une quantité catalytique de CTAB dans le milieu a montré une nette amélioration de la conversion de l'oxirane en diol (de 34 à 61%). Le CTAB est un émulsifiant qui joue le rôle d'agent de transfert de phase. En effet, cet émulsifiant favorise le contact entre l'époxyde d'oléate de méthyle qui est hydrophobe et de l'eau.

Lorsque nous faisons varier les proportions de CTAB (de 5 à 15%), on obtient des conversions de l'oxirane de 60% (en présence de 5% éq.mol. de CTAB) à 91% (en présence de 10% éq.mol. de CTAB). Ces valeurs sont calculées à partir du rapport des intégrations des multiplets à 3,36 ppm et 2,86 ppm correspondants respectivement aux protons en C-9 et C-10 du diol **10** et de l'époxyde **1**.

### I.5.2.a.2. Influence de la température

On a remarqué qu'à 60°C en présence d'un catalyseur de transfert de phase tel que le CTAB, on ne parvenait pas à une conversion totale de l'époxyde. L'influence de la température a ensuite été examinée. (Tableau 14)

Entrée	CTAB	Température	Temps	Conversion*
1	5%eq.mol	60°C	24h	60%
2	5%eq mol.	90°C	8h	100%

\* : conversion calculée par RMN du proton

**Tableau 14** : influence de la température sur le temps de réaction et le taux de conversion de l'époxyde en diol

L'augmentation du chauffage du milieu réactionnel de 60°C à 90°C permet une meilleure conversion de l'époxyde. Ceci montre également une diminution significative du temps de réaction de 24h à 8h.

### I.5.2.a.3. Utilisation d'un émulsifiant biosourcé

Nous avons remplacé le CTAB par un émulsifiant d'origine végétale: l'oléate époxydé de méthylglucoside **2**. Il a été préparé à partir du méthyloléate époxydé et le  $\alpha$ -D-méthylglucoside, et on aboutit à une conversion totale de l'oxirane de manière aussi efficace qu'avec le CTAB (Tableau 15).

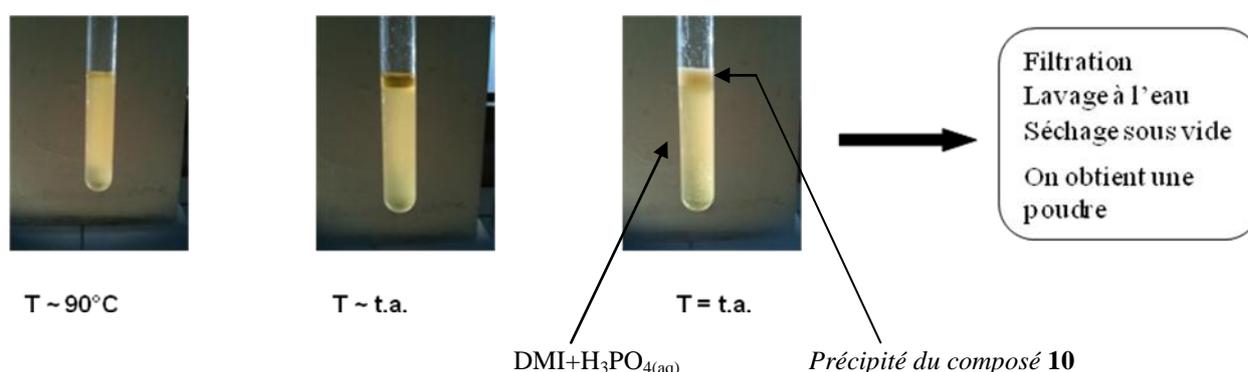
Entrée	CTAB	Oléate époxydé de méthylglucoside ( <b>2</b> )	T(°C)/t(h)	Conversion*
<b>1</b>	5%eq.mol		90°C/8h	100%
<b>2</b>		5%eq mol.	90°C/7h	100%

\* : conversion calculée par RMN du proton

*Tableau 15: utilisation de l'oléate époxydé de méthylglucoside comme émulsifiant*

Le remplacement du CTAB par l'oléate époxydé de méthylglucoside **2** montre qu'on obtient des rendements identiques de conversion de l'époxyde. Ces résultats nous permettent de nous rapprocher clairement des conditions biosourcées.

Le dihydroxy stéarate de méthyle **10** a l'avantage de précipiter après avoir ramené le milieu à température ambiante. Son aspect solide et son poids volumique inférieur à celui de l'eau lui permettent de précipiter au-dessus de la phase aqueuse comme illustré sur la Figure 26. Cette décantation facilite sa purification par filtration

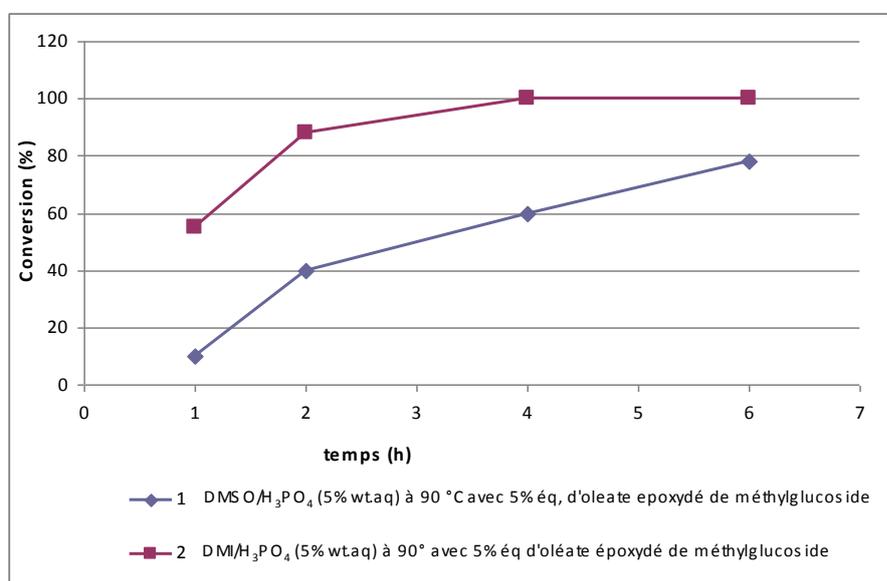


*Figure 26: procédé d'obtention du dihydroxy stéarate de méthyle **10***

Cependant, malgré plusieurs lavages à l'eau au cours de la filtration, on observe toujours du DMI résiduel, qui donne un aspect jaunâtre à la poudre obtenue. On a recherché à le comparer avec du DMSO qui est un des solvants miscibles à l'eau, tolérés à l'échelle industrielle pour sa faible toxicité.

#### I.5.2.a.4. Comparaison entre le DMSO et le DMI

Des expériences comparatives entre le DMSO et le DMI ont été réalisées pendant 6h à partir de 1g d'oléate d'éthyle époxydé en présence d'oléate époxydé de méthylglucoside **2** comme émulsifiant. Les résultats obtenus sont décrits par la conversion de l'oxirane en fonction du temps (Figure 27)



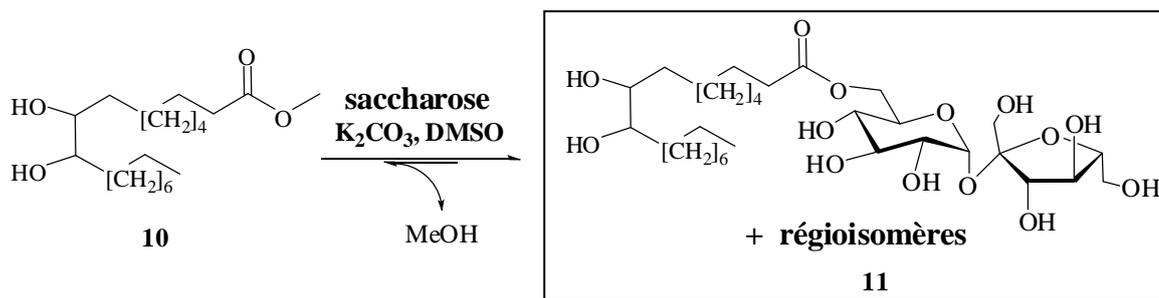
**Figure 27:** comparaison entre le DMI et le DMSO lors de l'hydrolyse de l'oxirane de l'oléate d'éthyle en diol en présence de 5%eq. d'oléate de méthylglucoside époxydé

Le suivi cinétique réalisé en RMN du proton, montre qu'avec le diméthyl isosorbide (DMI), on aboutit à une conversion plus rapide et totale de l'oléate d'éthyle époxydé en dihydroxy stéarate d'éthyle que dans le cas du DMSO.

#### I.5.2.b. Synthèse de dihydroxy stéarate de saccharose par transestérification

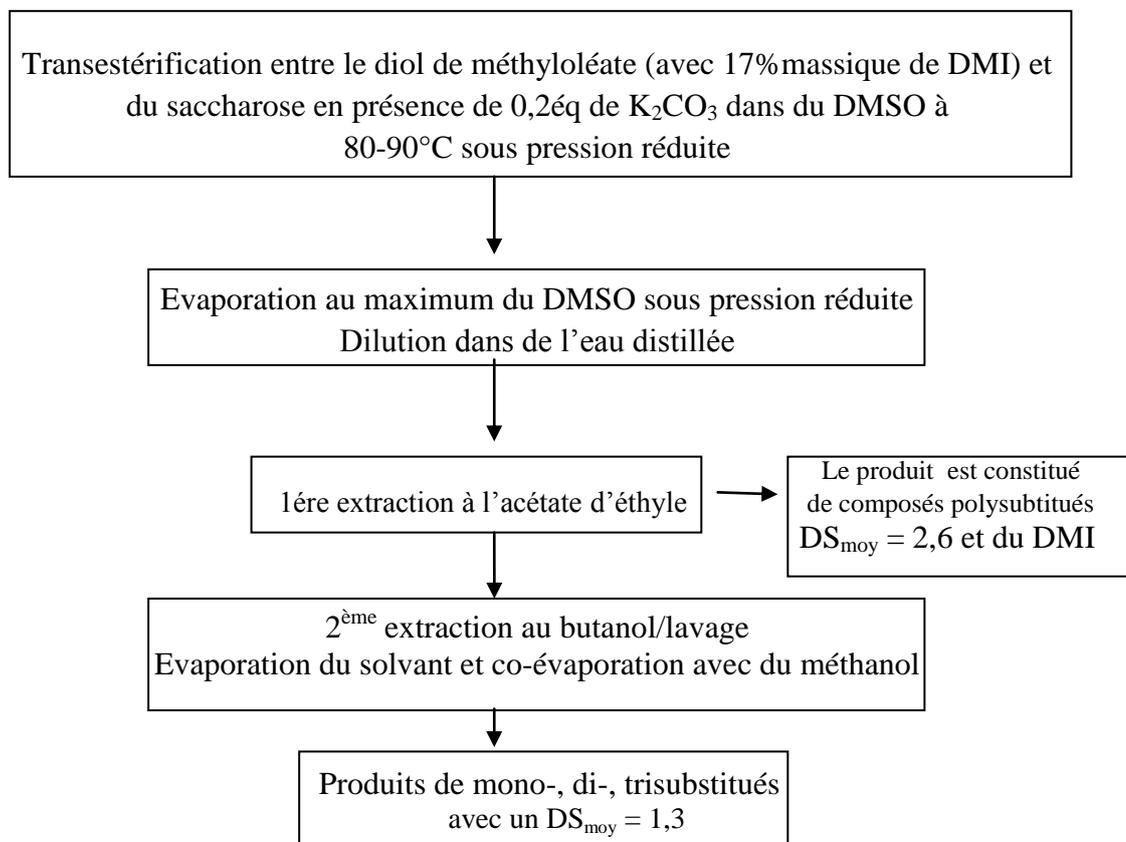
Les monoesters de dihydroxy stéarate de saccharose **11** ont été obtenus par transestérification du dihydroxy stéarate de méthyle **10** par le saccharose (4éq.) en présence de  $K_2CO_3$  (0,2éq.) dans du DMSO, sous pression réduite. Comme dans le cas de la synthèse

des monoesters d'oléate époxydé de saccharose, on isole les monoesters **11** par chromatographie sur gel de silice (Schéma 64).



**Schéma 64:** synthèse de dihydroxy stéarate de saccharose par transestérification

Toutefois, le dihydroxy stéarate de méthyle utilisé comme substrat était contaminé par environ 17% massique en DMI. Nous avons mis en place un protocole opératoire visant à éliminer les traces de DMI du mélange d'esters de saccharose après le traitement du mélange réactionnel par lavage et extraction au butanol (Figure 28).



**Figure 28:** Protocole de synthèse d'esters de saccharose

## I.6. Conclusion

Dans cette première partie de nos travaux, nous avons rapporté la réactivité d'un ester gras époxydé dérivé d'acide gras des huiles végétales, vis-à-vis d'un polyol issu de la biomasse en milieu basique. La réaction entre un polyol tels que les glucides et un ester gras époxydé disposant deux groupements fonctionnels : ester et époxyde, conduit exclusivement à une réaction de transestérification. Cela a permis de préparer de nouveaux dérivés glycolipidiques à partir de sucres non protégés comme le  $\alpha$ -D-méthylglucoside, le sorbitol, l'isomalt et le saccharose. La chaîne lipophile possède un groupement époxyde. Les monoesters isolés par précipitation (méthylglucoside, sorbitol) ou par chromatographie sur colonne sur gel de silice (isomalt, saccharose) ont été obtenus avec des rendements allant de 54 à 97%.

Par la suite, la fonctionnalisation du groupement oxirane des glycolipides (**2**, **5**, **7** et **9**) par hydrolyse en présence d'acide catalytique, a conduit à de nouveaux dérivés glycolipidiques possédant un diol en milieu de chaîne (**4**, **6**, **8** et **11**). Cette étape a été réalisée en présence d'acide phosphorique dans l'eau et des co-solvants comme le DMI ou le DMSO dans le cas de cas de glycolipides partiellement solubles dans l'eau (esters de méthylglucoside et de sorbitol). Dans le cas de glycolipides hydrophiles comme les monoesters d'isomalt **7**, la réaction se déroule sans assistance de co-solvant. Les nouveaux composés ont été obtenus avec de bons rendements (74 à 90%). Toutefois, l'instabilité du saccharose vis-à-vis des acides nous a contraints à préparer les monoesters **11** à partir de la transestérification du dihydroxystéarate de méthyle **10** par le saccharose. Le diol **10** est obtenu préalablement dans les conditions quasi-biosourcées à partir de l'oléate de méthyle (ou d'éthyle) époxydé.

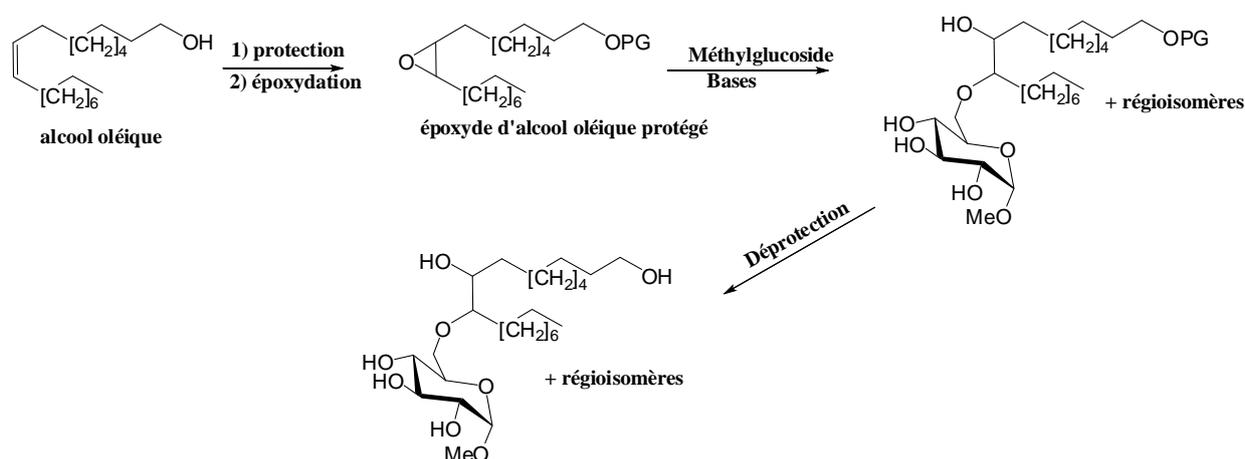
En plus de l'évaluation physico-chimique de ces nouveaux composés, la polymérisation des molécules de type diol à l'instar du dihydroxy-stéarate de méthylglucoside **4** seront étudiées dans la 4<sup>ème</sup> partie.

## II. SYNTHÈSE D'HYDROXYALKYL ETHERS DE SUCRES PAR OUVERTURE D'ÉPOXYDE GRAS CENTRAL

Dans le chapitre précédent, on a montré que la réaction entre l'oléate de méthyle époxydé qui est constitué de deux groupements fonctionnels (ester et époxyde) et d'un polyol tel que le méthylglucoside en présence de base, conduit exclusivement à la transestérification du groupement ester. Ces résultats étaient en accord avec la littérature sur la synthèse de sucroesters dans des conditions basiques. La présence du motif époxyde ne perturbe pas la réaction.

Dans cette partie, on se concentre sur l'alternative que représente la présence de la fonction époxyde en étudiant son ouverture par des polyols comme des sucres ou des dérivés de sucres. Deux voies d'accès qui aboutissent à la synthèse des hydroxyalkyléthers de sucres, ont été envisagées.

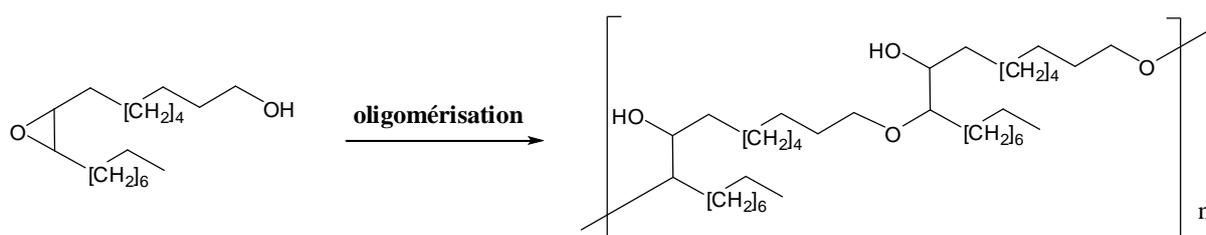
La première voie vise à évaluer la réactivité des époxydes de type d'alcool oléique, en milieu basique, comparativement aux époxydes terminaux déjà étudiés dans le laboratoire. Pour cela, l'étude est réalisée sur un dérivé de l'acide oléique qui ne comporte plus de fonction ester afin de n'avoir aucune compétition. Le substrat modèle est l'époxyde de l'alcool oléique, protégé ou non par une fonction éther de benzyle (Schéma 65).



*Schéma 65: voie d'accès à des hydroxyalkyléthers de méthylglucoside à partir de l'alcool oléique protégé*

La deuxième voie est l'ouverture de l'époxyde d'ester gras en catalyse acide et en fin de chapitre, une alternative de synthèse des hydroxyalkyléthers de sucres via les sulfates cycliques est brièvement présentée.

Pour la première voie d'accès, on a choisi de protéger l'alcool oléique pour éviter une compétition avec l'oligomérisation de l'époxyde. Elle pourrait s'opérer par ouverture d'époxyde par l'alcool primaire de la chaîne grasse comme illustré sur le Schéma 66.



*Schéma 66: oligomérisation possible de l'alcool oléique époxydé en milieu basique*

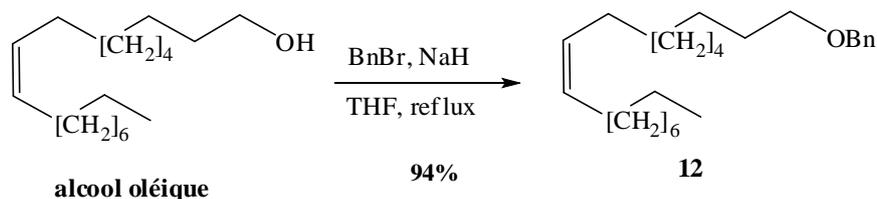
## II.1. Ouverture d'époxyde d'alcool oléique protégé par des polyols en présence d'une base

### II.1.1. Protection et époxydation de l'alcool oléique

Parmi toutes les méthodes de protection d'un alcool connues de la littérature,<sup>233</sup> notre choix s'est porté sur la benzoylation. C'est une méthode de protection des alcools qui est facile à réaliser (par alkylation de Williamson) et il est facile de cliver le groupement protecteur (par hydrogénation en présence de palladium catalytique). La stabilité du groupement *O*-benzyle vis-à-vis des bases est un atout pour la réaction d'ouverture d'un époxyde gras dans les conditions basiques. De plus, les signaux caractéristiques du groupement benzyle en RMN <sup>1</sup>H sont situés à 7,26-7,40 ppm pour le phényle et 4,53 ppm pour le singulet du méthylène. Ceci simplifie l'identification d'un éventuel greffage du sucre dont les déplacements chimiques des signaux caractéristiques sont compris entre 3,00 ppm et 5,20 ppm

La benzoylation a été reproduite selon les conditions décrites dans la littérature.<sup>234</sup> Elle est réalisée à partir du bromure de benzyle en présence d'une base forte comme l'hydrure de

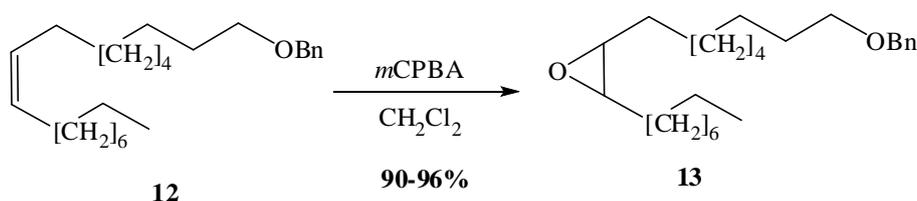
sodium dans du THF à reflux (Schéma 67). Cette réaction a été obtenue avec un rendement de 94%



*Schéma 67: protection de l'alcool oléique par benzyle*

La synthèse de l'alcool oléique époxydé protégé **13**, a été réalisée dans des conditions classiques d'époxydation.<sup>161</sup> Il a été préparé à partir d'un peracide, le méta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) (Schéma 68).

La RMN <sup>1</sup>H montre la disparition des signaux des protons de la double liaison à 5,38 ppm et l'apparition du multiplet à 2,94 ppm des signaux respectifs des protons liés aux carbones C-9 et C-10 de la double liaison et de l'époxyde gras. L'éther époxydé **13** est obtenu avec des rendements supérieurs à 90%.



*Schéma 68: synthèse oléyloxy benzyle époxydé*

### II.1.2. Synthèse d'hydroxyalkyl éthers de sucres par ouverture d'époxyde gras

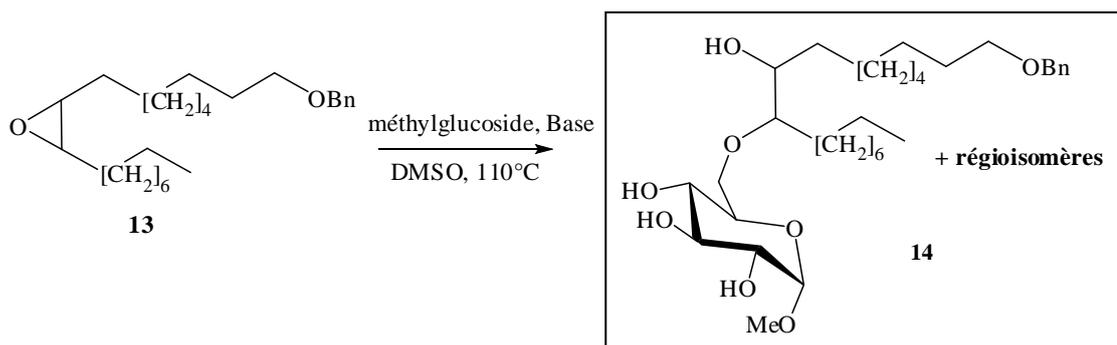
Les bases aminées telles que le DABCO ont montré que leur nucléophilie favorise l'addition sur l'époxyde pour conduire à un sel qui a une basicité relativement forte, dans un premier temps. Ce nouveau composé basique permet, à son tour, de former un sucrate en augmentant le pH du milieu. Ce sucrate, entrainerait une substitution nucléophile sur le sel d'ammonium basique pour former l'hydroxyalkyléther de saccharose. Ce mécanisme a été illustré dans le Schéma 50 du paragraphe IV.3.2.a.

Un essai préliminaire de l'ouverture de l'éther époxydé **13** a été réalisé avec le  $\alpha$ -D-méthylglucoside comme polyol modèle. Nous avons testé des composés basiques qui avaient

été utilisés avec succès au cours des travaux d'ouverture d'un époxyde gras terminal par le sucre.

### II.1.2.a. Influence de la base

Les premiers essais ont été réalisés dans des conditions basiques dans le DMSO à température élevée (110°C) (Schéma 69).



*Schéma 69: ouverture d'un époxyde par le méthylglucoside en conditions basiques*

Deux différentes bases ont été utilisées : une base aminée (DABCO) et une base minérale ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) (Tableau 16)

Bases/époxy de	Méthylglucoside/époxyde	T(°C)/t(h)	Monoéthers isolés (14)	Diol oléate de méthyle	Conversion*
DABCO (0,28éq.)	2éq.	110°C/24h	0%	0%	0%
DABCO (1éq.)	2éq.	110°C/24h	0%	0%	0%
$\text{K}_2\text{CO}_3$ (0,28éq.)	2éq.	110°C/26h	15%	6%	23%
$\text{K}_2\text{CO}_3$ (1éq.)	2éq.	110°C/26h	14%	n.d.	36%

\*conversion calculée par rapport à l'époxyde isolé par chromatographie sur gel de silice

*Tableau 16: résultats obtenus avec différentes bases*

Le tableau ci-dessus met en évidence la réactivité de l'époxyde central vis-à-vis du méthylglucoside en présence de différentes bases. L'étude a été réalisée qualitativement par

CCM pour suivre la conversion de l'époxyde, ensuite les nouveaux produits formés ont été isolés par chromatographie sur gel de silice.

Avec le DABCO, aucune réaction n'est observée. Par contre avec le  $K_2CO_3$ , il est possible d'isoler des monoéthers **14** (**caractérisation décrite dans § II.1.2.b**) avec des rendements faibles. Lors des travaux réalisés avec l'époxyde terminal, les hydroxyéthers avaient été préparés avec succès dans les mêmes conditions, or dans ce cas, la nucléophilie de la base tertiaire (DABCO) ne semble pas avoir d'influence directe sur la réactivité.

Avec le  $K_2CO_3$ , l'augmentation de sa proportion introduite a montré une légère augmentation de la conversion, malgré un rendement en monoéthers **14** quasi-identique et une compétition avec la formation du diol de l'oléyloxy benzyle.

Une hypothèse qu'il nous reste à vérifier, serait que la réactivité pourrait être liée aux pKa de la base. Pour cela, on a choisi de réaliser des expériences avec une base forte comme KOH et les comparer avec des bases relativement faibles telles que  $K_2CO_3$ .

Les expériences ont de ce fait, été réalisées avec KOH, introduit dans des quantités catalytique et stoechiométrique par rapport à l'excès de méthylglucoside (Tableau 17).

Entrée	KOH/ époxyde	Méthylglucoside/ époxyde	T(°C)/t(h)	Monoéthers <sup>(1)</sup>	Diol (10)	Epoxyde <sup>(1)</sup>
1	1éq.	5éq.	110°C/48h	40%	3%	34%
2	2,5éq.	5éq.	110°C/48h	57%	n.d.	15%
3	5éq	5éq	110°C/48h	57%	n.d.	8%

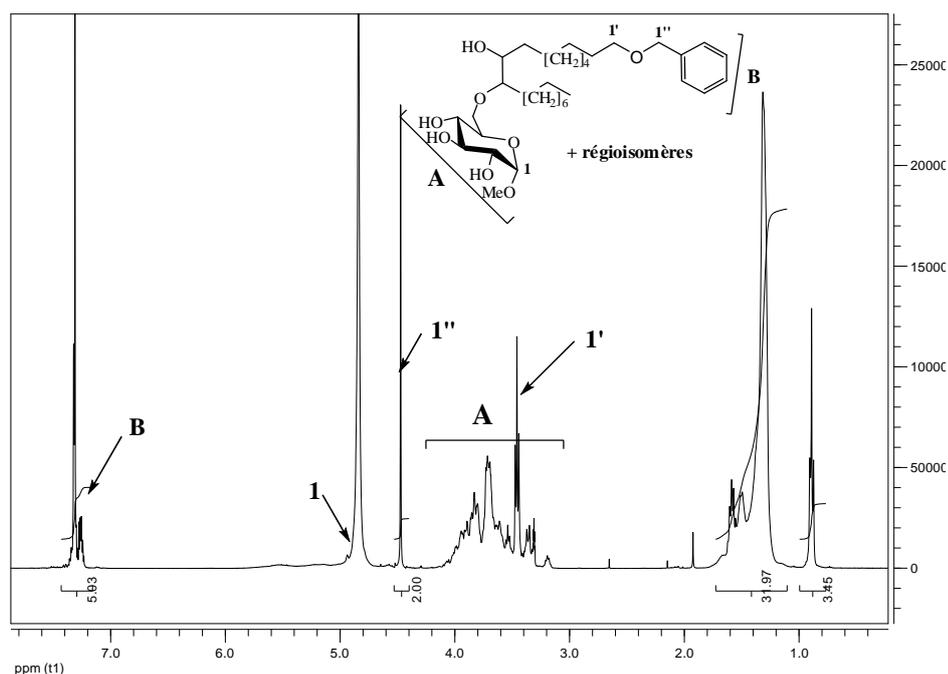
(1) les rendements calculés en fonction de produits isolés par chromatographie sur gel de silice

**Tableau 17:** synthèse d'hydroxyéther de méthylglucoside avec du KOH

Nous avons fait varier les quantités de KOH introduites dans le milieu, en conservant les autres conditions de chauffage (110°C), solvant (DMSO) et de substrats. On observe une amélioration du rendement de monoéthers variant avec l'augmentation de KOH rajoutée. En effet, l'élément essentiel à noter ici est que les rendements en monoéthers **14** sont plus importants, lorsque la base est introduite en quantité stoechiométrique par rapport au sucre.

## I.2.2. Caractérisation des hydroxyéthers de méthylglucoside 14

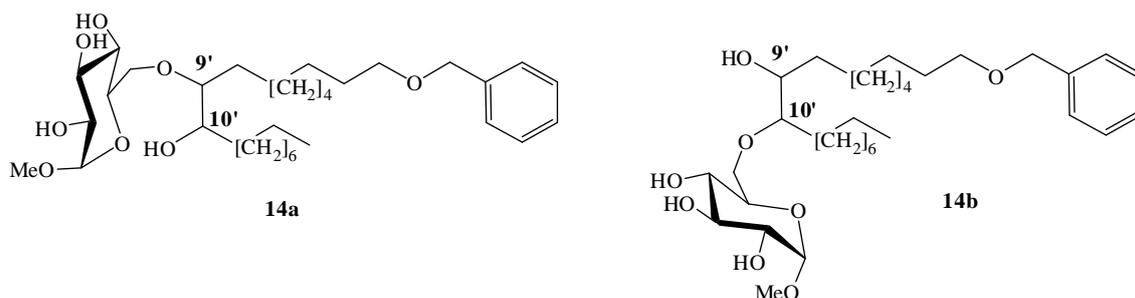
La confirmation des structures des éthers **14** a été possible par spectroscopie RMN 1D et 2D. Le spectre  $^1\text{H}$  a permis de se rendre compte de la disparition du multiplet à 2,94 ppm des protons liés aux carbones portant l'époxyde. De plus, la présence du signal du proton anomérique à 4,69 ppm et des signaux des protons du groupement benzyle à 7,25 ppm et du triplet du méthyle de chaîne grasse à 0,81 ppm ( $J = 8,6$  Hz), ont montré la présence d'une tête de méthylglucoside pour une chaîne alkyle (Figure 29).



**Figure 29:** spectre RMN  $^1\text{H}$  des monoéthers de méthylglucoside **15** dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$

Les analyses de RMN  $^1\text{H}$  réalisées dans le  $\text{CDCl}_3$  ont permis de calculer un DS moyen équivalent à 1, des composés obtenus et par conséquent de montrer la monosubstitution du méthylglucoside.

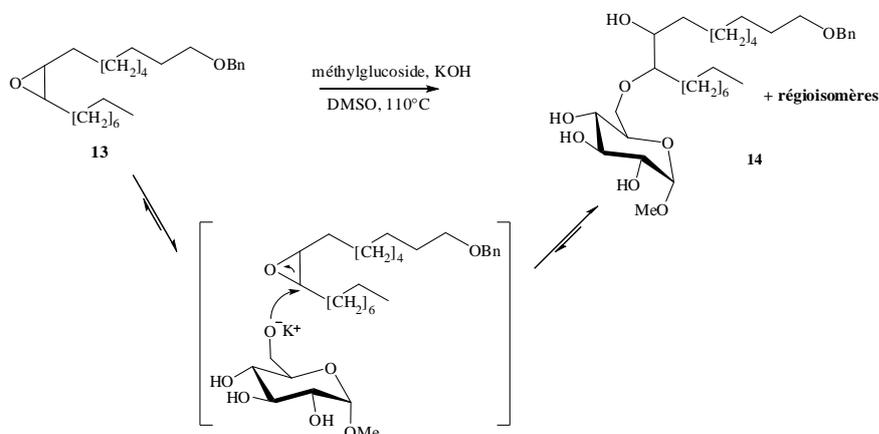
Il ne nous a pas été possible de séparer ou d'identifier tous les régioisomères formés. En effet, en plus des régioisomères **14a** et **14b** (Figure 30) de l'ouverture de l'époxyde sur le carbone 9 ou 10 par l'alcool primaire en C-6 du méthylglucoside, on pourrait avoir des régioisomères correspondants aux substitution en C-2, C-3 et C-4 du sucre. La séparation de ces composés par chromatographie sur gel de silice est difficile. Toutefois, l'analyse par spectroscopie de masse a montré un pic à 591,6 correspondant à  $m/z[\text{M}+\text{Na}]^+$  des monoéthers **14**.



**Figure 30:** régioisomères de monoéthers en C-6 du méthylglucoside possibles

### II.1.2.c. Bilan

Les expériences menées en présence de différentes bases (DABCO,  $K_2CO_3$ , KOH) en quantité stœchiométrique, montrent clairement l'influence de la basicité du milieu sur la formation des monoéthers **14**. La présence d'une base forte permet de déprotoner le méthylglucoside en formant un sucrate. Ce dernier est alors connu pour être plus nucléophile que le sucre sous sa forme alcool, et réagit alors plus rapidement sur l'époxyde comme illustré sur le Schéma 70. Cette méthode de synthèse a été préconisée pour la synthèse d'éther de saccharose<sup>235,236</sup> ou d'isosorbide<sup>237</sup> par réaction avec des halogénures d'alkyles



**Schéma 70:** mécanisme proposée de la synthèse d'hydroxy éther de méthylglucoside **14**

Toutefois, les rendements moyens sont atteints, malgré un large excès de sucre, ou une quantité stœchiométrique de base, ou encore des temps de réaction plus longs. Deux hypothèses ont été évoquées pour l'expliquer :

- Le premier phénomène plausible est la caramélisation du sucre, observée par la coloration du milieu qui passe du jaune-pâle à une coloration beaucoup plus marquée

(caramel ou « rousse ») en moins de deux heures. Ce phénomène serait la cause de la réduction de l'activité du sucre présent dans le milieu.

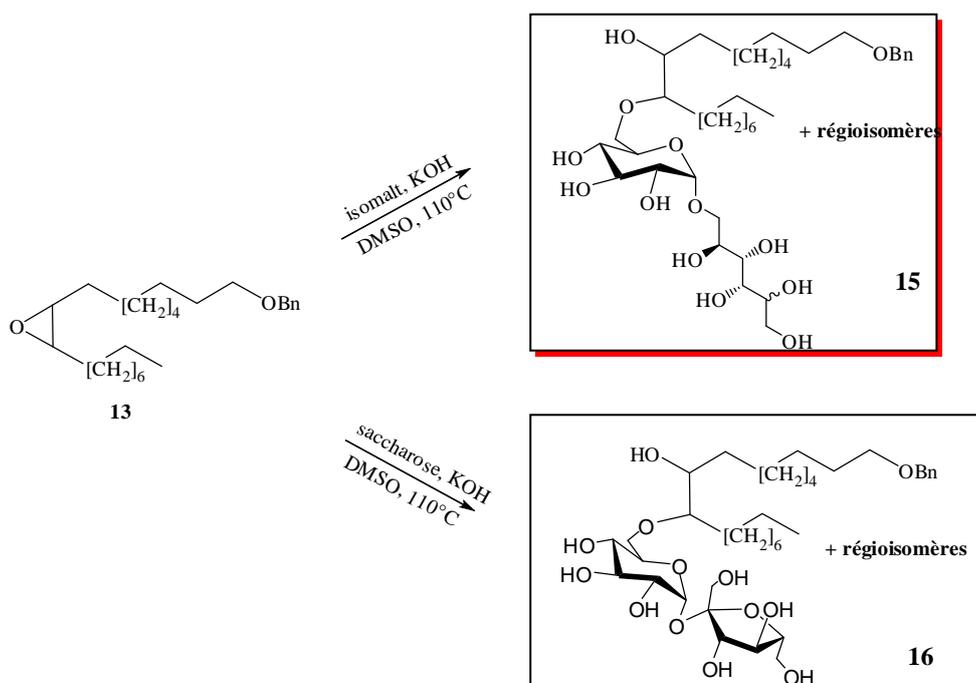
- Le deuxième phénomène est induit du premier. En effet, on suppose une neutralisation du milieu par une acidification découlant de la formation d'espèces acides lors de la caramélisation du sucre, ce qui réduirait par conséquent l'activité de la base.

Le rajout davantage de méthylglucoside et du KOH (de 5 éq. de sucre et de base à 10 éq. par rapport à l'époxyde, rajoutés en portions) n'a pas permis d'améliorer les rendements moyens en monoéthers **14** déjà obtenus.

### II.1.3. Synthèses d'autres hydroxyalkyléthers à base de saccharose et d'isomalt

#### II.1.3.a. Ouverture par les sucres

D'autres hydroxyalkyléther de sucres ont été synthétisés à partir de l'époxyde benzylé **13**, avec du saccharose et l'isomalt (Schéma 71).



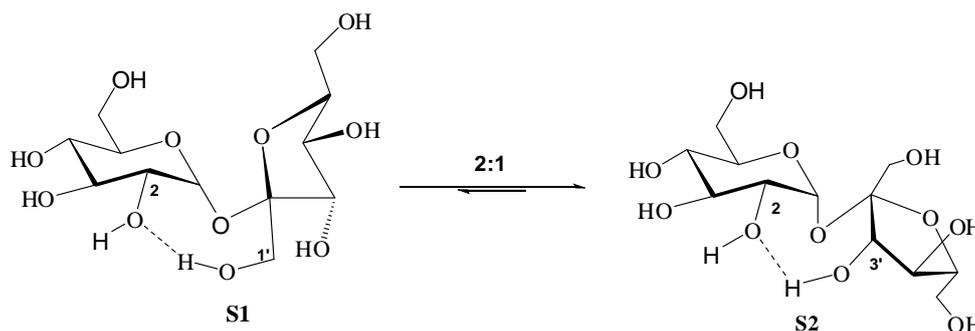
*Schéma 71: synthèses d'hydroxyalkyl éthers de saccharose et d'isomalt*

Par analogie avec les hydroxyalkyléthers de méthylglucoside **14**, la même méthode est utilisée pour la synthèse des composés **15** et **16**. On obtient les résultats suivants (Tableau 18).

Sucres	Monoéthers isolés	Epoxyde
saccharose	<b>16</b> (57-60%)	0%
isomalt	<b>15</b> (23%)	55%

**Tableau 18:** synthèse d'hydroxyalkyléther de sucre à base de saccharose et d'isomalt

L'ouverture d'époxyde par du saccharose et de l'isomalt selon des conditions mises en place avec le méthylglucoside (époxyde/sucre/KOH: 1/5/5 dans le DMSO à 110°C) conduit respectivement à 57-60% et 23% de rendement. On a attribué la meilleure conversion de l'époxyde avec le saccharose par rapport à l'isomalt, au fait que le saccharose soit plus réactif par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires.<sup>238</sup> En effet, la diffraction aux rayons X et en solution par spectrométrie de RMN du saccharose, révèlent que sa conformation en solution (DMSO) présente une prédominance conformationnelle de la liaison hydrogène 2-O---HO-1' (**S1**) qui est en équilibre avec la conformation **S2** (2-O---HO-3') (Schéma 72). Ces conformations peuvent justifier une meilleure réactivité des différents groupes hydroxyles dans la molécule de saccharose.



**Schéma 72:** conformations du saccharose en solution (DMSO)

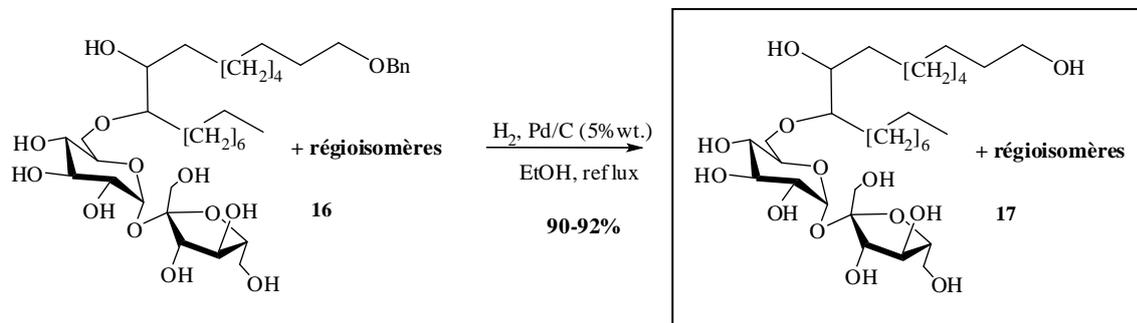
Dans les deux cas, La confirmation des structures des éthers **15** et **16** a été possible par spectroscopie RMN 1D et 2D. Le spectre RMN <sup>1</sup>H a permis d'observer la disparition du multiplet à 2,94 ppm des protons liés aux carbones portant l'époxyde et la présence des signaux caractéristiques du sucre comme les protons anomériques à 4,92 ppm (isomalt) et à

5,38-5,60 ppm (saccharose). De plus, la présence des signaux des protons du groupement benzyle et du triplet du méthyle de la chaîne grasse à 0,81 ppm, révèle que les composés isolés sont constitués de la chaîne grasse et du disaccharide. La monosubstitution est confirmée par le DS moyen qui est équivalent à 1 et la spectrométrie de masse qui révèle un pic à 741,4 et 739,4 correspondant respectivement à  $m/z[M+Na]^+$  des monoéthers d'isomalt **15** et de saccharose **16**.

Au cours de l'identification des structures des monoéthers **15** et **16**, l'identification et la composition régioisomérique n'ont pas pu être établies, à cause de la complexité d'analyse des différents spectres.

### II.1.3.b Déprotection des hydroxyalkyléthers de saccharose par débenzylation

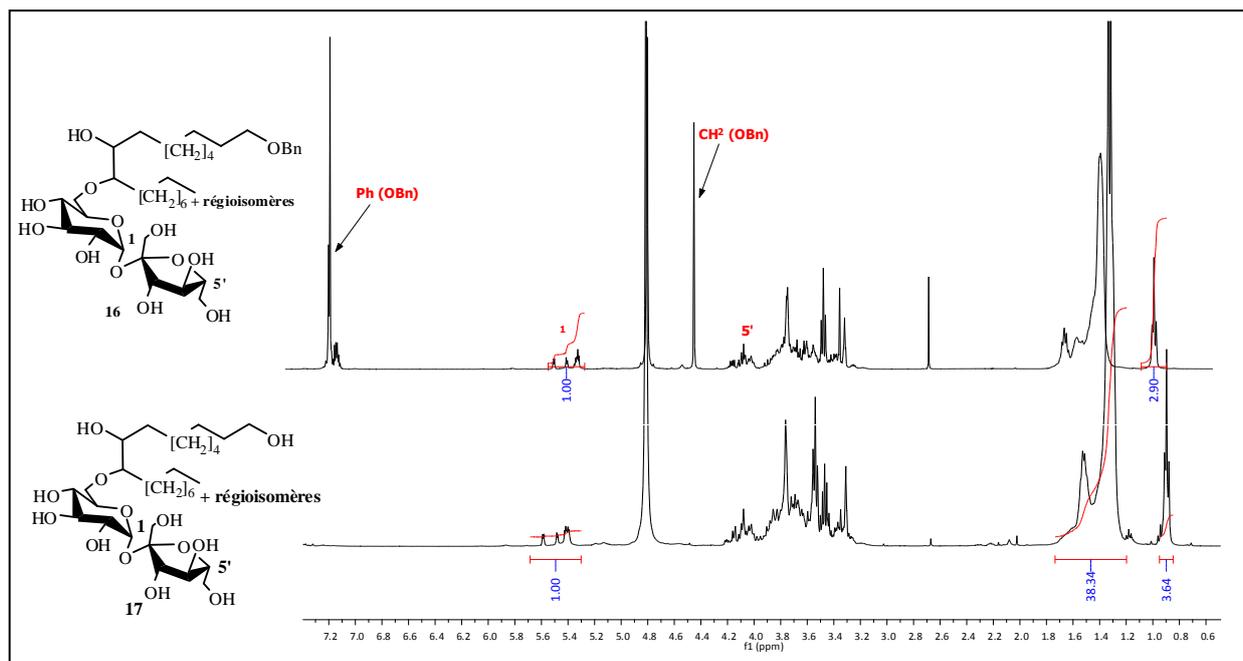
Les composés **16** ont été débenzylés par hydrogénation selon les méthodes classiques de déprotection décrites dans la littérature.<sup>239,240,241</sup> Cette réaction est catalysée par du palladium sur charbon dans de l'éthanol à reflux (Schéma 73).



*Schéma 73 : synthèse des monoéthers 17 par débenzylation*

Les produits déprotégés **17** ont été obtenus après purification par filtration du palladium sur Céelite® ou sur gel de silice, avec un très bon rendement de 90-92%.

La RMN <sup>13</sup>C montre le blindage du méthylène qui portait le groupement benzyle. En effet, il passe de 71,2ppm avec le sucroéther protégé **16** à 62,9 ppm avec le sucroéther déprotégé **17**. De plus, cette observation vient confirmer la disparition des signaux du benzyle à 7,25-7,40 ppm et 4,50 ppm sur le spectre RMN du proton (Figure 31).

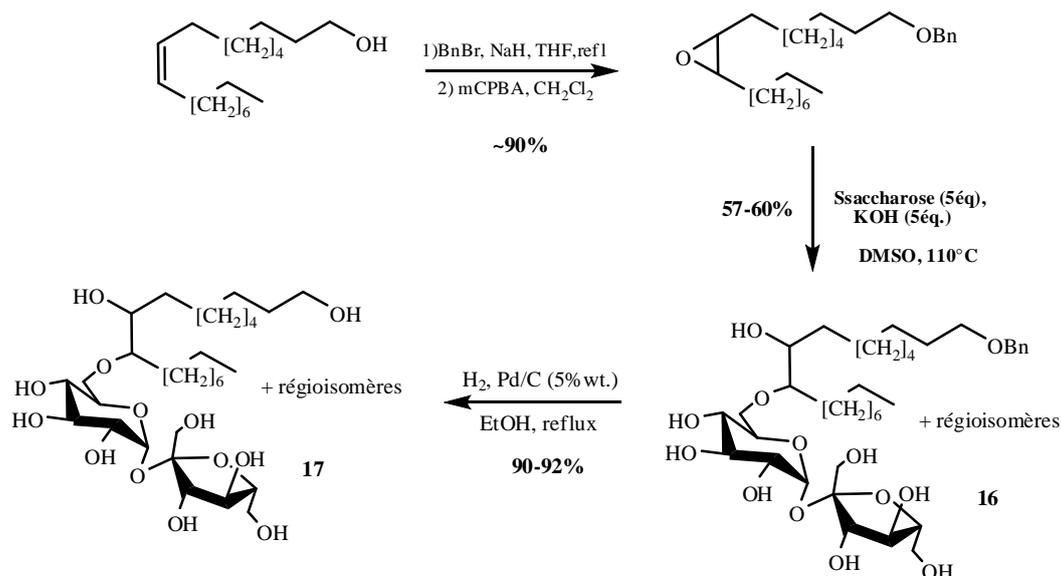


**Figure 31:** spectres RMN 1H des monoéthers benzylés **17** et déprotégés **18**

Contrairement aux monoéthers **16**, les monoéthers déprotégés **17** ont un effet moussant significatif (0,1% massique dans l'eau). Ceci peut s'expliquer par le fait que la perte du groupement benzyle augmente considérablement l'hydrophilie de la molécule. Cette propriété sera développée dans la partie relative aux évaluations physico-chimiques). Ce comportement pourra être comparé aux esters **7**, **8**, **9** et **11** ou encore aux tensioactifs commerciaux.

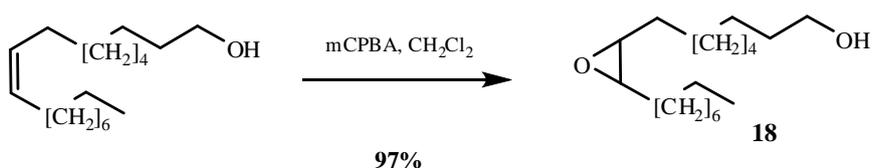
#### II.1.4. Synthèse d'hydroxy oléyle éther de saccharose par ouverture d'alcool oléique non protégé

Dans les sections précédentes, on a montré qu'on pouvait obtenir les monoéthers de saccharose **17** en 4 étapes, comme il est illustré dans le Schéma 74 avec le saccharose.



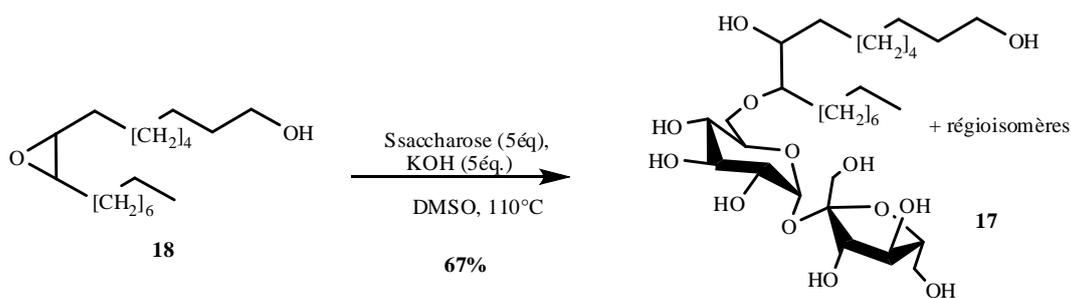
**Schéma 74:** schéma général de synthèse d'hydroxyalkyl éther de saccharose à partir d'alcool oléique protégé

Une voie plus courte a été étudiée, consistant à l'époxydation de l'alcool oléique suivie d'une étape d'ouverture d'époxyde par le saccharose, sans protéger l'alcool par benzylation. L'étape d'époxydation est obtenue selon les conditions classiques d'oxydation par un peracide (mCPBA). L'alcool oléique époxydé **18** est isolé avec un rendement de 97% (Schéma 75).



**Schéma 75 :** époxydation de l'alcool oléique par mCPBA

L'étape d'ouverture d'époxyde par le saccharose a été réalisée, en références aux conditions développées avec l'alcool époxy oléique benzylé **13**. Un excès de saccharose (5 équ.) avec 5équ. de KOH est mélangé dans le DMSO pendant 2h afin de préparer *in situ* le sucrate, ensuite 1équ. d'alcool oléique époxydé **18** est rajouté. Ces conditions nous permettent d'isoler les monoéthers **17** avec 67% de rendement après 5 jours (Schéma 76). On n'observe pas de produit d'oligomérisation de l'alcool époxydé.



*Schéma 76: ouverture d'alcool oléique époxydé par le saccharose*

### II.1.5. BILAN

Au bilan, on peut dire que la réaction directe d'un oligosaccharide non protégé avec un alcool oléique époxydé sans protection au préalable permet de préparer exclusivement les produits d'éthérisation du sucre par ouverture d'époxyde. Les résultats obtenus avec le saccharose nous permettent de nous rapprocher de nos objectifs de réduire le nombre d'étapes pour accéder à de nouvelles molécules tensioactives. En effet, les éthers de saccharose **17** sont préparés en 2 étapes en s'affranchissant des étapes de protection/déprotection.

La réaction d'ouverture d'un époxyde central par un polyol est soumise à la présence d'une base suffisamment forte comme le KOH pour former un sucrate, puis va s'aditionner sur l'époxyde. Cette réaction avait d'ailleurs été décrite par les premiers auteurs de la synthèse de saccharose par ouverture d'époxyde gras terminal ou par alkylation de saccharose avec des halogénures d'alkyle.

Bien que le temps de réaction soit assez long (5 jours) pour isoler ces nouveaux éthers de saccharose avec un rendement satisfaisant (67%), l'accès à ces molécules a été démontré et peut être également utilisée avec d'autres sucres.

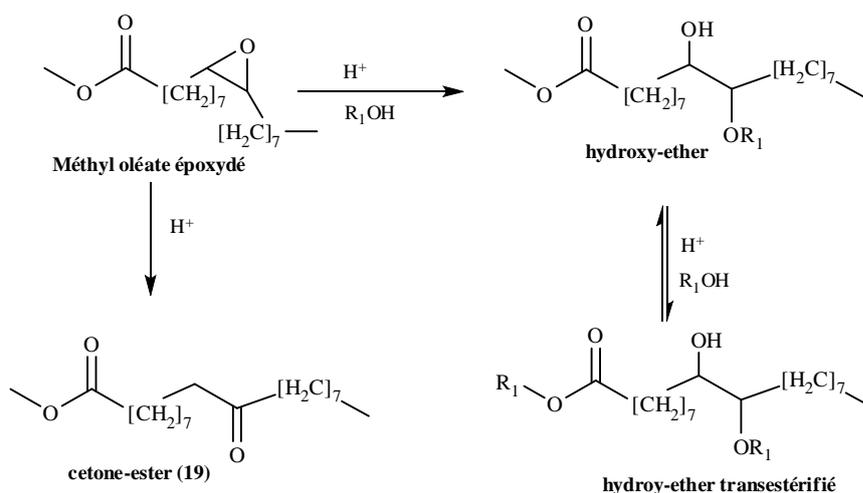
## II.2. Ouverture d'époxyde d'oléate ester par des sucres ou des dérivés de sucres en milieu acide.

### II.2.1. Ouverture d'époxyde par un glycoside non protégé en milieu acide

De nombreuses études ont été réalisées pour développer de nouvelles molécules à partir d'ouverture d'un époxyde présent sur une chaîne grasse, soit en position terminale (chaîne grasse monosubstituée), soit au cœur de la chaîne. La méthode la plus couramment utilisée est une activation au préalable de l'époxyde par un acide, suivie d'une attaque par un nucléophile.

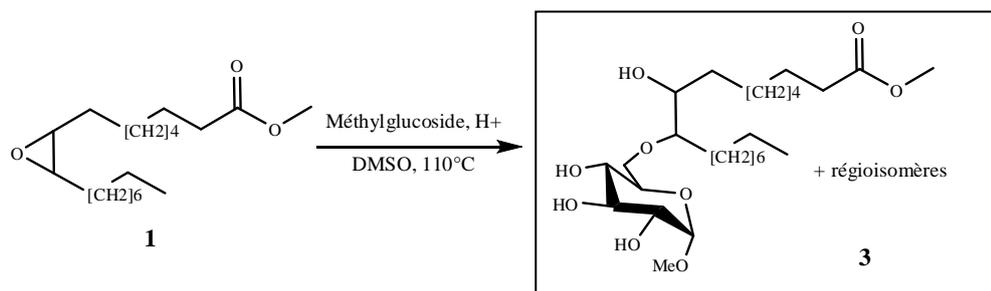
L'intérêt de l'ouverture d'époxyde d'une chaîne grasse réside principalement sur la possibilité de développer de nouveaux lubrifiants, polyurethanes ou de nouveaux tensioactifs. L'ouverture de l'époxyde a été réalisée en présence d'activateurs acides, par des amines,<sup>202</sup> des amines aromatiques,<sup>200</sup> des alcools simples (méthanol, *n*-butanol, pentanol, *neo*-pentanol, du *tert*-butanol, et autres alcool ramifiés)<sup>205,206</sup> ou par des acides carboxyliques (acide formique, acétique, isobutyrique ou benzoïque)<sup>194-196</sup>. Les acides activateurs acides peuvent être des résines acides à base de polymères<sup>207-209</sup> notamment, SAC13, du DOWEX50, de l'Amberlyst15 ou de l'AmberliteIR-120 ou à base d'aluminosilicate (montmorillonite K10, KSF). Ils peuvent aussi être des acides de Bronsted tels que HBF<sub>4</sub>, *p*-TsOH ou encore H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Des acides de Lewis<sup>210-212</sup> et des liquides ioniques<sup>201</sup> ont aussi été utilisés.

Toutefois une étude approfondie de la réactivité d'un époxyde disubstitué comme l'oléate de méthyle époxydé avec des alcools, révèle que la température a un impact non négligeable.<sup>209</sup> En effet, les hydroxy-éthers seraient favorablement formés à température ambiante. À partir de 60°C, on aurait une compétition entre la cétone-ester **19** correspondante et l'hydroxy-éther. Au de-là de 100°C, on serait alors en présence d'un mélange d'hydroxy éther, d'hydroxy éther transestérifié et de la cétone-ester **19** comme le montre le Schéma 77



**Schéma 77:** réaction des alcools avec de l'oléate de méthyle époxydé

Des essais préliminaires ont été réalisés avec l'oléate de méthyle époxydé et le  $\alpha$ -D-méthylglucoside dans le DMSO en présence de différents acides décrits dans la littérature (Schéma 78).



**Schéma 78 :** ouverture d'époxyde d'oléate de méthyle par le méthylglucoside

Ces expériences ont été effectuées par analogie avec les conditions mises au point par Doll et coll,<sup>215,216</sup> au cours des travaux d'ouverture de l'époxyde gras par des alcools. Elles ont été reproduites en présence de *p*-TsOH, de HBF<sub>4</sub>, de BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O et de résine acide Amberlyst A15®. Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau 19

Catalyseurs acides	Méthylglucoside/ époxyde	T(°C)/t(h)	Diol	Epoxyde résiduel	Autres produits
A15 ou HBF <sub>4</sub> ou pTsOH ou BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O	5/1	30-60°C/24h	10-20%	75-80%	-
	5/1	60-90°C/24h	20-30%	-	Cétone-ester (65%)

**Tableau 19** : influence de la température sur la réactivité de l'époxyde et du polyol

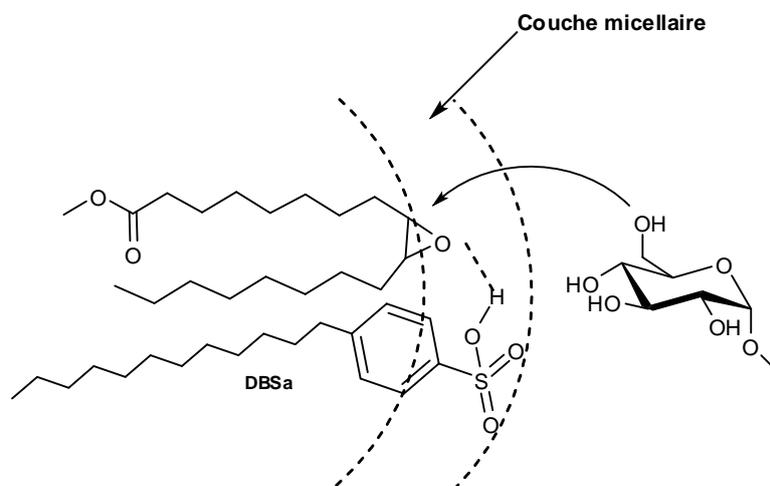
Dans tous les cas, on remarque que les hydroxy-éthers de méthylglucoside **3** ne sont pas obtenus. À des températures relativement réduites, inférieures à 60°C, la conversion est très lente et le seul produit formé qu'on observe après 24h, est le diol **10** malgré l'utilisation des conditions aussi anhydres que possible. L'augmentation de la température au-delà de 60°C favorise la conversion de l'époxyde mais on obtient préférentiellement un réarrangement pinacolique conduisant à la formation de la cétone-ester **19**. Ce phénomène avait été révélé par Hoelderich et *coll.*<sup>209</sup>

Afin de favoriser la réaction entre l'époxyde et le polyol, nous avons opté pour d'autres activateurs acides. On s'est inspiré de différents exemples de réactions d'ouverture d'époxyde ou d'aziridine par l'eau ou par des alcools décrits dans la littérature. Ces réactions ont conduits à la formation d'hydroxysulfate, d'amino-alcool, d'étheramine, de diol ou d'hydroxyalkyle en utilisant en quantité catalytique ou stoechiométrique des sels à base d'hydrogenosulfate (HSO<sub>4</sub>) comme l'hydrazine sulfate (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),<sup>242,243</sup> NaHSO<sub>4</sub>,<sup>244</sup> Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>,<sup>245</sup> ou [hmim].HSO<sub>4</sub>.<sup>246</sup> Ces derniers composés qui sont des liquides ioniques ont la particularité d'être des catalyseurs, aussi performants qu'un catalyseur classique comme l'acide sulfurique.<sup>247,248</sup> Ils sont non corrosifs et stables vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène. Ils peuvent être recyclés sans perte d'activité. Des émulsifiants acides tels que l'acide dodécyle benzène sulfonique (DBSa) ont aussi été testés en quantités catalytique ou stoechiométrique à des températures plus ou moins élevées.

### II.2.1.a. Catalyse par un émulsifiant acide : DBSa (acide dodécyle benzène sulfonique)

L'activation de l'oxirane par catalyse micellaire avec un émulsifiant a été suggérée.<sup>249</sup> Pour ce faire, on a choisi un tensioactif pouvant avoir un rôle d'émulsifiant et d'acide de

Brönsted. Le but recherché était de faciliter au mieux le rapprochement de la tête de sucre et de l'époxyde activé au travers d'une couche micellaire (Figure 32)



**Figure 32** : représentation de la catalyse micellaire de l'oléate de méthyle époxyde par DBSa

Cependant, après 40h à 110°C, on obtient exclusivement des monoesters de méthylglucoside **2**. On a émis l'hypothèse que c'est le groupement ester de l'oléate époxydé qui est entraîné dans la couche micellaire pour favoriser la transestérification.

### II.2.1.b. En présence d'un un liquide ionique: ButylMéthylimidazolium tetrafluoroborate (BMImBF<sub>4</sub>)

L'utilisation d'un liquide ionique comme catalyseur pour l'ouverture de l'époxyde d'oléate de méthyle par une amine a permis récemment la synthèse des hydroxyalkyléther d'aniline par Erhan et coll.<sup>200</sup> Cette réaction s'est révélée chimiosélective, car ils n'ont pas obtenu de compétition avec les produits de la transamidation (cf §IV.3.1.b-partie bibliographique). La réaction d'ouverture de l'époxyde a été réalisée en présence de *N*-méthyl-imidazolium de tetrafluoroborate (4,8% éq. mass.) à 106°C.

On a reproduit ces conditions avec l'oléate de méthyle époxydé et  $\alpha$ -D-méthylglucoside (5éq.mol.) dans le DMSO en présence d'une quantité catalytique (0,25 éq.mol.) *N*-butyl-*N*-méthyl imidazolium de tetrafluoroborate (BMImBF<sub>4</sub>) à 110°C. Après 48h, on isole 8% d'hydroxyéthers **3** (caractérisation structurale dans la partie § II.2.3). Ce

faible rendement est dû à la faible conversion de l'époxyde (environ 60% d'époxyde récupéré) et une compétition avec le diol **10**. Cependant, l'ajout d'un excès (4 éq.mol.) de liquide ionique permet d'isoler environ 18% de monoéthers **3**, après 5h de réaction. Dans ces conditions, la conversion est totale et on observe une compétition des monoéthers avec la cétone-ester **19** (49%) et le diol **10** (30%).

### II.2.1.c. En présence d'hydrogenosulfate ( $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$ , $\text{KHSO}_4$ , $\text{H}_2\text{NNH}_2\text{].HSO}_4$ )

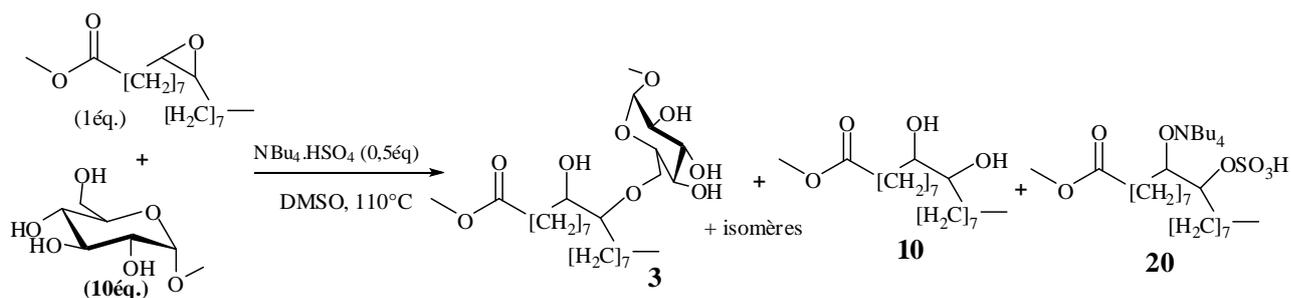
Ces acides sont décrits dans la littérature comme des activateurs d'oxirane ou d'aziridine pour des réactions d'ouverture par des nucléophiles.<sup>250</sup> Ces acides sont des composés qui ont la particularité d'avoir une excellente stabilité thermique et chimique. Les rendements en monoéthers **3** des expériences réalisées en présence des quantités catalytiques ou stœchiométriques des composés acides, sont regroupés dans le Tableau 20

Entrée	Composés acides	T(°C)/t(h)	Monoéthers (3)	Diol (9)	Conversion de l'époxyde*
1	$\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$ (0,2éq.)	110°C/40h	8%	25%	54% d'époxyde isolé (conversion non totale)
2	$\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$ (1éq.)	110°C/18h	13%	65%	Conversion totale
3	$\text{KHSO}_4$ (0,2éq.)	110°C/40h	8%	n.d.	Conversion non totale
4	$\text{KHSO}_4$ (1éq.)	110°C/5h	22%	61%	Conversion totale
5	$\text{N}_2\text{H}_4\text{.HSO}_4$ (0,1éq.)	110°C/5h	8%		Conversion totale

\* conversion calculée par différence avec l'époxyde isolé par chromatographie sur gel de silice

**Tableau 20:** récapitulatif des résultats obtenus en présence d'hydrogenosulfates

Dans le cas de  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  (entrée **3** et **4**), on aboutit à une compétition entre les monoéthers **3**, le diol d'oléate de méthyle **10** et l'hydrogenosulfate esters **20** (schéma 79)



**Schéma 79:** compétition entre les hydroxysulfate ester **20** et les monoéthers **3**

En présence de KHSO<sub>4</sub> catalytique (0,2 équ.), la conversion de l'oxirane est très lente et n'est pas complète après 40h. On isole 6% de monoéthers **3**. En quantité stoechiométrique de KHSO<sub>4</sub> (1équ.), on observe une conversion rapide de l'oléate de méthyle époxydé en 5h, toutefois les monoéthers **3** sont isolés avec un rendement faible de 20-22%. On n'améliore pas les résultats avec de l'hydrazine hydrogènesulfate (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.HSO<sub>4</sub>) avec 8% de monoéthers **3** isolés.

Cependant, on remarque que la proportion du diol de méthyloléate **10** est importante, malgré les conditions les plus anhydres possibles. Cela peut s'expliquer par l'instabilité des hydroxyalkylsulfate esters **20** formés au cours du traitement du milieu réactionnel (lavage, extraction). En présence d'eau, ces hydroxyalkyléthers esters tendent à s'hydrolyser et à former davantage le dihydroxy stéarate de méthyle (**10**).<sup>234,235</sup>

#### II.2.1.d. Caractérisation des monoéthers de méthylglucoside **3**

La spectroscopie RMN 1D et 2D a permis d'identifier les éthers **3**. La présence du motif méthylglucoside est montrée par les signaux caractéristiques du doublet à 4,72 ppm ( $J = 3,7$  Hz) correspondant au proton anomérique et au singulet à 3,38 ppm du groupe méthoxy. Les triplets à 2,27 ppm ( $J = 7,4$ Hz) et 0,83 ppm ( $J = 8,8$  Hz) correspondant respectivement au méthylène en  $\alpha$  du groupement ester et au méthyle en bout de chaîne, en plus du multiplet de 1,15 à 1,70 ppm des protons de la chaîne alkyle, montre la présence d'une chaîne grasse. La fonctionnalisation de l'époxyde est prouvée par la disparition du multiplet à 2,86 ppm des protons liés aux carbones portant l'époxyde. De plus, il n'y a pas eu de transestérification car

on observe toujours la présence du singulet à 3,64 ppm correspondant au groupement méthoxy de l'ester gras.

Bien que nous ayons observé le déblindage du carbone en C-6 du méthylglucoside dont le déplacement chimique a varié de 62,6 ppm environ pour un méthylglucoside libre à 70,3 ppm dans ce cas et qui montre probablement que le régioisomère en C-6 est majoritaire, nous n'avons pas été en mesure d'identifier tous les autres régioisomères ou de distinguer les différents sites d'attaques préférentiel sur les carbones (C-9 ou C-10) portant l'époxyde (Figure 33).

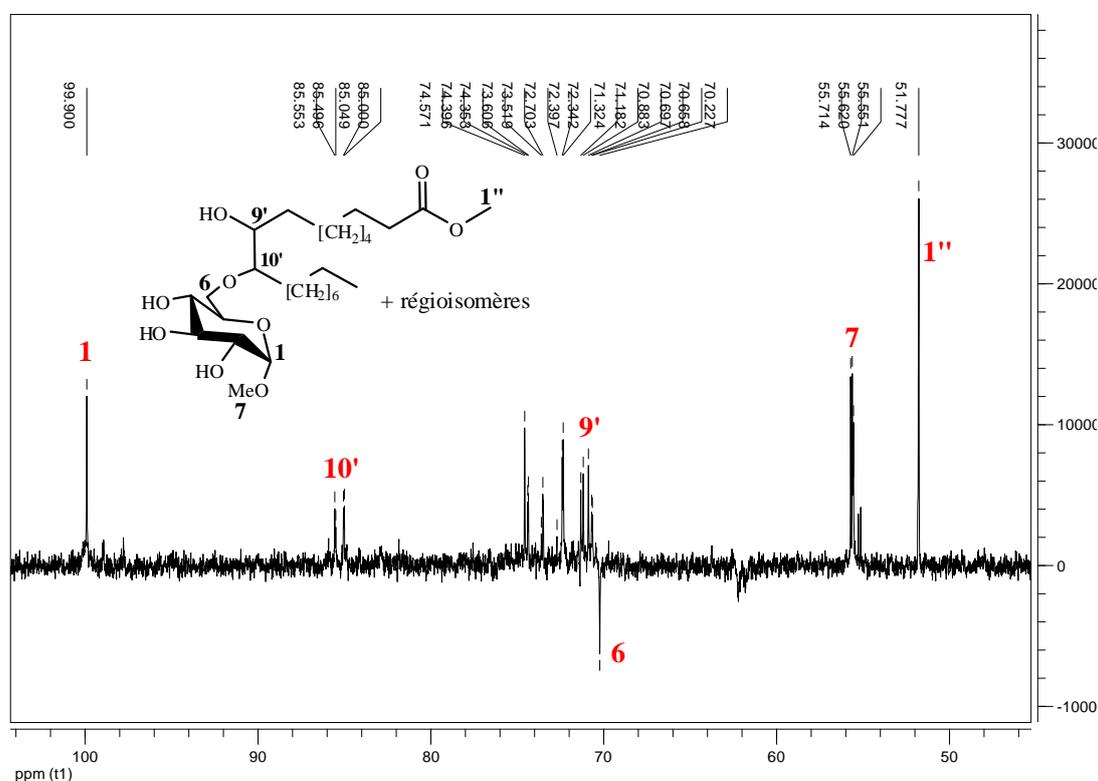


Figure 33: spectre DEPT-135 des éthers 3 dans le CD<sub>3</sub>OD

En plus du DS moyen équivalent à 1 qui est déterminé par le spectre RMN <sup>1</sup>H, la monosubstitution est confirmée par l'analyse par spectroscopie de masse qui montre un pic à 529,3 correspondant *m/z* [M+Na]<sup>+</sup> des monoéthers.

## II.2.2. Ouverture d'époxyde par des glycolipides en milieu acide

Nous avons décrit dans la section précédente la préparation des composés glycolipidiques obtenus à partir d'ouverture d'époxyde d'oléate de méthyle **1** par l' $\alpha$ -D-méthylglucoside en présence d'activateurs acides.

Dans les expériences avec le méthylglucoside, on avait été limité à l'utilisation des solvants polaires comme le DMSO qui solubilisent mieux les oligosaccharides. Dans l'objectif de rechercher de nouveaux tensioactifs à partir de la fonctionnalisation d'un groupement époxy au cœur d'une chaîne grasse par des polyols, nous avons élargi notre étude à la synthèse de surfactants bicaténaires à partir de dérivés de sucres. On a donc envisagé utiliser des solvants classiques tels que le THF ou le dichlorométhane qui peuvent être éliminés facilement par évaporation et dans lesquels sont solubles les dérivés de sucres.

Des premiers essais ont été réalisés avec un composé glycolipidique à l'exemple du  $\beta$ -D-octylglucopyranoside et l'oléate époxydé de méthylglucoside en présence d'acide de Lewis.

### II.2.2.a. Ouverture par $\beta$ -D-octylglucopyranoside

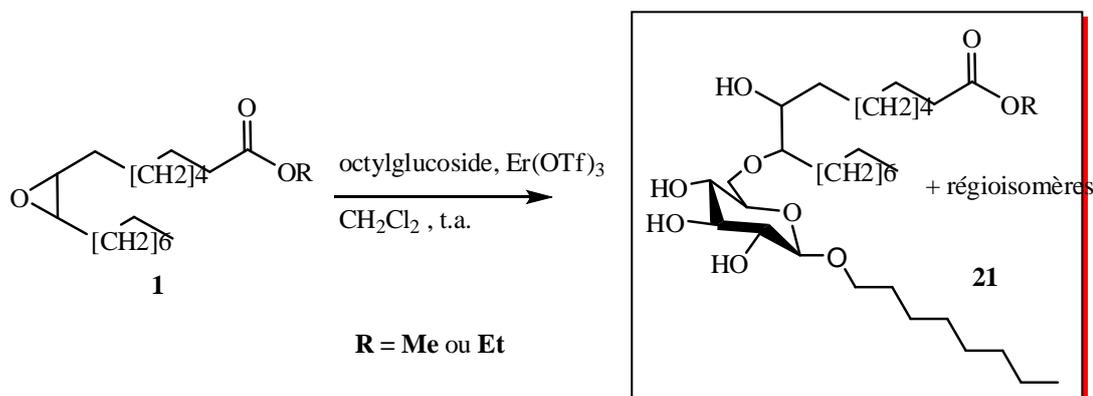
Les catalyseurs de types tris-(trifluorométhane sulfonate) de métal ou triflate de métal préférentiellement de lanthanides, de formule  $M(\text{OTf})_3$  présentent des propriétés d'acides de Lewis semblable à celles de ses homologues : les halogénures carboxylates et autres sels, mais ils ont systématiquement une activité catalytique supérieure.

Provenant principalement de la grande délocalisation de la charge négative des anions triflates, le caractère électrophile du cation métallique ( $M^{3+}$ ) permet de réaliser des réactions de couplage, d'addition nucléophile ou de cycloaddition en quantité catalytique, ces catalyseurs ont l'avantage d'être stables même s'ils sont hydratés à l'air ambiant.<sup>251,252</sup> Cela permet des réactions en solvant aqueux sans perte d'activité

Kobayashi et Manabe<sup>253,254</sup> ont montré l'intérêt d'utiliser les triflates de lanthanides comme acides de Lewis, pour des réactions de Diels-Alder, d'aldolisation de Mukaiyama ou de Mannich. Les triflates à base de métaux tels que Y(III), Sc(III), Er(III), et aussi Fe(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ou Pb(II) sont des acides de Lewis, qui en présence d'eau, accélèrent ces

réactions. Cette propriété peut permettre dans certains cas, d'utiliser des solvants organiques non anhydres.<sup>255</sup>

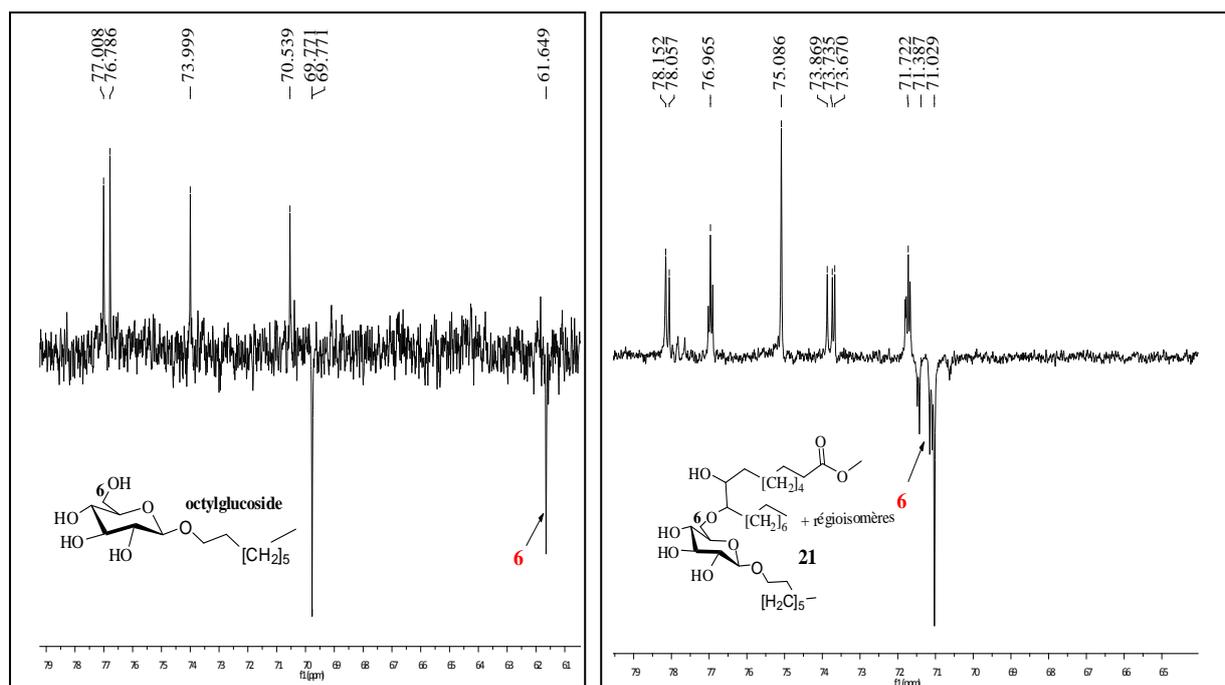
Un premier essai a été réalisé à partir d'oléate de méthyle époxydé, de 1,2 éq. d'octylglucoside dans le dichlorométhane en présence de 0,5éq. de triflate d'erbium, on isole après moins d'une heure de réaction, 46% de composés **21** (Schéma 80).



**Schéma 80** : synthèse d'hydroxyéther d'octylglucoside en présence de  $Er(OTf)_3$

La structure des éthers **21** a été identifiée par spectroscopie RMN 1D et 2D. La présence du motif glucosyle de l'octylglucoside est montrée par le signal caractéristique du doublet à 4,25 ppm ( $J = 7,8$  Hz) correspondant au proton anomérique. Le triplet élargi à 0,92 ppm ( $J = 7,04$  Hz) pour 6 protons correspondant aux groupements méthyle en bout de la chaîne octyle et de la chaîne oléique, en plus du triplet à 2,33 ppm ( $J = 7,4$  Hz) pour 2 protons correspondants au méthylène en  $\alpha$  de l'ester (sur la chaîne oléique) montre le greffage de l'octylglucoside avec l'ester gras. La disparition du multiplet à 2,86 ppm des protons liés aux carbones portant l'époxyde et la présence du singulet à 3,64 ppm correspondant au groupement méthoxy de l'ester gras montre qu'il n'y a pas eu de transestérification.

Bien que nous ayons observé le déblindage du carbone en C-6 du méthylglucoside dont le déplacement chimique a varié de 61,5 ppm environ pour l'octylglucoside à 71,6 ppm (monoéthers **21**) (le régioisomère en C-6 est majoritaire), nous n'avons pas été en mesure d'identifier tous les autres régioisomères ou de distinguer les différents sites d'attaques préférentiels de l'octylglucoside sur les carbones (C-9 ou C-10) portant l'époxyde (Figure 34).



**Figure 34:** Comparaison des spectres DEPT-135 de l'octylglucoside et des éthers **21** dans le  $CD_3OD$

La réaction d'ouverture d'époxyde par l'octylglucoside est en compétition avec la cétone-ester **19** (48%).

La monosubstitution est confirmée par l'analyse par spectroscopie de masse qui montre des pics à 605,4 et 627,4 correspondant respectivement à  $m/z[M+H]^+$  et  $m/z[M+Na]^+$  des monoéthers.

Nous avons choisi de nous concentrer sur l'optimisation de la réaction d'ouverture de l'époxyde par l'octylglucoside afin d'améliorer les rendements des monoéthers **21**. Pour la suite de l'étude, les essais ont été réalisés à partir de l'oléate d'éthyle époxydé. À la différence des monoéthers **21** (singulet à 3,64 ppm du  $O-CH_3$ ), l'analyse RMN du proton des monoéthers obtenus à partir de l'oléate époxydé d'éthyle révèle deux signaux caractéristiques de l'oléate : un quadruplet à 4,12 ppm ( $J = 6$  Hz) et un triplet à 1,28 ppm ( $J = 6$  Hz) correspondant respectivement au méthylène et au méthyle du groupement éthyloxy. De plus, l'analyse par spectroscopie de masse montre un pic à 641,4 correspondant à  $m/z[M+Na]^+$  des monoéthers.

Dans les expériences avec le méthylglucoside, on avait été limité par l'utilisation des solvants polaires comme le DMSO qui solubilisent mieux les oligosaccharides. Pour mettre au

point des conditions efficaces d'ouverture de l'époxyde gras par l'octylglucoside, on a envisagé utiliser des solvants classiques qui peuvent être éliminés facilement par évaporation solubles tels que THF ou dichlorométhane.

### II.2.2.a.1. Effet du catalyseur (nature et quantité) et de la dilution du milieu

Pour évaluer l'activité du catalyseur et la quantité nécessaire à l'ouverture d'époxyde, quelques essais ont été réalisés en comparant les résultats obtenus avec des catalyseurs tels que Er(OTf)<sub>3</sub>, Sc(OTf)<sub>3</sub> et Y(OTf)<sub>3</sub>. Ces essais ont été menés avec 1,1éq. d'octylglucoside par rapport à l'époxyde dans le THF anhydre à 0,3M à température ambiante, en présence de 20% éq.mol. d'acide de Lewis.

Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 21

Entrée	Acides de Lewis	Octylglucoside/ époxyde	T(°C)/t(h)	Solvant (conc.)	Monoéthers <b>21</b> (%)	Cétone-ester <b>19</b> (%)
<b>1</b>	Y(OTf) <sub>3</sub> (0,2eq)	1,1/1	t.a./1h	THF (0,3M)	28%	n.d.
<b>2</b>	Sc(OTf) <sub>3</sub> (0,2éq.)	1,1/1	t.a./1h	THF (0,3M)	25%	48%
<b>3</b>	Er(OTf) <sub>3</sub> (0,2eq)	1,1/1	t.a./4h	THF (0,3M)	54%	40%

**Tableau 21:** activité de l'acide de Lewis

Le suivi de la réaction par CCM nous permet d'observer une conversion plus rapide de l'époxyde avec Y(OTf)<sub>3</sub> ou Sc(OTf)<sub>3</sub> qu'en présence d' Er(OTf)<sub>3</sub> (1h vs 4h). Après séparation des composés formés par colonne de chromatographie, on isole la cétone-ester **19** dont l'identification par RMN a été confirmée par spectrométrie de masse ( $m/z[M+H]^+ = 327,3$ ), et des monoéthers **21** d'ouverture d'époxyde par l'octylglucoside. Toutefois, la rapidité de conversion de l'époxyde n'est pas favorable à la formation des monoéthers **21** (**entrée 1 et 2**). Ces derniers se forment majoritairement malgré un temps plus long en présence de triflate d'erbium (Er(OTf)<sub>3</sub>), moins actif mais plus sélectif.

La présence et la proportion importante de la cétone-ester **19** ont été attribuées à la concentration du milieu (0,3M) et/ou à la quantité d'acide de Lewis introduite. Pour vérifier

cela, on a réalisé des essais en diminuant la quantité d'acide de Lewis et en diluant le milieu réactionnel (0,1M) (Tableau 22)

Entrée	Acides de Lewis	octylglucoside /époxyde	T(°C)/t(h)	Solvant (Conc.)	Monoéthers (%)	Cétone-ester 19 (%)
<b>1</b>	Y(OTf) <sub>3</sub> (0,1eq)	1,1/1	t.a./4h	THF (0,1M)	37%	38%
<b>2</b>	Sc(OTf) <sub>3</sub> (0,1éq.)	1,1/1	t.a./4h	THF (0,1M)	n.d.	n.d.
<b>3</b>	Er(OTf) <sub>3</sub> (0,1eq x 2)	1,1/1	t.a./6h	THF (0,1M)	46%	26%

**Tableau 22:** effet de la modification de quantité de catalyseurs et de dilution

Lorsque le milieu est légèrement dilué (0,1M), on observe une diminution de la formation de la cétone-ester **19**. La comparaison des essais **entrée 3** (Tableau 21) et **entrée 3** (Tableau 22) permet de confirmer que la formation de la cétone **19** dépend de la concentration du milieu. Cependant, on remarque que la réduction de la quantité d'acide de Lewis (0,1éq.) augmente le temps de réaction de 1h à 4h pour les triflates d'yttrium et de scandium. Il a fallu rajouter 0,1éq, en plus, de triflate d'erbium pour accéder à la conversion totale de l'époxyde (**entrée 3**).

### II.2.2.a.2. Effet de la proportion de dérivés de sucre (octylglucoside)

Nous avons cherché à améliorer les rendements en monoéthers en favorisant l'ouverture de l'époxyde par le dérivé de sucre. On a choisi d'augmenter l'excès de dérivé de sucre par rapport à l'époxyde (2,5éq/1éq.) (Tableau 23)

Entrée	Acides de Lewis	octylglucoside /époxyde	T(°C)/t(h)	Solvant (Conc.)	Monoéthers 21(%)	Cétone-ester 19 (%)
<b>1</b>	Er(OTf) <sub>3</sub> (0,2éq.)	2,5/1	t.a./4h	THF (0,1M)	68%	n.d.
<b>2</b>	Er(OTf) <sub>3</sub> (0,2éq.)	2,5/1	t.a./4h	THF (0,05M)	64%	n.d.

**Tableau 23:** effets de la proportion de l'octylglucoside sur le rendement en monoéthers

Ces résultats permettent de remarquer que l'excès de dérivé de sucre à 2,5éq. est plus efficace qu'avec 1,1éq (**entrée 1** du Tableau 22). En effet, en accord avec les travaux de Erhan et *coll.*<sup>205,206</sup> sur l'ouverture d'époxyde par des alcools classiques, la proportion du nucléophile doit être importante pour favoriser la réaction d'ouverture d'époxyde.

En outre, l'expérience **entrée 2** avec un milieu plus dilué (0,05M) a montré que le rendement des monoéthers **21** était quasiment similaire à celui obtenu à l'essai **entrée 1** avec le temps de réaction inchangé. Ce résultat montre qu'au-delà de 0,1M, la dilution du milieu n'a plus d'impact sur la réaction.

### II.2.2.a.3. Effet de la nature du solvant

Des essais ont été réalisés en utilisant divers solvants organiques ou un mélange solvant organique/eau (Tableau 24).

Entrée	Acides de Lewis	T(°C)/t(h)	Solvant (Conc.)	Monoéthers <b>21</b> (%)	Cétone-ester <b>19</b> (%)
<b>1</b>	Er(OTf) <sub>3</sub> (0,2eq)	40°C- 60°C/3J	acétonitrile (0,05M)	Traces de monoéthers (CCM)	
<b>2</b>	Er(OTf) <sub>3</sub> (0,1éq.)	t.a./3J	Eau/THF : 2/8 (0,1M)	Avec 0,1eq de CTAB, <b>aucune réaction</b>	
<b>3</b>	Er(OTf) <sub>3</sub> (0,5eq)	t.a./6h	dichlorométhane (0,1M)	26%	32%

**Tableau 24:** influence de la nature du solvant sur la réaction

L'utilisation de mélange de solvants Eau/THF a montré qu'on n'obtenait aucune réaction entre l'époxyde et l'octylglucoside. On attribue ce manque de réactivité à l'insolubilité de l'oléate d'éthyle dans l'eau et à l'hétérogénéité du milieu. L'ajout d'un émulsifiant (CTAB) n'améliore pas l'homogénéité du milieu. La formation du produit d'hydrolyse (diol oléate d'éthyle **10**) n'est cependant pas observée.

Dans l'acétonitrile, on a remarqué que l'octylglucoside était soluble après un léger chauffage du milieu (~40°C) (à température ambiante, l'octylglucoside est peu soluble dans ce solvant). L'expérience a été réalisée à 40°C ou encore à 60°C. Malgré un temps de réaction long de 3 jours et une bonne homogénéité du milieu à ces températures, on n'a observé que des traces de monoéthers par CCM.

Dans le dichlorométhane, le suivi par CCM a montré qu'en présence de 0,1éq. d'acide de Lewis, la réaction était très lente à température ambiante (incomplète au bout de 18h). La conversion de l'époxyde était totale après 1h lorsqu'on y rajoute environ 0,4éq. de triflate d'erbium. Toutefois, malgré la formation des monoéthers **21**, la cétone-ester **19** est majoritaire. On peut attribuer ce phénomène à l'homogénéité partielle du milieu qui est différente de la réaction dans le THF. En effet, à vue d'œil, on observe une meilleure homogénéité du mélange de réactifs dans le THF (**entrée 1** dans Tableau 23) que dans le dichlorométhane.

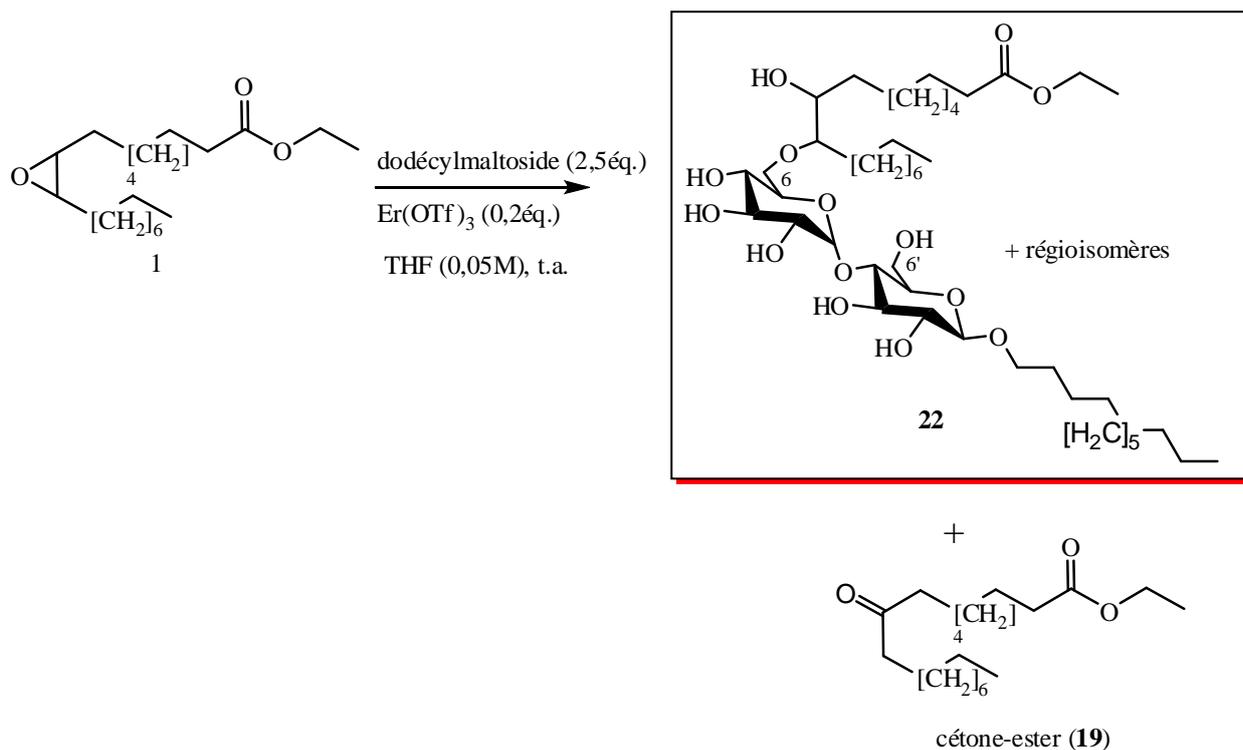
La faible solubilité des réactifs dans le solvant pourrait favoriser le réarrangement de la cétone-ester **19** au détriment de l'ouverture de l'époxyde par l'octylglucoside.

### **II.2.2.b. Ouverture d'époxyde gras par d'autres dérivés glycolipidiques**

Des tests d'ouverture de l'époxyde d'oléate d'éthyle par d'autres substrats dérivés de composés glycolipidiques ont été réalisés. On a choisi d'utiliser un excès (2,5éq.) de dérivé glycolipidiques en présence de 0,2éq de triflate d'erbium dans le THF (0,05M). La température du milieu dépendait de la solubilité des réactifs dans le solvant, en effet, dans certains cas, le chauffage à reflux s'avérait nécessaire pour homogénéiser le milieu.

#### **II.2.2.b.1. Ouverture par le $\beta$ -D-dodécylmaltoside**

Les conditions mises au point avec l'octylglucoside ont été reproduites avec le  $\beta$ -D-dodécylmaltoside. On observe par CCM, que la conversion de l'oléate d'éthyle époxydé est complète après 6 h à température ambiante. Le brut est chromatographié sur colonne sur gel de silice pour isoler les produits formés. On obtient les éthers **22** et la cétone-ester **19** (Schéma 81).

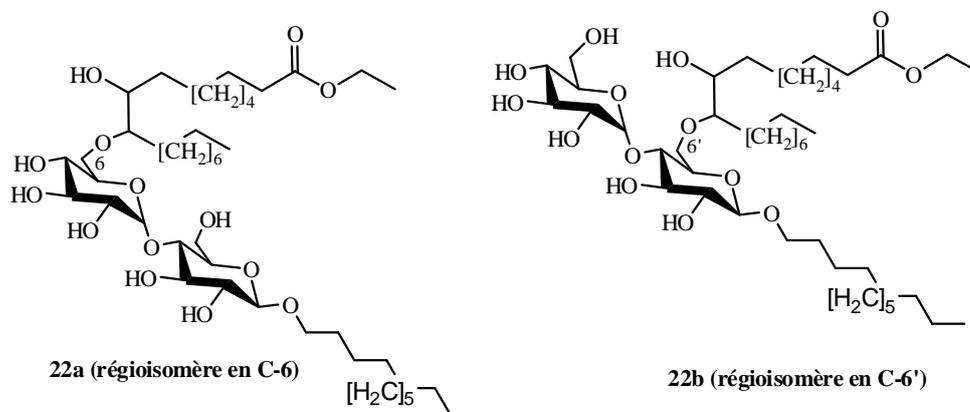


**Schéma 81:** synthèse d'hydroxy éther de dodécylmaltoside **22**

La structure des éthers **22** a été identifiée par la spectroscopie RMN 1D et 2D. La présence du motif maltoside est montrée par les signaux caractéristiques à 5,14 ppm et 4,26 ppm correspondant aux protons anomériques. Le triplet élargi à 0,92 ppm ( $J = 6$  Hz) pour 6 protons correspondants aux méthyles en bout de la chaîne dodécyle et la chaîne oléique, en plus du triplet à 2,33 ppm ( $J = 7,4$  Hz) pour 2 protons correspondants au méthylène en  $\alpha$  de l'ester (sur la chaîne oléique) montre le greffage du dodécylmaltoside avec l'ester gras. La disparition du multiplet à 2,86 ppm des protons liés aux carbones portant l'époxide et la présence du quadruplet à 4,14 ppm correspondant au groupement au méthylène du groupement éthoxy de l'ester gras montre qu'il n'y a pas eu de transestérification, mais plutôt une réaction d'ouverture d'époxide par le dodécylmaltoside. La monosubstitution de ces composés est prouvée par le calcul du DS moyen qui montre la présence d'une tête maltose pour deux chaînes alkyles dont une chaîne ester (oléate d'éthyle) et la chaîne dodécyle.

On observe par les analyses RMN de carbone 13, le déblindage d'un des deux carbones du motif maltose (C-6 ou C-6') dont le déplacement chimique a varié de 63,3 ppm pour C-6 (ou 63,5 ppm pour C-6') (dodécylmaltoside)<sup>256</sup> à 70,9 ppm (monoéthers **22**). Nous n'avons pas été en mesure d'identifier lequel a été substitué parmi les atomes de carbones en

C-6 et C-6', ni tous les autres régioisomères ou de distinguer les différents sites d'attaques préférentiels du dodécylmaltoside sur les carbones (C-9 ou C-10) portant l'époxyde. Toutefois, nous pouvons suggérer que le monoéther majoritaire est soit **22a** ou **22b** (Figure 35)



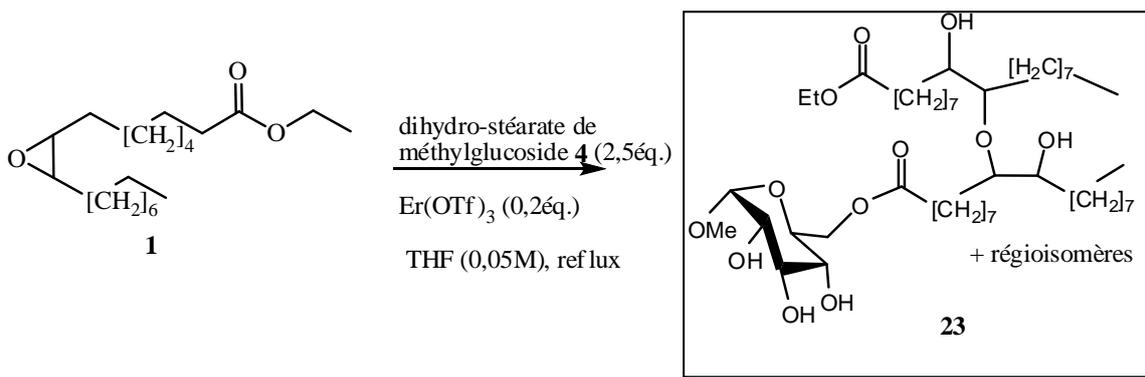
*Figure 35: régioisomères majoritaires possibles*

Ces éthers **22** sont obtenus avec un rendement de 61%. Ils sont en compétition avec la cétone-ester **19** avec 32% de rendement.

#### II.2.2.b.2. Ouverture par le monoester dihydroxy-stéarate de méthylglucoside **4**

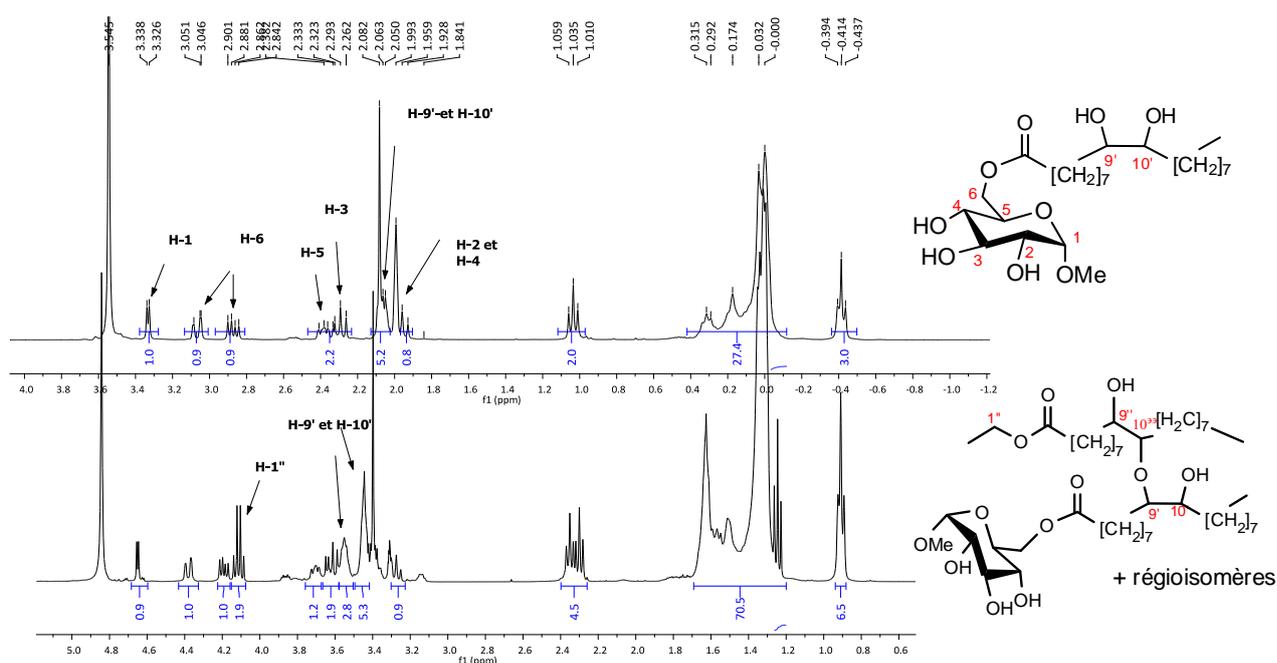
Nous avons réalisé l'ouverture de l'époxyde par le dihydroxystéarate de méthylglucoside **4** en présence de triflate d'erbium. Le monoester **4** a été préparé à partir de la transestérification de l'oléate de méthyle époxydé par le méthylglucoside suivie d'une hydrolyse de l'eau en présence d'acide phosphorique (Cf § I.1.2).

À cause de la solubilité réduite du substrat dans le THF, le milieu a été porté à reflux afin d'homogénéiser le mélange. On observe par CCM, que la conversion de l'oléate d'éthyle époxydé est complète après 4 h. Le brut est chromatographié sur colonne sur gel de silice pour isoler les produits formés. On obtient les éthers **23** avec 82% de rendement et la cétone-ester **19** (Schéma 82).



**Schéma 82: synthèse des éthers 23**

Nous avons étudié la régiosélectivité de cette réaction. Il a été intéressant de noter que, d'après la RMN du proton des monoéthers isolés, on n'observe aucune modification des déplacements chimiques des protons de la tête du motif méthylglucoside des monoesters **23** (Figure 36).



**Figure 36: Spectres RMN  $^1\text{H}$  du diol stearate de méthylglucoside et des monoéthers**

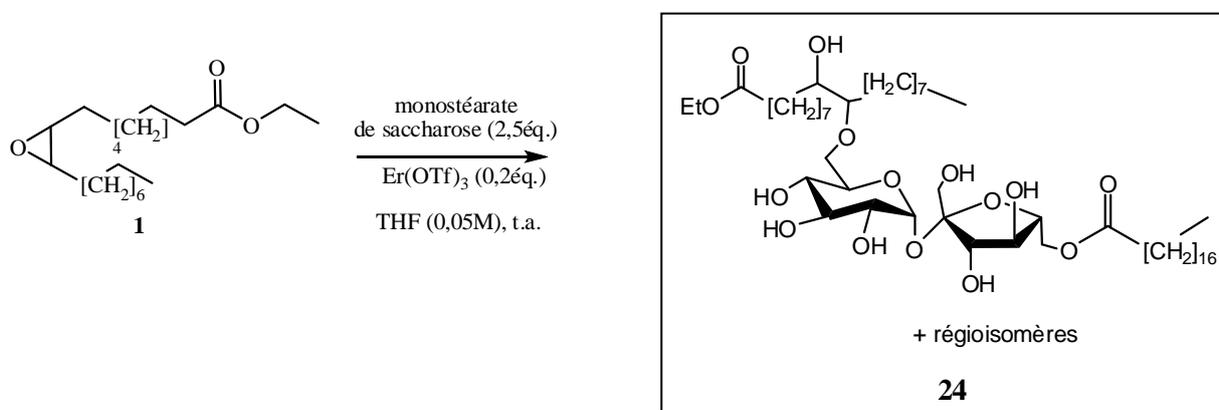
La présence des signaux caractéristiques à 4,19 ppm correspondant au quadruplet du méthylène de l'éthyle ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ) et la disparition du singulet à 2,94 ppm des protons aux pieds de l'époxyde ou encore des intégrations de 4H à 2,36 ppm ou 6H à 0,94 ppm

(respectivement, des  $CH_2$  en  $\alpha$  de l'ester et des  $CH_3$  en fin de chaîne), montrent le greffage de la chaîne grasse ester éthylique sur l'ester de méthylglucoside par une ouverture d'époxyde.

Les éthers **23** sont obtenus avec un rendement de 82%. Ces résultats nous amène à supposer que la présence des groupements hydroxyles nucléophiles sur la chaîne hydrophobe et l'affinité qui existe entre les parties lipophiles des réactifs permettent d'accélérer la conversion de l'époxyde en éthers **23** au détriment du réarrangement en cétone-ester **19**. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons envisagé de réaliser les essais avec des monostéarates de saccharose. Ils sont constitués d'une chaîne hydrophobe qui est dépourvu de groupements nucléophiles.

### II.2.2.b.3. Ouverture par les monostéarate de saccharose (SP70-C®-Sisterna)

L'essai avec les monostéarate de saccharose (SP70-C® de Sisterna) a été réalisé à température ambiante à cause de la bonne solubilité du substrats contrairement à l'essai avec l'ester **4**. La conversion complète de l'époxyde est obtenue après 6 h. La chromatographie sur colonne sur gel de silice du brut pour isoler les produits formés, permet d'obtenir les éthers **24** (Schéma 83).



*Schéma 83: synthèse des éthers 24*

La présence d'un signal à 5,10 ppm caractéristique du proton anomérique du saccharose ou la présence des intégrations de 4H à 2,36 ppm, de 6H à 0,94 ppm (respectivement, des  $CH_2$  en  $\alpha$  de l'ester et des  $CH_3$  en fin de chaîne) et la disparition du singulet à 2,94 ppm des protons liés aux atomes de carbones de l'époxyde, permettent de

montrer le greffage de l'ester de saccharose sur l'oléate d'éthyle par une ouverture d'époxyde. De plus, la présence du quadruplet à 4,20 ppm correspondant au méthylène du groupement éthoxy ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ) confirme qu'il n'y a pas eu de transestérification. La confirmation de la formation des éthers est obtenue par l'analyse par spectroscopie de masse qui montre un pic à 957,6 correspondant à  $m/z[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

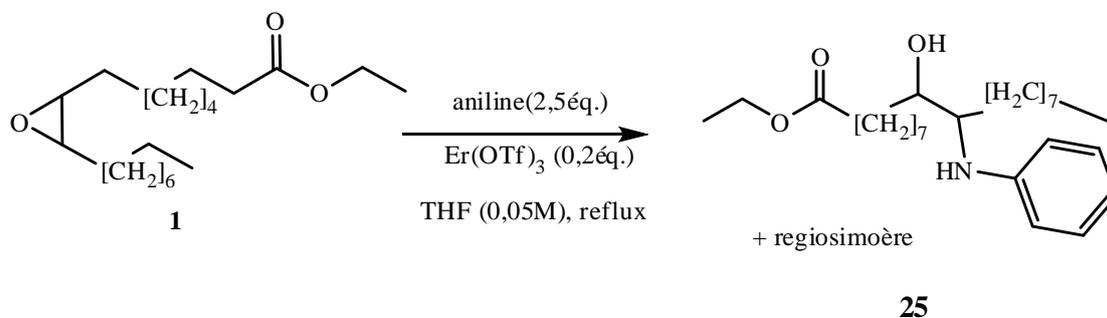
Cette analyse nous a amené à évaluer le rendement des monoéthers **24** isolés. Il est de 68% contre 13% pour la cétone-ester **19**.

La répartition régioisomérique de ce mélange d'éthers n'a pu être établie. Cela est dû à la complexité du spectre RMN qui est en amont causé par un mélange de monoesters non identifiés au préalable et à la pureté du substrat (SP70-C®) (70% de monostéarate de saccharose).

#### II.2.2.b.4. Ouverture par l'aniline

L'ouverture de l'époxyde d'oléate de méthyle par l'aniline avait été étudiée par Erhan et coll.<sup>200</sup> La réaction était réalisée en présence d'un liquide ionique (tetrafluoroborate de methylimidazolium) en quantité catalytique (4,8% éq.mass.) à 65-105°C. Les analyses par RMN des produits qu'ils avaient obtenus montraient que cette réaction était chimiosélective dans ces conditions, en d'autres termes, il se formait exclusivement l'ouverture d'époxyde par l'aniline et pas de transamidation (cf § IV.3.1.b, partie bibliographique).

Dans notre cas, on obtient des amino-alcools **25**, dans les conditions mises en place avec l'octylglucoside (Schéma 84)

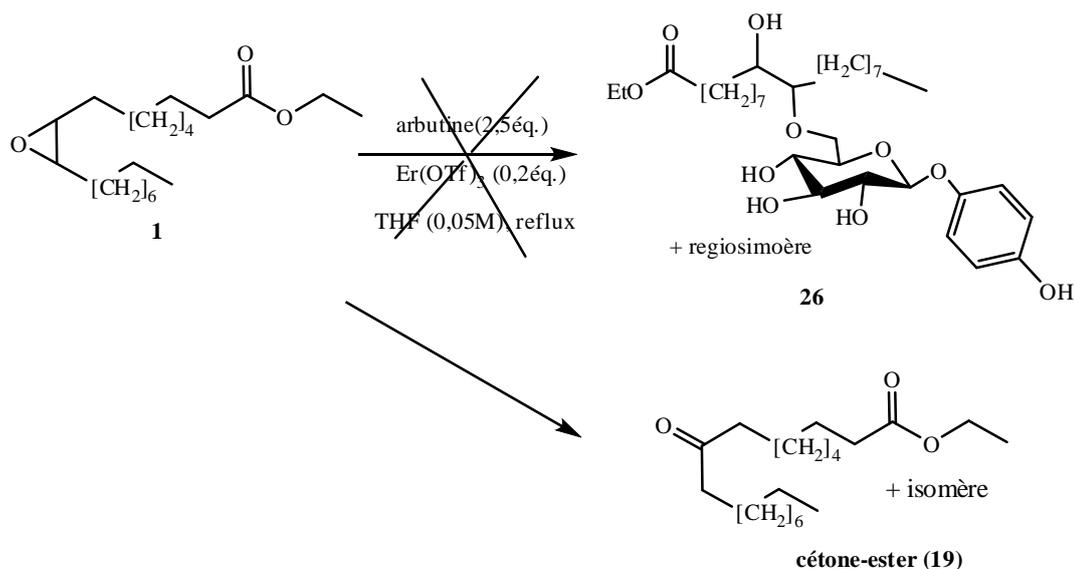


*Schéma 84: synthèse d'hydroxy-aniline*

Comme aux cours des travaux de Erhan et *coll.*<sup>200</sup>, une sélectivité favorable à l'ouverture d'époxyde par l'aniline a été observée. La présence d'un quadruplet à 4,12 ppm ( $J = 7,1$  ppm) correspondant à 2 protons et la disparition du singulet à 2,97 ppm des protons de l'époxyde permettent de confirmer l'absence de produits de la transamidation. Cependant, la réaction est très lente à température ambiante, mais totale à reflux (60-65°C) en 4h. On isole 64% d'amino-alcools **25**.

### II.2.2.b.5. Essai d'ouverture par l'arbutine

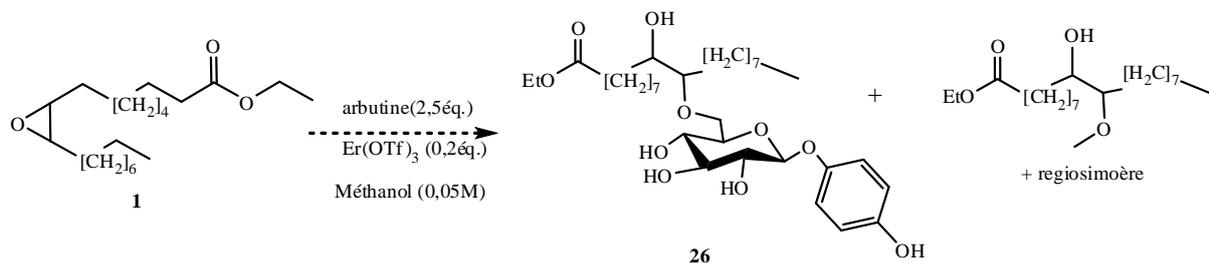
L'Arbutine est extrait de la busserole, c'est un  $\beta$ -glucoside d'hydroquinone utilisé en cosmétique comme dépigmentant par son action inhibitrice de la tyrosinase et en phytothérapie urinaire pour ses propriétés diurétiques et antibactériennes.<sup>257</sup> La réaction de l'arbutine avec l'époxyde **1** dans les conditions mises en place avec l'octylglucoside a donné essentiellement la cétone-ester **19** (Schéma 85).



*Schéma 85: la formation de la cétone-ester **19** est favorable*

Cela s'explique par le fait que l'arbutine n'est pas soluble dans le THF à température ambiante ou à reflux. On a essayé de le solubiliser dans d'autres solvants tels que le dichlorométhane, l'acétonitrile, l'éthoxy éther, le méthanol. De tous les solvants testés, on s'est rendu compte qu'il n'est soluble que dans du méthanol. L'inconvénient d'utiliser ce

solvant est qu'il va permettre la formation de composés secondaires compétitifs d'ouverture d'époxyde par le groupement méthoxy par solvolysse (Schéma 86).

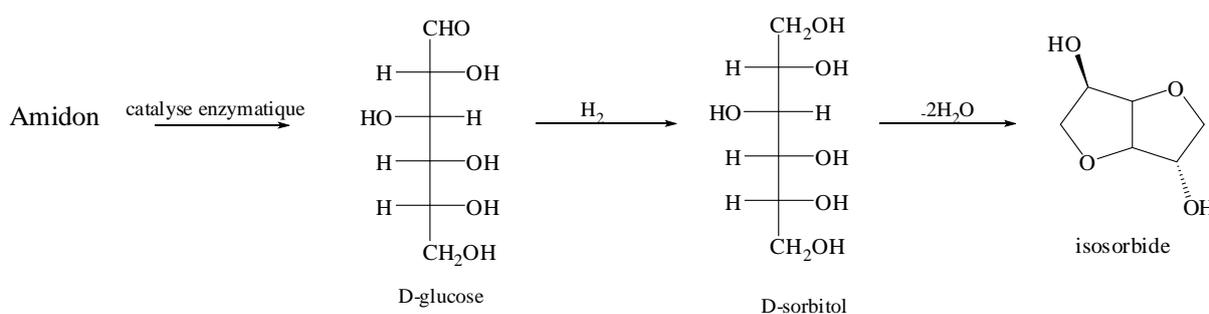


**Schéma 86:** compétition possible entre l'ouverture par l'arbutine et par le méthanol

## II.2.3. Synthèse de nouveaux dérivés d'isosorbide par ouverture d'époxyde gras disubstitué

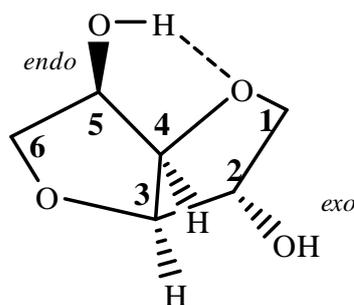
### II.2.3.a. Introduction

Des groupes de recherche s'intéressent à la fonctionnalisation de l'isosorbide pour accéder à de nouvelles molécules issues de la biomasse et dont les applications ciblées sont diverses (émulsification, biopolymères, ...). En effet, l'isosorbide (1,4-3,6-dianhydro-D-glucitol) est obtenu à partir d'une double déshydratation du sorbitol (Schéma 87).<sup>258</sup>



**Schéma 87:** synthèse de l'isosorbide

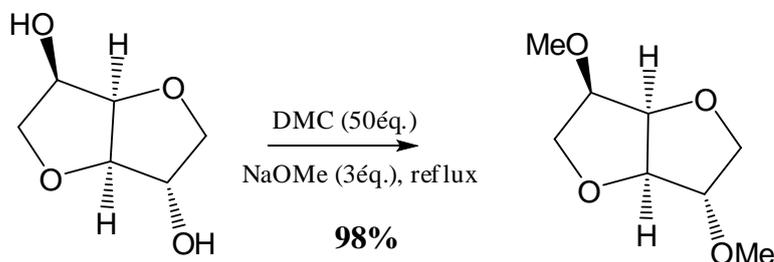
Cette molécule bicyclique présente deux groupements hydroxyles ayant une orientation *endo* et *exo*. L'hydroxyle en *endo* est plus nucléophile que celui en *exo* à cause d'une liaison hydrogène intramoléculaire (Figure 37).<sup>259</sup> Quéguiner et coll<sup>260</sup> avaient décrit la possibilité de contrôler la régiosélectivité de la monoéthérisation en présence de bases.



**Figure 37:** structure du 1,4-3,6-dianhydro-D-glucitol (isosorbide)

L'intérêt de la production de l'isosorbide provient des applications industrielles qu'il génère, notamment pour la préparation de nitrates d'isosorbide utilisé pour les maladies cardio-vasculaires, pour la préparation de dérivés isosorbide d'alkyles utilisés comme solvant dans les domaines pharmaceutiques et cosmétiques et pour la préparation de polymères.

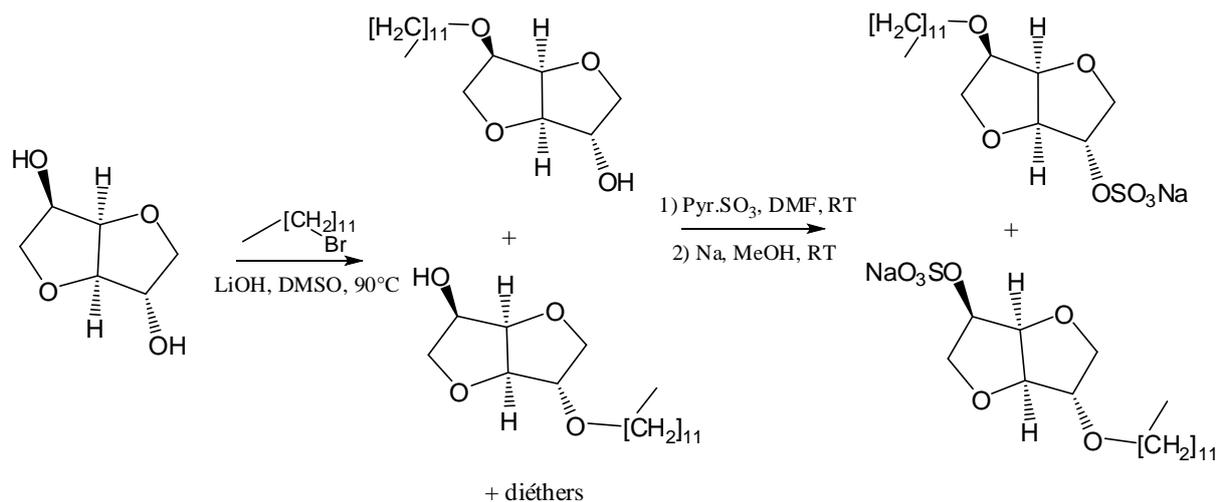
Le diméthylisosorbide (DMI) est l'un des exemples de valorisation de l'isosorbide. Il est obtenu par méthylation de l'isosorbide avec le diméthylcarbonate en présence d'une base à 90°C.<sup>261</sup> C'est un solvant qui est actuellement utilisé en formulation cosmétique (Schéma 88)



où DMC = diméthyl carbonate

**Schéma 88 :** synthèse du diméthylisosorbide (DMI)

Aubry et coll.<sup>262</sup> ont valorisé l'isosorbide en tant que tête polaire en synthétisant de nouveaux tensioactifs par alkylation de l'isosorbide par différents halogénures d'alkyle en présence de base dans du DMSO. Récemment, pour améliorer les propriétés de surface (pouvoir moussant, cmc, point Kraft,...), une sulfatation des monoalkyles isolés par le complexe Pyr.SO<sub>3</sub> a été réalisée dans du DMF.<sup>263</sup> (Schéma 89)



**Schéma 89** : synthèse de composé alkylisosorbide sulfaté

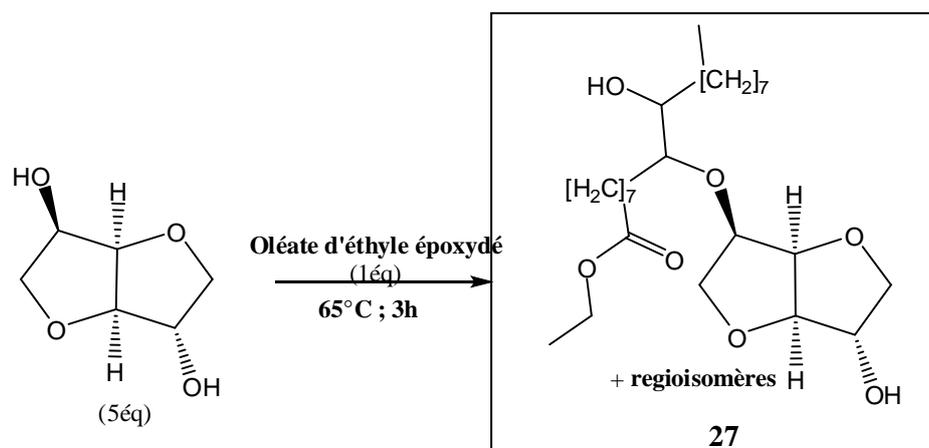
Nous avons choisi de préparer de nouveaux éthers d'isosorbide par ouverture d'époxyde gras disubstitué comme l'oléate d'éthyle époxydé en présence d'un catalyseur acide. Cette molécule jusqu'aujourd'hui non décrite dans la littérature, pourrait être un monomère potentiel pour de nouveaux polymères issus de la biomasse (isosorbide + ester gras).

### II.2.3.b. Synthèse d'hydroxyalkyléther d'isosorbide

Dans un premier temps, sur la base des conditions mises au point avec l'octylglucoside, la réaction entre l'isosorbide (2,5éq.), l'oléate d'éthyle époxydé en présence d'acide de Lewis ( $\text{Er}(\text{OTf})_3$ ) (0,2éq.) dans le THF à température ambiante est réalisée. Après 20h, on a constaté qu'il n'y avait aucune consommation de l'époxyde. À reflux dans le THF, on n'isole que de la cétone-ester (**19**) (70%). On a attribué ces résultats à la faible réactivité des alcools secondaires ou encore à un phénomène de surface inhibant l'approche de l'isosorbide (tête polaire) et l'époxyde (chaîne grasse).

Nous avons été amenés à chercher des conditions plus appropriées pour aboutir à la fonctionnalisation des hydroxyles de l'isosorbide par transestérification ou par ouverture d'époxyde de l'oléate époxydé d'éthyle. Par la suite, une expérience avec un excès d'isosorbide (5 éq.) et l'époxyde gras **1** en présence de triflate d'erbium (0,2 éq.) a été réalisée à 65°C, sans ajout de solvant (Schéma 90). Cette température a été choisie, car elle est légèrement supérieure à la température de fusion de l'isosorbide ( $T_f \sim 62,5^\circ\text{C}$ ) et permet d'avoir une réaction où l'isosorbide joue le rôle de solvant et de réactif. Ces conditions ont permis d'isoler après chromatographie sur colonne sur gel de silice, des éthers **27**

(caractérisation structurale à § II.2.3.c) avec un rendement de 44%. L'autre produit formé est la cétone-ester **19** (43%)



*Schéma 90: synthèse d'hydroxyalkyléther d'isosorbide*

Plusieurs conditions ont été testées en variant la proportion d'acide de Lewis rajouté dans le milieu afin d'améliorer les rendements des monoéthers **27**. Après conversion totale de l'époxyde, s'il y a lieu, les produits ont aussitôt été purifiés par chromatographie sur gel de silice pour isoler les nouveaux produits formés et permettre d'établir un bilan de rendements (Tableau 25).

Entrée	Er(OTf) <sub>3</sub>	Temps	Monoéthers	Cétone-ester
<b>1</b>	0eq	20h	0%	0%
<b>2</b>	0,05eq.	23h	36%	46%
<b>3</b>	0,1eq.	2h	41%	55%
<b>4</b>	0,2eq.	2-3h	44%	43%

*Tableau 25: résultats de réaction entre l'isosorbide et un époxyde gras à 65°C*

L'utilisation d'un catalyseur s'avère nécessaire pour favoriser la réaction (**entrée 1**). En dépit des proportions variées de triflate d'erbium testées (**entrée 2, 3 et 4**), on ne parvient pas à contrôler la formation de la cétone-ester **19**. À cause de cette difficulté, à laquelle on n'a pas encore trouvé d'alternative, une optimisation de la synthèse des éthers **27** n'a pas été poursuivie.

### II.2.3.c. Caractérisation structurales des éthers 27

L'analyse des spectres RMN du proton ne montre aucune trace de transestérification. On observe exclusivement l'ouverture d'époxyde de l'oléate d'éthyle par l'isorbide. En effet, Après séparation de nouveaux produits formés par chromatographie sur colonne, leur analyse RMN  $^1\text{H}$  révèle la présence du quadruplet correspondant au  $-\text{CH}_2-$  de l'éthoxy (ester) à 4,13 ppm et du  $\text{CH}_3$  de ce groupement à 1,26 ppm.

Malgré la complexité de l'étude de la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  due au mélange de plusieurs régioisomères possibles, on est parvenu à identifier quelques protons caractéristiques de la partie isorbide (H-3 et H-4) et de la chaîne grasse (Figure 38).

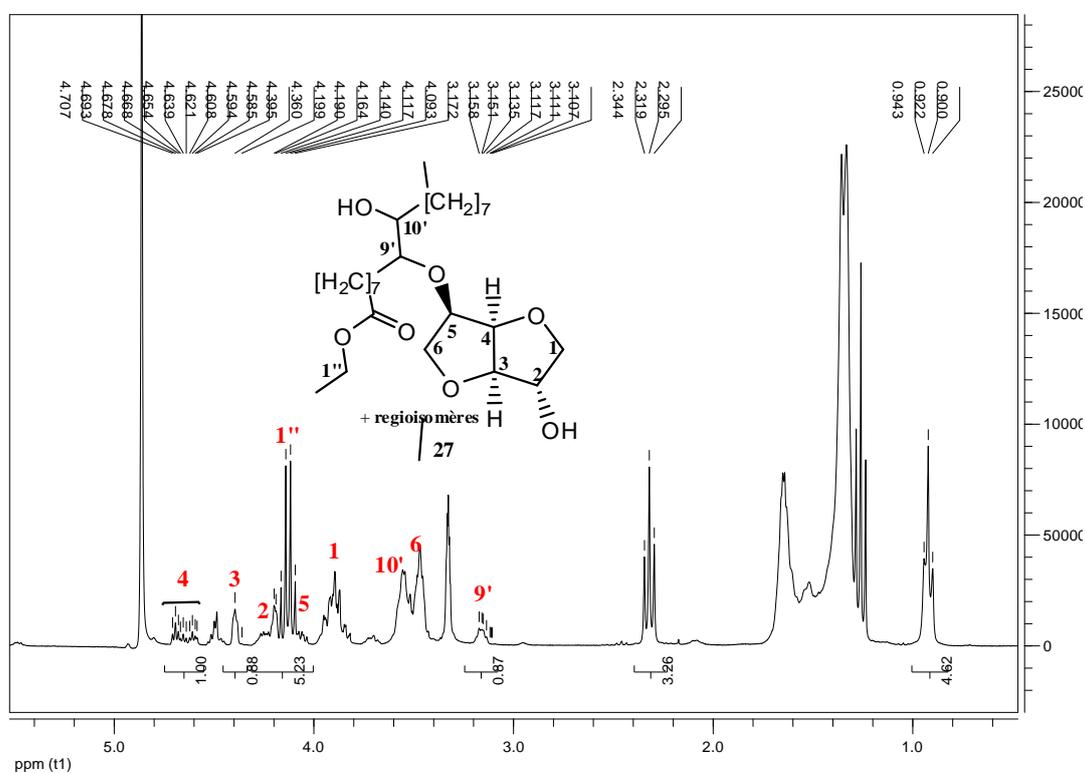
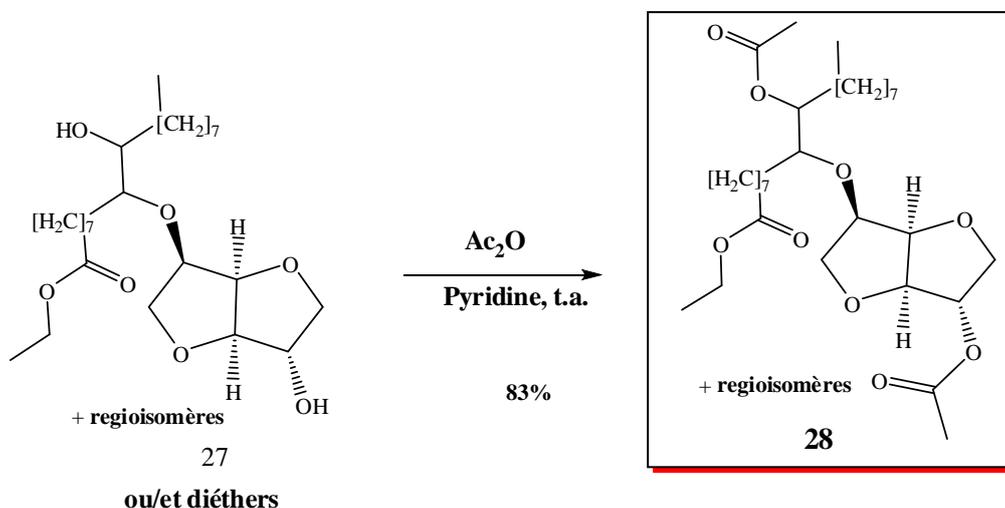


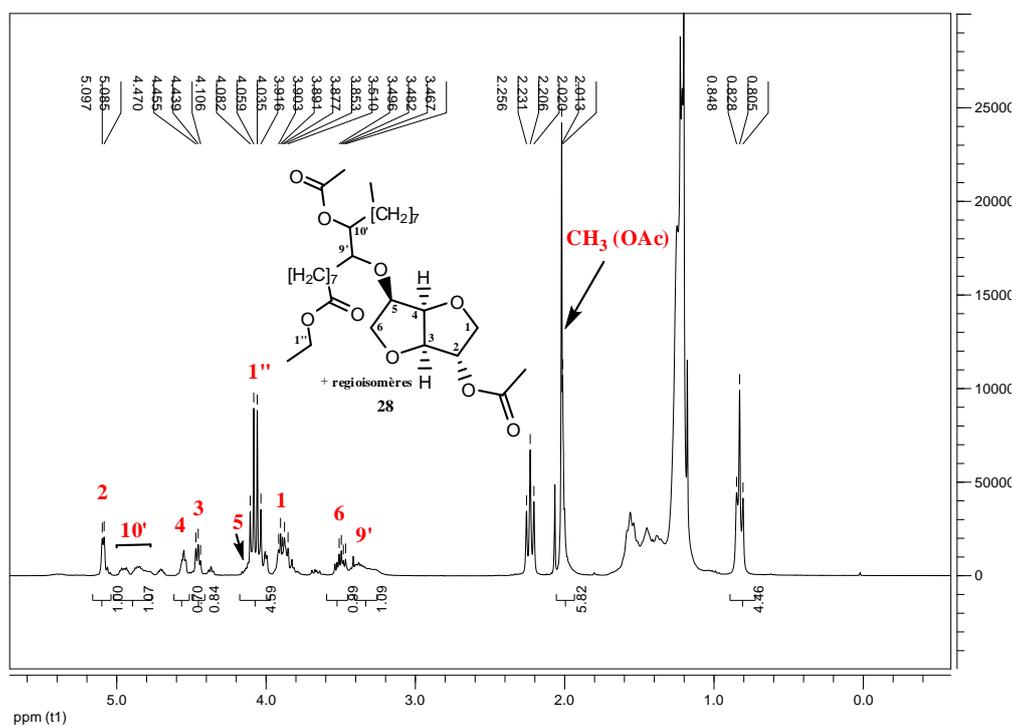
Figure 38: spectre RMN du  $^1\text{H}$  des éthers d'isorbide 27

Cependant, les mesures d'intégrations des protons de la chaîne grasse par rapport à ceux de l'isorbide laissent penser qu'on a un DS moyen de 2. Ce qui correspondrait à une diétherification obtenue par fonctionnalisation simultanée des deux groupements hydroxyles. L'ambiguïté provient après analyse de la spectrométrie de masse (des pics à  $m/z[\text{M}+\text{Na}]^+ = 495,3274$  et  $m/z[\text{M}+\text{H}]^+ = 473,3465$ ), qui montre qu'on aurait obtenu exclusivement des produits de monoétherification.

Pour confirmer la monoéthérisation, on a effectué une acétylation du mélange des éthers. L'acétylation a été réalisée par un traitement à la pyridine et l'anhydride acétique à température ambiante pendant 20h (Schéma 91).<sup>264</sup>



D'après le spectre RMN des nouveaux produits formés et isolés, plusieurs composés sont présents, cependant, les signaux caractéristiques du produit majoritaire permettent de définir la structure de molécule majoritaire (Figure 39).



Le signal correspondant à H-2 à 5,25ppm corrèle avec H-3 (4,4ppm) et H-1 (3,7-4,01ppm) de l'isosorbide. Ce signal est déplacé d'environ 1,1ppm, ce qui confirme qu'il est lié au carbone porteur de l'acetate. Un multiplet à 4,56-5,03ppm du proton correspondant au déblindage de H-10 (ou H-9) de la chaîne grasse permet de montrer l'acétylation du groupement hydroxyle lié au carbone C-10 (ou C-9). De plus, La corrélation avec les CH<sub>2</sub> des groupements alkyles de la chaîne grasse, d'après la RMN COSY (Figure 40) et la RMN HSQC-DEPT, ont permis de confirmer la nature de ce proton (H-10). Par conséquent, l'ouverture d'époxyde a eu lieu à partir d'un seul groupement hydroxyle et préférentiellement celui en *endo* (C-5) de l'isosorbide. Cependant, les analyses RMN réalisées ne nous permettent pas de définir sans ambiguïté le site d'attaque (C-9 ou C-10) de l'hydroxyle de l'isosorbide.

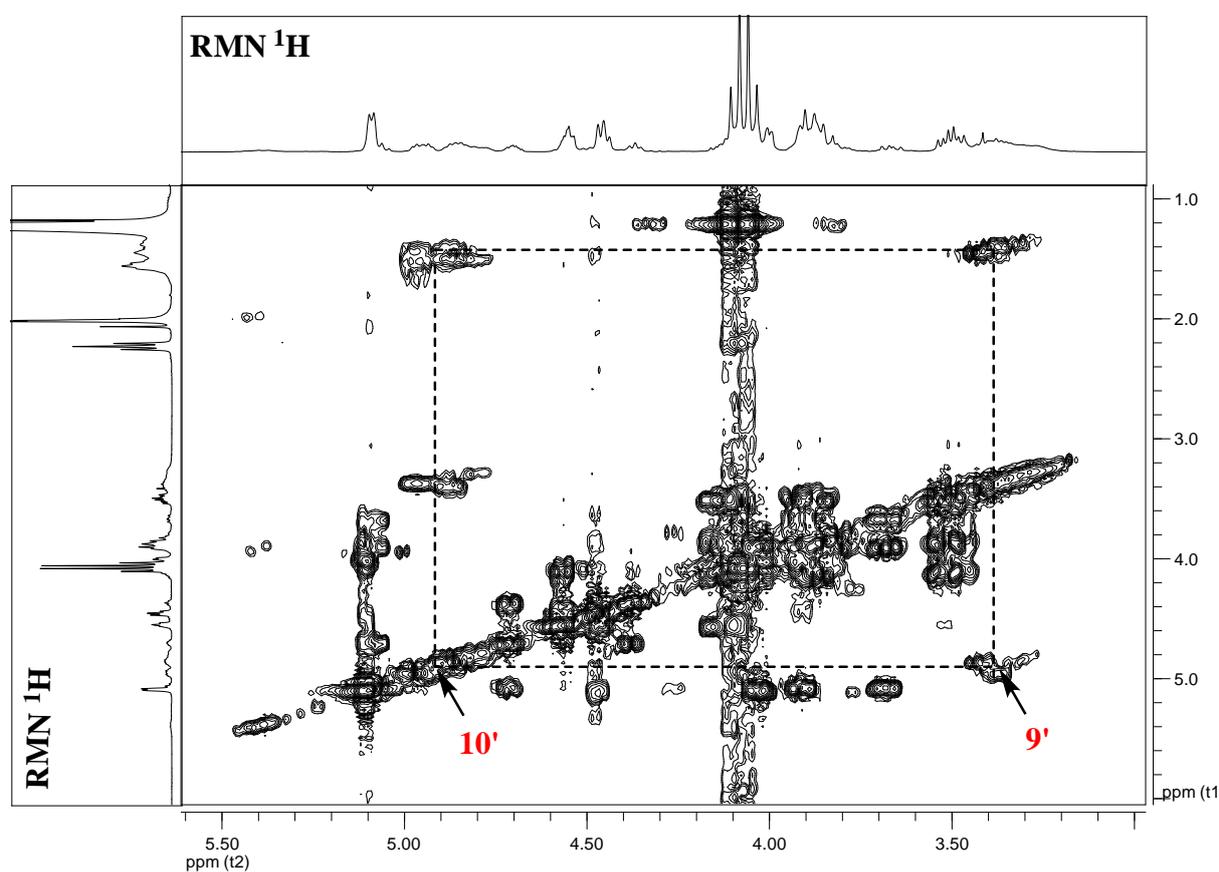


Figure 40: spectre COSY de l'hydroxyalkyléther acétylé 28

#### II.2.4. Conclusion

L'étude de la réactivité d'un époxyde central vis-à-vis d'un polyol issu de la biomasse en milieu acide a été réalisée. On a remarqué qu'avec l'utilisation de différents activateurs acides comme HBF<sub>4</sub>, *p*-TsOH ou BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O, on n'obtient pas d'hydroxy éther de sucre. On peut tout de même noter qu'en présence d'acide hydrogénosulfate, les monoéthers de méthylglucoside sont obtenus avec de faibles rendements ( $\leq 22\%$ ). L'utilisation des solvants comme le DMSO ou le DMF pour ce type de réaction, car ils solubilisent bien les sucres, est probablement le paramètre limitant et favorise la formation des composés secondaires comme les hydroxysulfates ester **20** qui s'hydrolysent rapidement au cours du traitement du milieu réactionnel (lavage/extraction) pour former du dihydroxystéarate **10**.

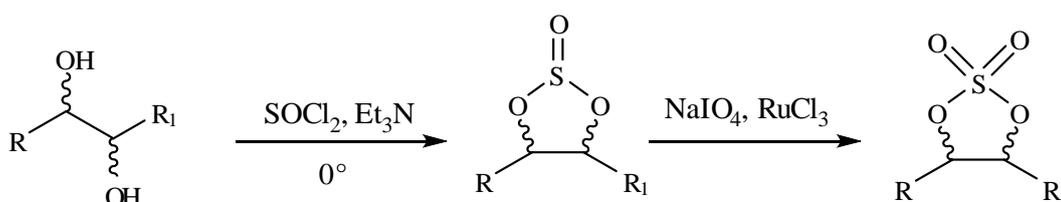
Par la suite, nous avons rapporté la synthèse de nouveaux composés hydroxyéthers obtenus par ouverture d'un époxyde central par un dérivé dérivé de glycolipides en présence de triflates de lanthanides. Contrairement aux sucres non protégés, cette réaction a pu être effectuée dans des solvants organiques moins polaires comme le THF. Après une optimisation de cette étape réalisée avec l'octylglucoside, d'autres substrats ont été testés notamment un analogue de polyglycoside d'alkyle (APG) comme le dodécyle maltoside, un ester de méthylglucoside (composé **4**), un sucroester (SP70-C®) ou encore une amine aromatique (aniline). Dans ces conditions acides, on obtient exclusivement les produits d'éthérisation par ouverture d'époxyde (par de traces de transestérification). Néanmoins, la bonne solubilité du substrat dans le THF est nécessaire pour accéder aux éthers puisqu'elle réduit la formation de produits secondaires (cétone-ester **19**).

Pour préparer des éthers d'isosorbide, dans ces conditions, aucune réaction n'était observée. Cependant, réalisée sans solvant, on isole des monoéthers **27** dont l'acétylation a permis de vérifier la monoéthérisation et la régiosélectivité majoritaire du groupement hydroxyle *endo*. Les rendements obtenus sont moyens (36-44%) avec une compétition de la cétone-ester **19**. Cette étude permet d'avoir des dérivés d'isosorbide à partir des conditions biosourcées. Ces dérivés disposant de 2 groupements hydroxyles sont de potentiels monomères pour les polyuréthanes linéaires.

### II.3. Autre approche: réactivité des sulfates cycliques issus des huiles insaturées

Dans l'objectif de préparer des tensioactifs glycolipidiques de type hydroxyalkyléther de sucre par greffage de monosaccharides ou de dissaccharides sur les huiles végétales, nous avons envisagé une approche à partir d'ouverture de sulfates cycliques issus d'huiles végétales insaturées.

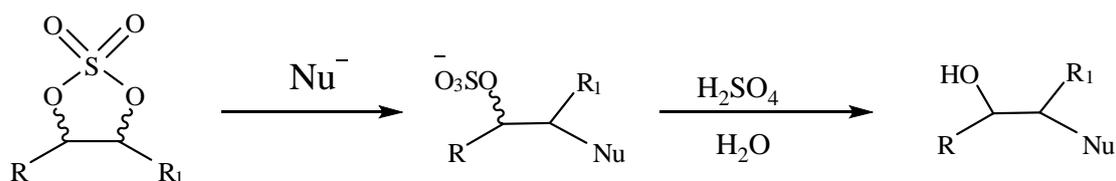
Les sulfates cycliques sont des composés qui sont connus pour avoir une très grande importance en synthèse organique pour leur réactivité vis-à-vis des nucléophiles.<sup>265</sup> Ils sont d'ailleurs préférés aux époxydes. Le manque d'efficacité pour la préparation des sulfates cycliques avait limité leur utilisation avant que Sharpless ne développe une meilleure méthode de synthèse en 1988<sup>266</sup> (Schéma 92).



*Schéma 92: synthèse de sulfate cyclique*

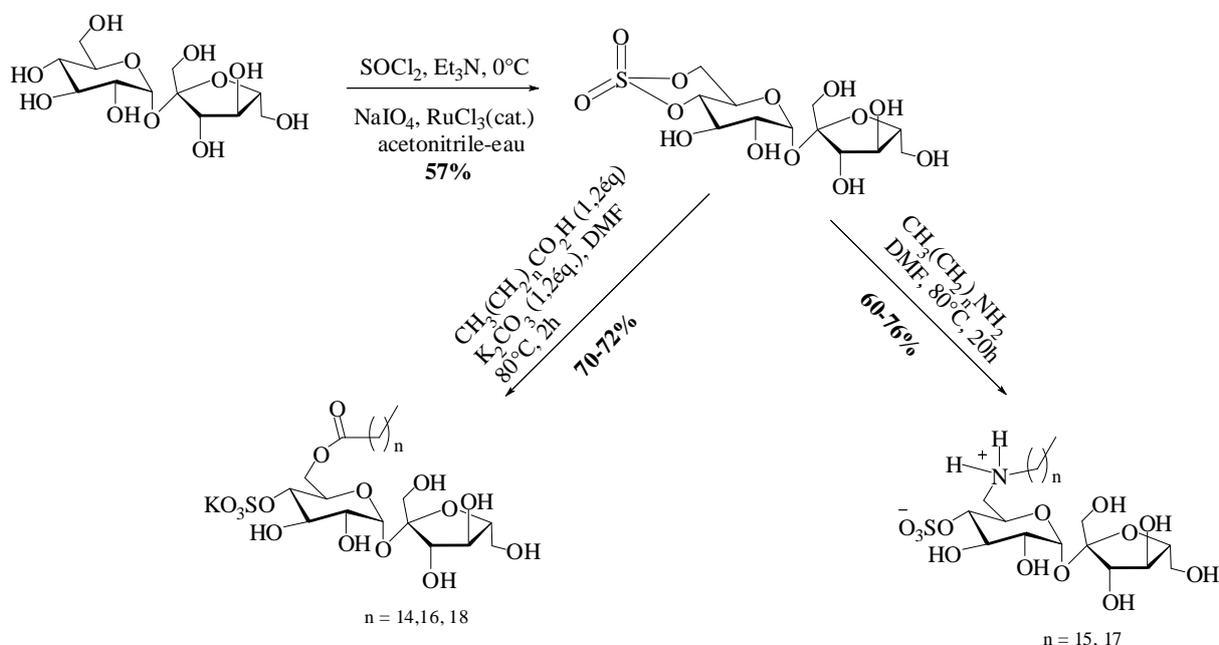
Ils sont obtenus en deux étapes, à partir d'un diol, par oxydation des sulfites cycliques avec du périodate de sodium catalysé par du trichlorure de ruthénium.<sup>267,268</sup> Industriellement, les sulfates cycliques d'éthylène glycol sont obtenus à partir d'acide sulfurique concentré et d'un diol à 150-200°C.<sup>269</sup>

Le sulfate cyclique formé présente deux carbones asymétriques et électrophiles. Leur réaction avec des nucléophiles forme un sulfate ester qui est facilement hydrolysable par traitement acide (Schéma 93).



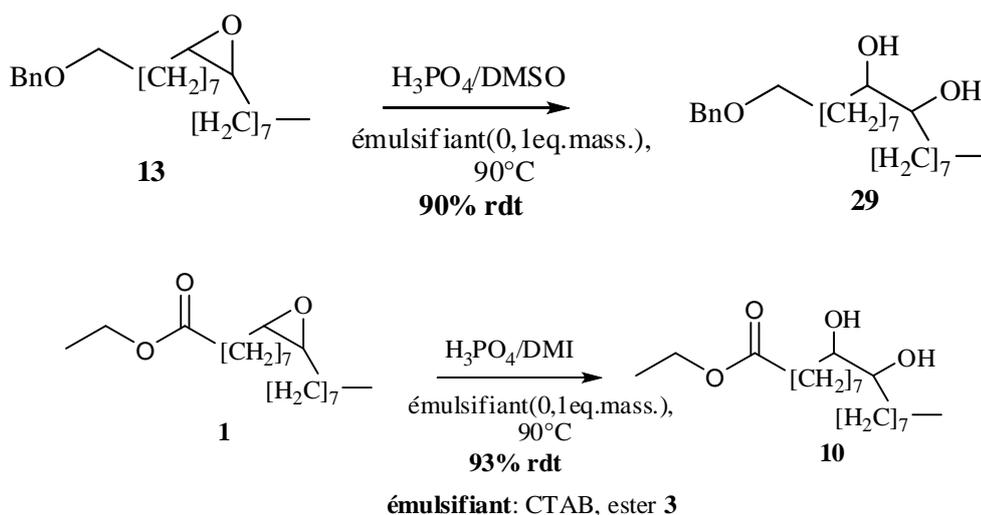
*Schéma 93: ouverture du sulfate cyclique par un nucléophile*

Couramment utilisée, cette méthode a permis notamment d'obtenir des substances ayant des propriétés biologiques et pharmaceutiques intéressantes<sup>270,271,272,273,274</sup> et des tensioactifs amphotères.<sup>275</sup> Linhardt et coll<sup>276</sup> ont préparé de nouveaux tensioactifs (sucroester sulfaté ou sulfate d'ammonium) à partir de l'ouverture du sulfate cyclique de saccharose par un acide gras en présence de carbonate de sodium ou par une amine grasse (Schéma 94).



**Schéma 94:** synthèse de tensioactif par ouverture d'un sulfate cyclique de saccharose

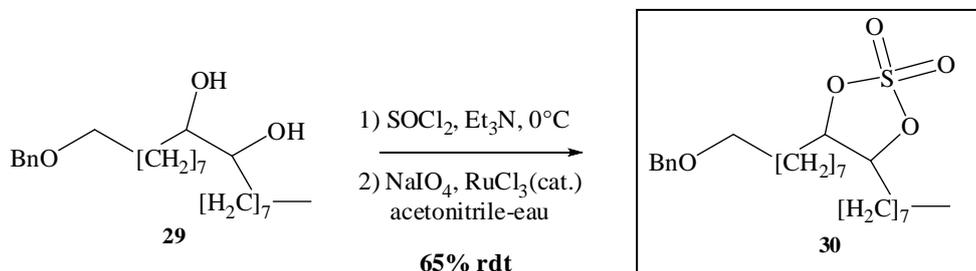
Dans cette section, on s'est proposé de fonctionnaliser les sulfates cycliques sur les chaînes grasses qu'on pourrait obtenir à partir du diol de l'alcool oléique benzylé époxydé **29** ou du diol d'oléate de méthyle **10**. Ces deux composés (**10** et **29**) peuvent être obtenus par hydrolyse dans un mélange DMI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(aq.)(5% mass.) ou DMSO/ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(aq) (5% mass.) en présence d'un émulsifiant (oléate époxydé de méthylglucoside (**2**) ou du CTAB). Les rendements obtenus sont satisfaisants (≥ 90% ) (Schéma 95).



**Schéma 95:** synthèse de diol **29** et **10**

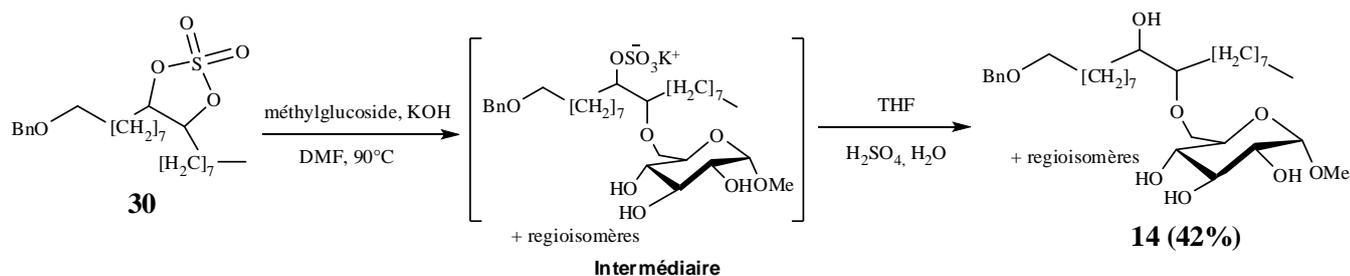
### II.3.1. Etude réalisée à partir du sulfate cyclique du benzyloxy oléyle

Sur la base des travaux décrits dans la littérature, nous avons préparé le sulfate cyclique du benzyloxy oléyle (**30**) à partir du diol **29** (Schéma 96).



**Schéma 96:** synthèse de sulfate cyclique **30**

Pour obtenir une ouverture du sulfate cyclique avec un meilleur rendement, la nature du nucléophile est essentielle.<sup>277</sup> Il est nécessaire d'utiliser un composé ayant une bonne nucléophilie comme les alcoolates. C'est la raison pour laquelle on a choisi de préparer un sucrate obtenu du mélange KOH et méthylglucoside dans le DMF à 90°C pendant 1h. Ensuite, on y a rajouté du sulfate cyclique **30** isolé préalablement. (Schéma 97).



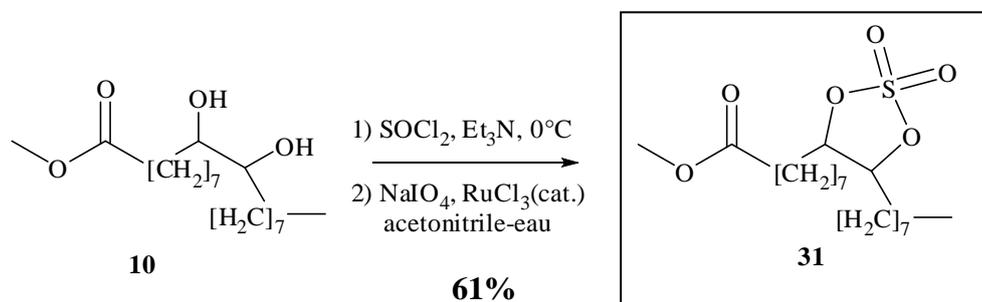
**Schéma 97:** synthèse d'hydroalkyléther de méthylglucoside **14**

L'ouverture du sulfate cyclique est rapide (1h). Après évaporation du DMF, on hydrolyse l'intermédiaire dans du THF par une solution acide catalytique dans l'eau. On récupère 42% de monoéthers de méthylglucoside **14** (identifiés par RMN).

Les rendements sont moyens, parce que le produit secondaire qui est en compétition avec les éthers **14** est le diol du benzyloxy oléyle **29**. La spectroscopie de masse de l'intermédiaire nous permet d'expliquer cette compétition. En effet, la spectroscopie en ionisation electrospray négatif de cet intermédiaire révèle la présence des pics à  $m/z[M-K]^- = 471,4$  et  $m/z[M-K]^- = 647,4$ , correspondant respectivement aux produits d'ouverture du sulfate cyclique par les ions hydroxydes libres obtenus de KOH et le méthylglucoside. On aurait alors un mélange de composés d'ouverture de sulfate cyclique par KOH et par le sucrate.

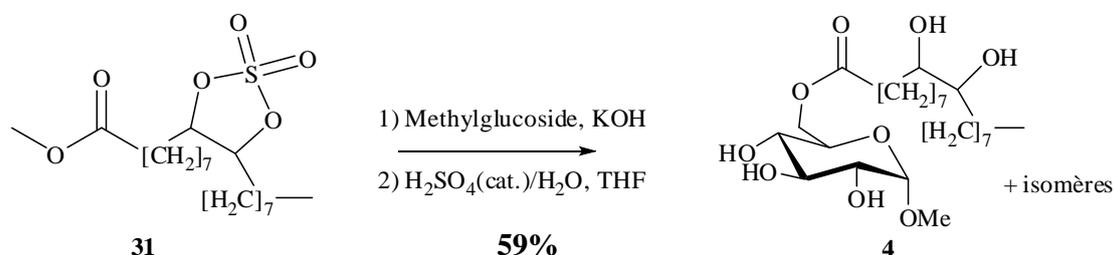
### II.3.2. Etude réalisée à partir du sulfate cyclique de l'oléate de méthyle

Le sulfate cyclique **31** est obtenu à partir du diol **10** dans les mêmes conditions de synthèse du sulfate cyclique **35**. Il est obtenu avec un rendement de 61% (Schéma 98).



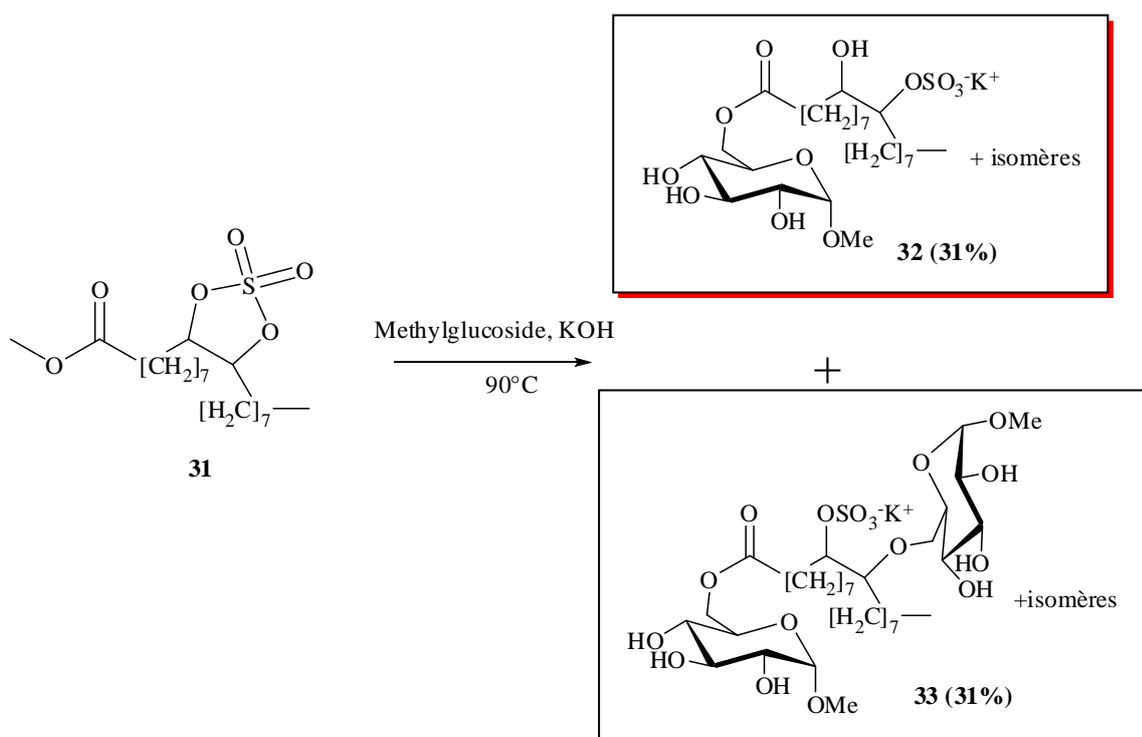
**Schéma 98:** synthèse de sulfate cyclique de l'oléate de méthyle **31**

Un premier essai d'ouverture du sulfate cyclique par le méthylglucoside en présence de KOH a été réalisé, suivi d'une hydrolyse avec l'acide sulfurique catalytique dans l'eau. Au bout de ces deux étapes, le produit isolé et identifié est le di-hydroxy stéarate de méthylglucoside **4** avec un rendement de 59% (Schéma 99).



**Schéma 99:** obtention des esters de méthylglucoside **4**

Pour expliquer ces résultats, on a identifié les produits intermédiaires après la première étape (réaction avec le sucrate de méthylglucoside). La spectrométrie de masse a montré que les seuls composés présents dans le mélange ont des masses de 571,3 et 747,3 en ESI négatif ( $m/z[M-K]^-$  correspondantes au produit **32** obtenu par transestérification de l'ester gras et ouverture du sulfate cyclique par un hydroxyde et **33** obtenu par transestérification de l'ester gras et ouverture du sulfate cyclique par le méthylglucoside (Schéma 100).



**Schéma 100:** synthèse des composés **32** et **33**

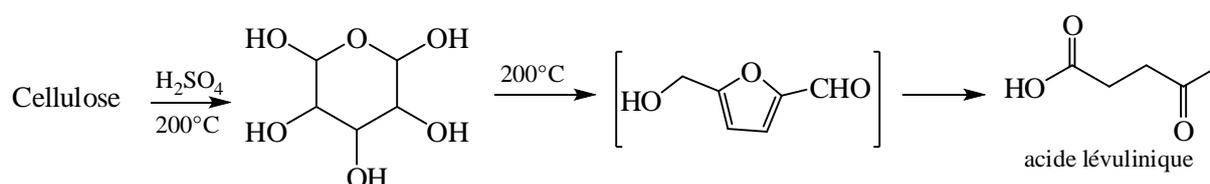
La séparation de ces produits est très difficile par colonne de chromatographie sur gel de silice, néanmoins l'analyse RMN du proton de ce mélange a permis d'évaluer la proportion de ces sulfates esters qui serait de 31% chacun.

Cette alternative est une nouvelle approche pour obtenir des hydroxysulfate esters à base de sucre. Ce qui avait été le sujet d'une étude de nouveaux tensioactifs non-ionique développé par Dierker et Schafer.<sup>145</sup> L'effet moussant de ce mélange de composés dans l'eau a été significatif pour une concentration à 0,1% massique, et pourrait être une bonne cible à comparer aux tensioactifs commerciaux.

### III. OUVERTURE D'UN EPOXYDE GRAS CENTRAL PAR DES DIACIDES ISSUS DE LA BIOMASSE

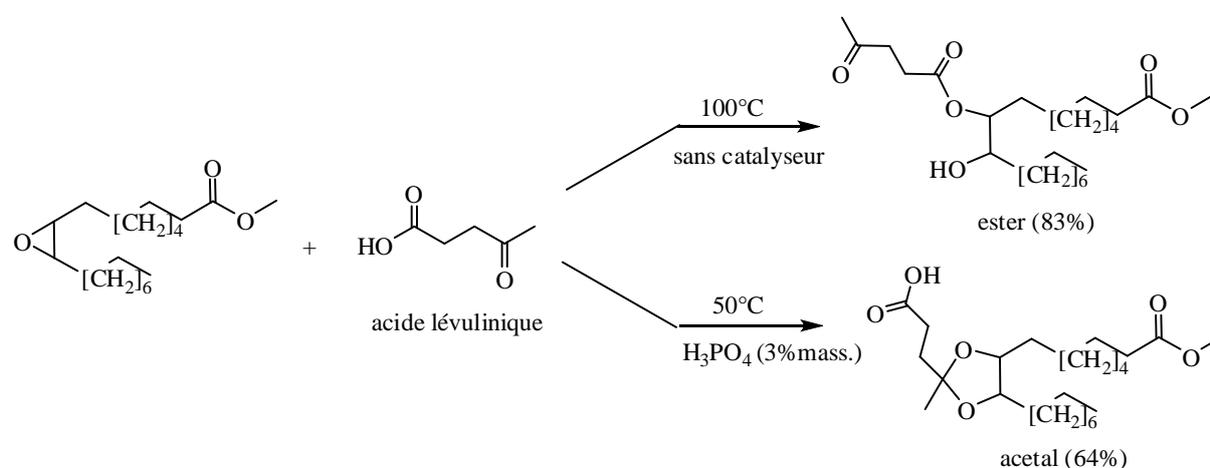
#### III.1. Introduction

La fonctionnalisation de l'époxyde d'oléate de méthyle par les acides carboxyliques issus de la biomasse est très peu utilisée. L'utilisation de certains substrats comme l'acide lévulinique ou l'acide lactique a été décrite. L'acide lévulinique est issu de ressources renouvelables, à partir de la cellulose (Schéma 101)



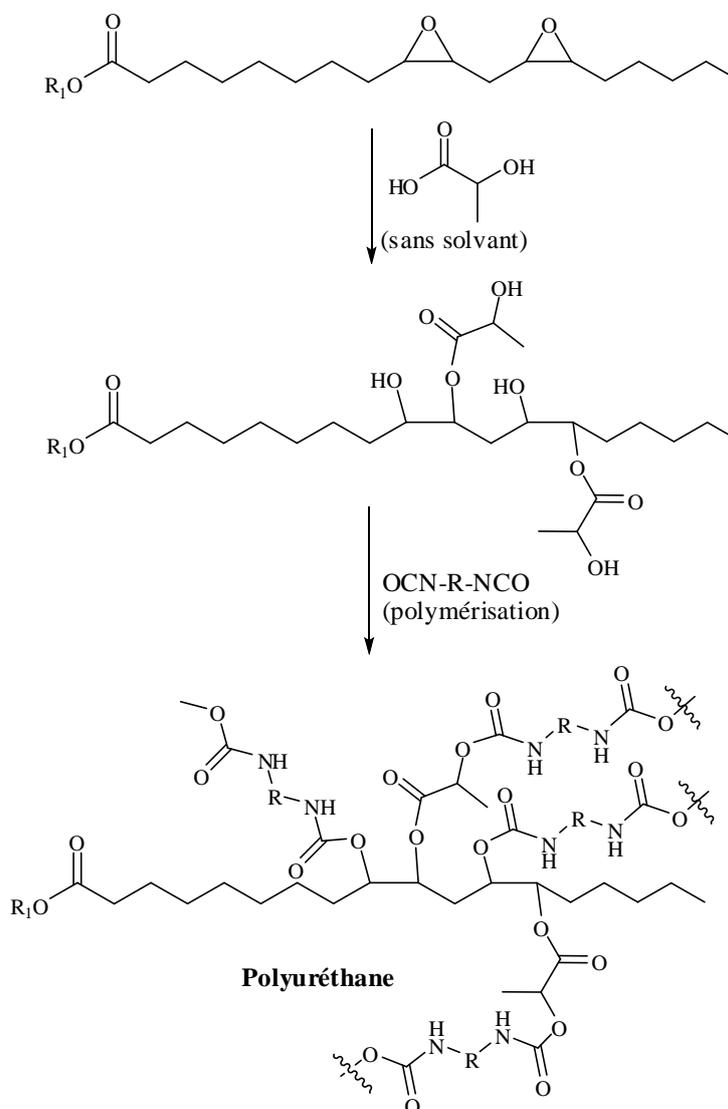
*Schéma 101: synthèse de l'acide lévulinique*

Doll et Erhan<sup>278</sup> ont décrit la réaction entre l'acide lévulinique qui est constitué d'un groupement cétone et d'un acide carboxylique et l'époxyde d'oléate de méthyle. La variation de la température et du catalyseur permet de contrôler la distribution de l'acétal et de l'ester par fonctionnalisation de l'époxyde (Schéma 102). Ces composés sont utilisés comme plastifiants dans une variété de polymères.<sup>279</sup>



*Schéma 102: réaction entre l'oléate de méthyle époxydé et l'acide lévulinique*

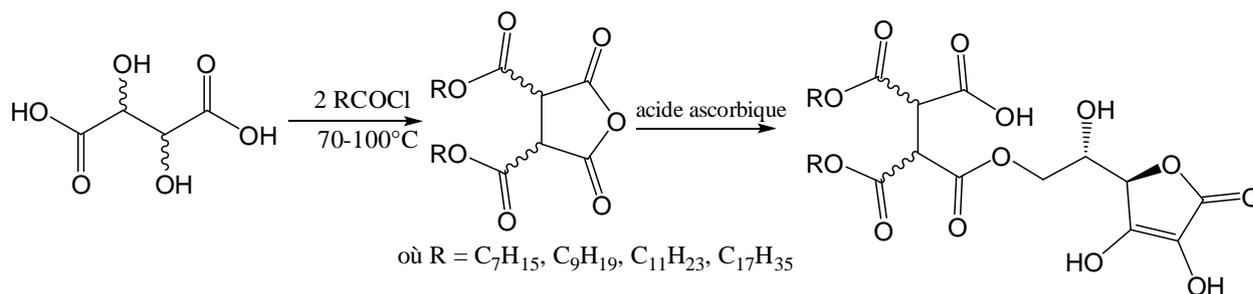
Des composés polyuréthanes ont été obtenus à partir des monomères préparés par réaction entre l'acide lactique (présent dans le lait, le vin, les fruits et des légumes) et des esters d'acides époxydés dérivés d'huiles végétales (cf chapitre bibliographie § IV.3.1.a) .



**Schéma 36** : synthèse de polyuréthane à partir de l'acide lactique et d'un ester époxydé<sup>191</sup>

Les composés diacides carboxyliques issus de la biomasse comme l'acide tartrique ou malique sont également utilisés comme matières premières pour obtenir des matériaux hydrogels ou organogels.<sup>280</sup> Récemment, Nandi et coll.<sup>281</sup> ont préparé de nouveaux tensioactifs par réaction entre l'acide tartrique ou malique et un chlorure d'acide dérivé d'huile végétale suivie d'une ouverture de l'anhydride par des nucléophiles issus de ressources renouvelables

comme l'acide ascorbique (Schéma 103). Ces molécules ont révélées des propriétés d'hydrogélotion, de tensioactivité et anti-microbienne très intéressantes.

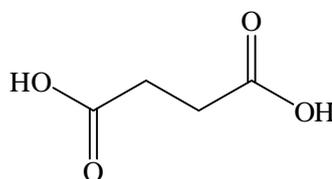


**Schéma 103:** synthèse de composés à base d'acide tartrique

Nous avons envisagé dans cette partie d'étudier la réactivité (chimiosélectivité) de l'ester gras époxydé dérivé d'huiles végétales comme l'oléate d'éthyle époxydé vis-à-vis des diacides issus de la biomasse comme l'acide succinique, l'acide malique ou tartrique. La régiosélectivité sur les deux derniers acides (acide malique, tartrique) constitués de deux groupements fonctionnels (alcool et acide carboxylique), sera également étudié. Les réactions ont été réalisées sans ajout de solvant organique.

### III.2. Par l'acide succinique

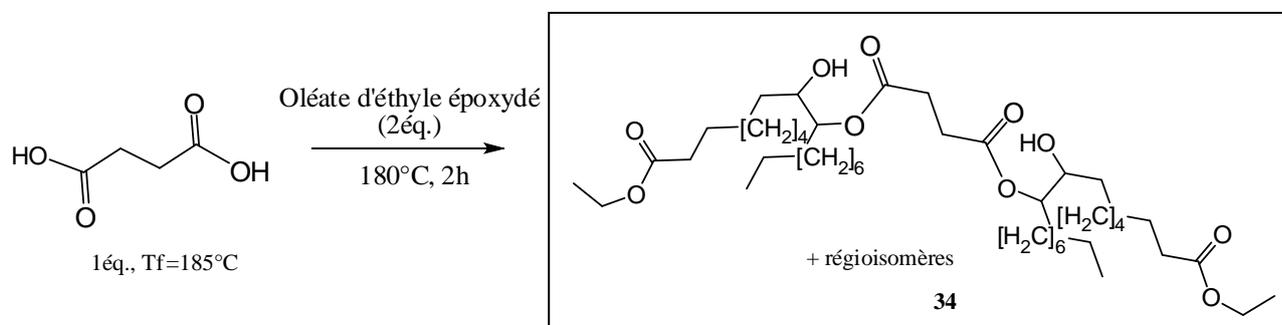
L'acide succinique est un diacide carboxylique extrait de divers organismes végétaux et animaux (Figure 41). Il a un point de fusion (T<sub>f</sub> = 185°C) plus élevé que l'acide malique (130-132°C) et l'acide tartrique (168-172°C).



**Figure 41 :** acide succinique

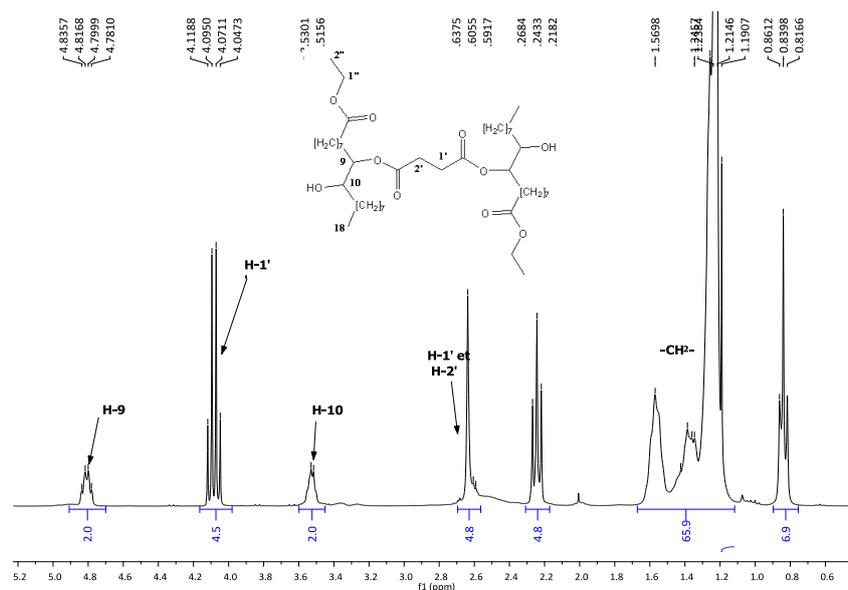
Un essai de réaction de l'acide succinique et l'oléate époxydé d'éthyle **1** sans catalyseur a été réalisé. En référence aux travaux de Wang et coll<sup>191</sup>, du solvant organique n'a pas été ajouté. Pour favoriser l'homogénéisation du milieu, un excès d'époxyde **1** (2éq.) a été

utilisé de même qu'une température avoisinant 180°C a été atteinte. À cette température, on observe la dissolution complète de l'acide succinique. Les produits formés ont été isolés par chromatographie sur colonne après 2 h de réaction (Schéma 104).



**Schéma 104:** ouverture d'époxyde par l'acide succinique

La RMN <sup>1</sup>H du mélange de ces composés montre la disparition du multiplet à 2,86 ppm des protons liés aux carbones C-9 et C-10 portant le groupement oxirane, et par conséquent montre l'ouverture d'époxyde. Le proton en C-9 dont le déplacement chimique est visualisé à 4,80 ppm est causée par les groupements esters de l'acide succinique, il est plus déblindé par rapport au proton en C-10 (3,51 ppm). La diestérification est justifiée par les intégrations du signal d'un quadruplet à 4,12 ppm correspondant au groupement méthylène de l'éthyle de l'ester gras par rapport au signal du multiplet à 2,60 ppm correspondant aux 4 protons en position 2 et 3 du diacide (Figure 42). Toutefois, le site d'attaque préférentiel de ces acides sur les carbones (C-9 et C-10) portant l'époxyde n'a pas pu être identifié.

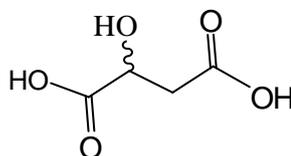


**Figure 42:** spectre RMN  $^1\text{H}$  des dérivés d'acide succinique disubstitué **34** dans  $\text{CDCl}_3$

Par cette méthode on a pu préparer de nouveaux tétraesters **34** dérivés de l'acide succinique avec 71% de rendement. D'autres substrats ont été testés, notamment l'acide malique et l'acide tartrique.

### III.3. Par l'acide malique

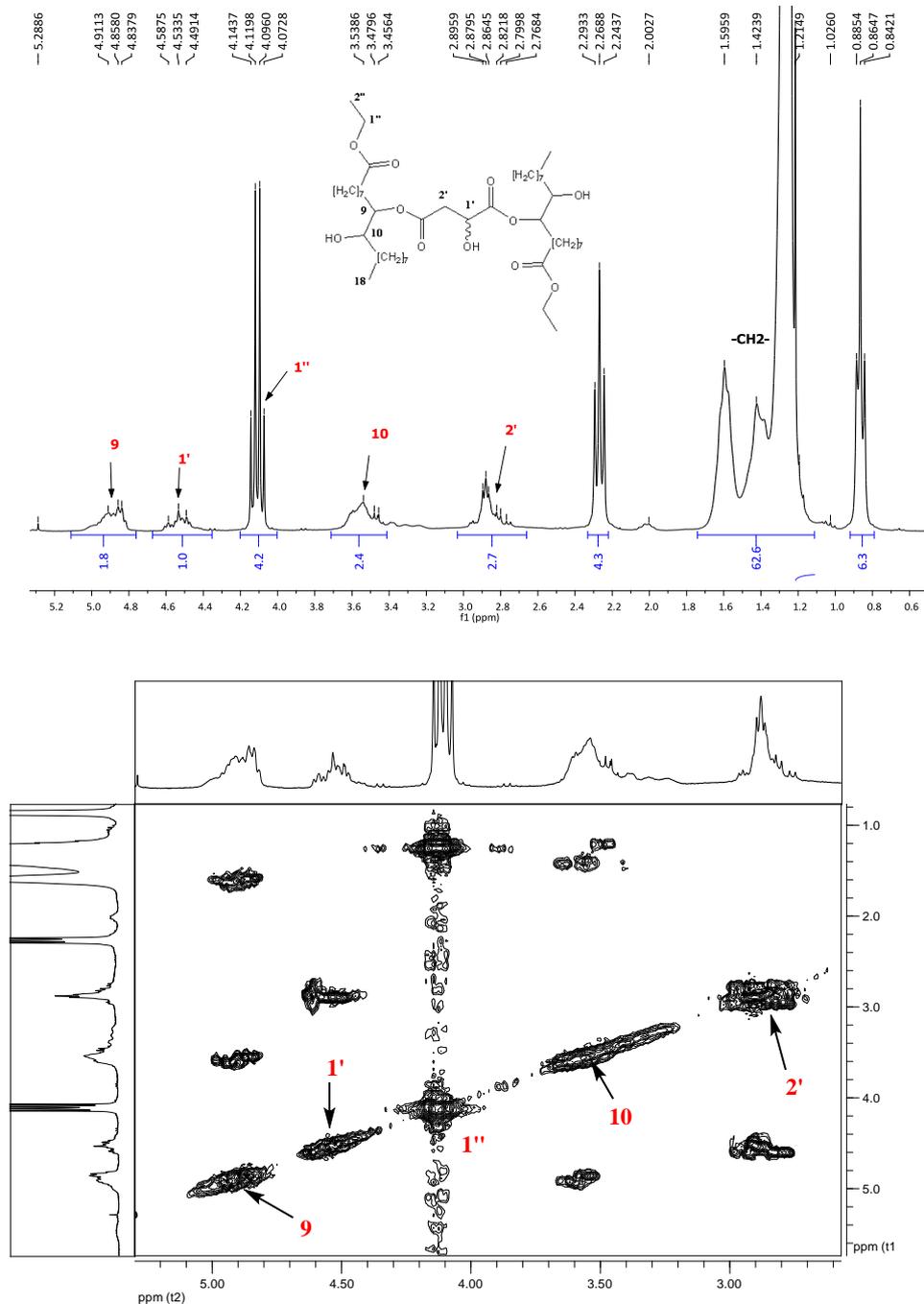
L'acide malique qui est un diacide carboxylique répandu dans le règne végétal et naturellement présent dans les pommes, les poires et le jus de raisin. Il fait partie de la famille de la famille des  $\alpha$ -hydroxyacides (AHA) au même titre que l'acide tartrique (Figure 43)



**Figure 43:** acide malique

Un essai a été réalisé à partir d'un mélange racémique d'acide malique et d'un excès d'oléate époxydé d'éthyle (1,5éq.) à 120°C. On observe une dissolution du diacide dans l'époxyde, et le suivi par CCM montre la formation de plusieurs composés qui ont été séparés

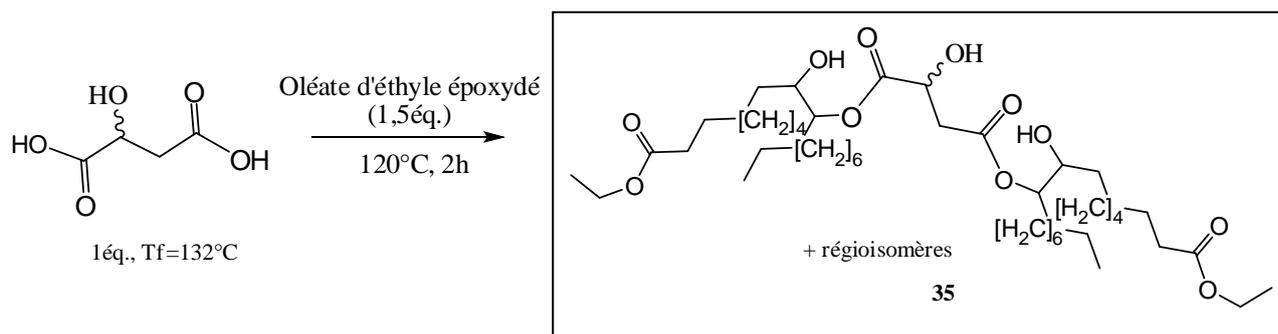
par chromatographie sur colonne sur gel de silice. Les analyses RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY et HSQC-DEPT des composés les plus polaires sur plaque CCM permettent de confirmer la structure des tétraesters **35** (figure 45).



**Figure 44:** spectres RMN  $^1\text{H}$  et COSY des dérivés d'acide malique disubstitué **35** dans  $\text{CDCl}_3$

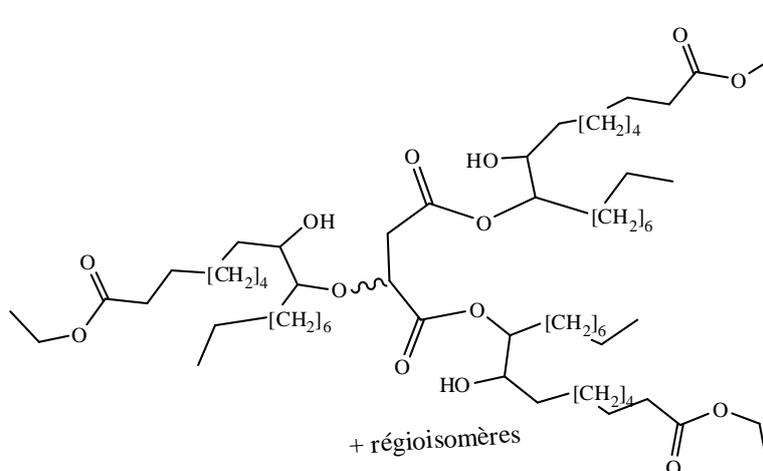
Ces spectres permettent de visualiser les corrélations entre le proton H-1' à 4,53 ppm portant l'hydroxyle sur l'acide malique, et le proton H-2' du méthylène à 2,86 ppm, de même

que la corrélation entre le proton H-9 (ou H-10) à 4,85 ppm et le proton H-10 (ou H-9) à 3,47 ppm. En outre, cette corrélation permet d'attribuer les différents protons caractéristiques et de remarquer le déblindage important du proton H-9 (ou H-10) de la chaîne de plus de 1,4 ppm. Ceci permet de confirmer que ce sont les acides carboxyliques qui agissent sur l'ouverture de l'époxyde gras (Schéma 105). Toutefois, le site d'attaque préférentiel de ces acides sur les carbones (C-9 et C-10) portant l'époxyde n'a pas pu être identifié.



**Schéma 105** : synthèse de tétraesters **35** dérivés d'acide malique

Les composés tétraesters **35** sont isolés avec un rendement de 33%. Ce rendement est faible en raison de la compétition avec d'autres produits dont les premières analyses par RMN  $^1\text{H}$  semblent montrer des produits d'acide succinique trisubstitués (Figure 45). Pour le moment, la complexité des spectres RMN et l'analyse du spectre de masse, ne permettent pas encore de confirmer l'identification des structures.



**Figure 45** : acide malique trisubstitué

## III.4. Ouverture d'époxyde par l'acide tartrique

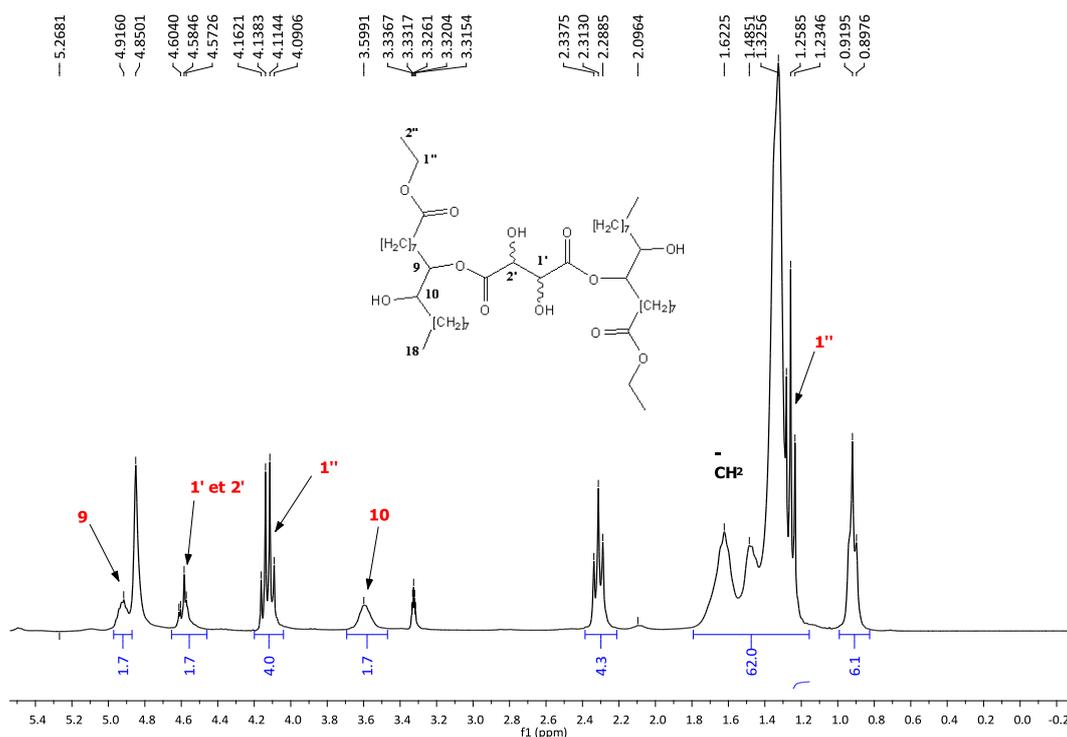
### III.4.1. Généralités

L'acide tartrique est l'acide du vin et il est produit à environ 35 000 tonnes dans le monde. On le trouve principalement dans le raisin sous sa forme naturelle L(+) et son nom systématique est l'acide 2,3-dihydroxy-butanoïque. C'est une molécule polaire, polyfonctionnelle, de température de fusion d'environ 168-172°C.

Les différentes applications de l'acide tartrique se situent au niveau de l'industrie alimentaire en tant qu'acidifiant et antioxydant (boissons, confiseries, ...), de l'industrie pharmaceutique comme excipient (effervescents,...),<sup>282</sup> dans l'industrie des ciments où il est utilisé comme retardateur de durcissement du plâtre, dans l'industrie vinicole où il est employé pour corriger l'acidité des moûts. L'acide tartrique est utilisé aussi comme agents complexant des cations métalliques tels que le zinc, le fer. Les complexes obtenus trouvent une application dans des procédés de dépollution des eaux contaminées. Les dérivés de l'acide tartrique tels que les esters sont à l'origine de ligands chiraux pouvant intervenir dans les réactions asymétriques d'époxydation.<sup>171</sup>

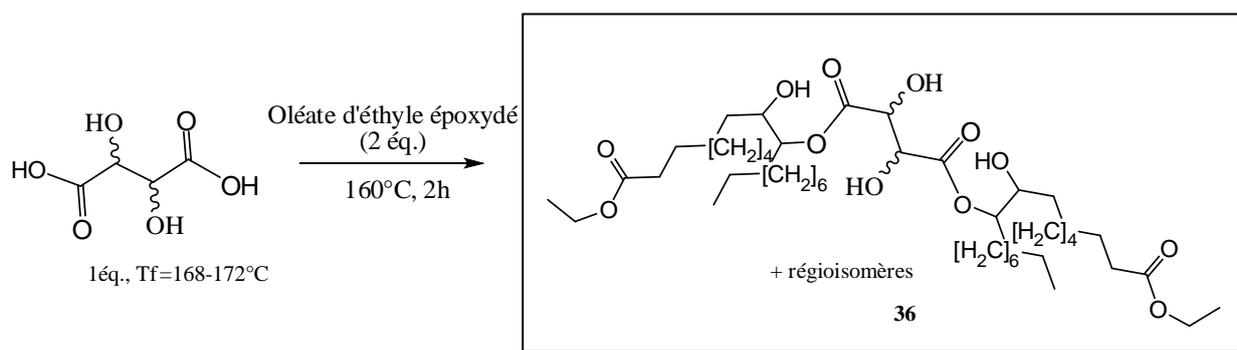
### III.4.2. Synthèse de dérivés d'acide tartrique

L'expérience avec l'acide tartrique a été réalisée, avec un excès d'oléate d'éthyle époxydé **1** (2éq.). On a remarqué que l'acide tartrique se dissout à une température voisines de 160°C, de même que la conversion de l'époxyde devient complète après 2h (observée par CCM). Comme dans le cas de l'acide malique, plusieurs composés formés ont été séparés par chromatographie sur colonne sur gel de silice. Les analyses RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et HSQC-DEPT des composés les plus polaires sur plaque CCM permettent de confirmer la structure des tétraesters **36** (Figure 46).



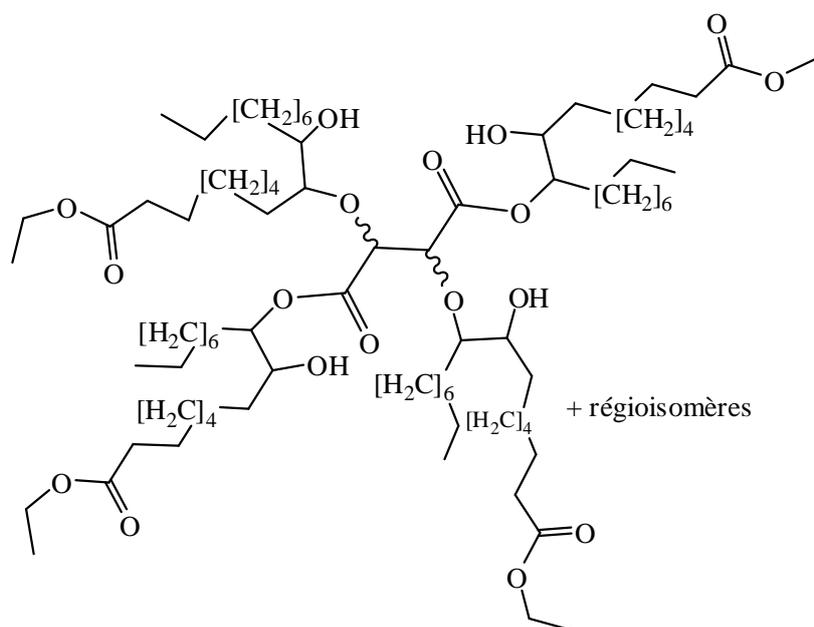
**Figure 46:** spectre RMN  $^1\text{H}$  des dérivés d'acide tartrique disubstitué **36** dans  $\text{CD}_3\text{OD}$

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  permettent d'observer un déblindage de 1,3 ppm du proton H-9 (5,26 ppm) par rapport au signal du proton H-10 (3,59 ppm) de la chaîne grasse, ce qui est causé par l'estérification opérée sur le groupement hydroxyle. De plus les déplacements chimiques des protons en position 2 et 3 de l'acide tartrique ne subissent pas de modification, donc les hydroxyles qu'ils portent n'ont pas été substitués. La mesure des intégrations de quadruplet à 4,13 ppm correspondant au méthylène de l'ester de la chaîne grasse et celles des signaux des protons H-1' et H-2' à 4,58 ppm de l'acide tartrique permettent de confirmer qu'il y a eu une double ouverture d'époxyde par les deux acides carboxyliques (Schéma 106). Toutefois, la répartition régioisomérique n'a pas pu être déterminée, de même que le site d'attaque préférentiel de ces acides sur les carbones (C-9 et C-10) portant l'époxyde.



**Schéma 106:** synthèse d'acide tartrique estérifié **36**

Les composés tétraesters **36** sont isolés avec un rendement de 51%. Ce rendement est moyen en raison de la compétition avec d'autres produits dont les premières analyses par RMN  $^1\text{H}$  semblent montrer des produits d'acide tartrique tétrasubstitués (Figure 47). Comme dans le cas de l'acide malique, des analyses supplémentaires restent à faire pour confirmer cette structure.



**Figure 47 :** acide tartrique tétrasubstitué

### III.5. Conclusion

Nous avons présenté une approche originale de la synthèse de nouveaux tétraesters **34**, **35**, et **36** à partir de diacides issus de la biomasse et de dérivés d'acide gras d'huiles végétales. La réaction mise en œuvre est une double ouverture d'époxyde d'oléate d'éthyle par un diacide comme l'acide succinique ou les composés  $\alpha$ -hydroxyacides tels que l'acide malique ou l'acide tartrique, sans solvant. Pour favoriser la réaction entre ces deux substrats biosourcés, un excès d'huile est utilisé et les températures voisines des températures de fusion des différents diacides sont atteintes. Les tétraesters **34** à base d'acide succinique sont obtenus avec de bons rendements (71%) tandis que les tétraesters dérivés d'acide malique **35** et tartrique **36** sont obtenus avec des rendements moyens de 33 à 51%. Ces derniers résultats s'accordent avec la présence des produits trisubstitués et tétrasubstitués qui seraient formés au cours de la réaction par diestérification des groupements acides et éthérification des groupements hydroxyles de l'acide malique ou l'acide tartrique. Toutefois, pour le moment, les analyses RMN de ces produits n'ont pas permis de confirmer leurs structures.

Compte-tenu de la structures des nouveaux esters **34**, **35** et **36**, présentant respectivement deux, trois et quatre groupements hydroxyles, leur polymérisation pourrait être envisagé afin d'obtenir de nouveaux polyuréthanes linéaires ou ramifiés.

# IV. EVALUATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET APPLICATION EN POLYMERISATION DES DERIVES DE SUCRES

## IV.1 ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

### IV.1.1. Introduction

Dans un premier temps, l'étude des propriétés tensioactives des esters de sucre **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **11** et des hydroxyalkyléthers de saccharose **17** a été réalisée et comparée avec un produit d'usage courant (SP70-C®). Au vu de la faible solubilité des autres composés synthétisés dans l'eau (0,1%), leur évaluation physico-chimique est reportée afin d'envisager leur valorisation dans des domaines d'applications ciblés comme la formulation en cosmétique.

Parmi les propriétés physico-chimiques couramment décrites dans la littérature pour évaluer le caractère tensioactif d'une molécule, notre choix s'est porté sur la tensiométrie, l'agrégation en solution aqueuse et le pouvoir moussant des 7 composés (Figure 48). En plus des monoesters et monoéthers, l'évaluation physico-chimique des mélanges de monoesters et polyesters de sucres avec des DS moyens connus, sera effectuée.

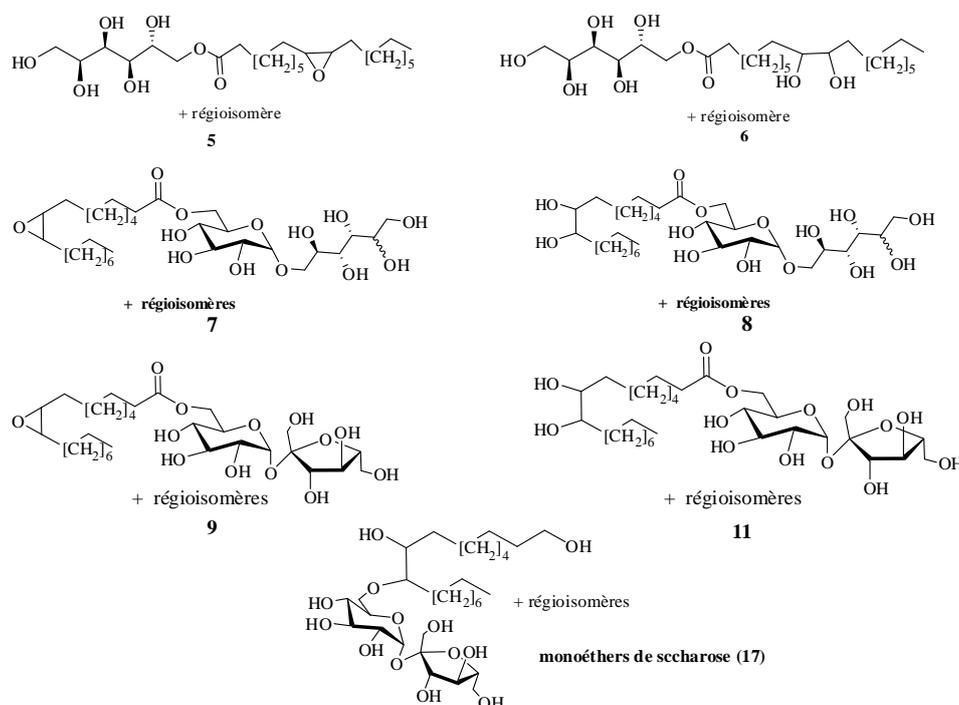


Figure 48: composés glycolipidiques dont les propriétés physicochimiques seront étudiées

## IV.1.2. Tensiométrie et agrégation en solution aqueuse

### IV.1.2.a. Tensiométrie

L'augmentation de la concentration en tensioactif engendre une saturation progressive de l'interface eau-air (par exemple). Au-delà de cette saturation, les molécules de tensioactifs s'organisent pour former des agrégats appelés micelles (figure partie bibliographique, § I.4.2). La concentration à partir de laquelle les monomères commencent à former les micelles est appelée concentration micellaire critique (CMC). Il existe de nombreuses techniques de détermination de la CMC d'un tensioactif. Nous l'avons étudiée selon la tensiométrie statique par l'anneau de Du Nouy. La détermination de la CMC est obtenue après mesure de tension de surface de différentes solutions de tensioactifs préparées à différentes concentrations dans l'eau.

### IV.1.2.b. L'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse

Le type d'organisation des agrégats observé est fonction de paramètres extrinsèques (solvant, température, concentration) et de la structure de la molécule amphiphile.<sup>283</sup> Par ailleurs la taille et la forme des agrégats résultent des différentes interactions (hydrophobes et électrostatiques)<sup>284</sup> et des contraintes géométriques d'entassement. Gibbs<sup>285</sup> a mis au point un modèle thermodynamique pour expliquer les variations de tension superficielle ou interfaciale causées par l'ajout d'un tensioactif. Cette étude se résume à l'expression de l'équation de Gibbs la plus communément utilisée dans le cas de solutions diluées ne contenant qu'un seul tensioactif :

$$d\gamma = - RT \Gamma_i d\ln C_i$$

D'une façon générale, l'excès superficiel  $\Gamma$  d'une solution aqueuse d'un tensioactif à la concentration  $C$  et de tension superficielle  $\gamma$ , appelée encore isotherme d'adsorption de Gibbs est donné par la relation:

$$\Gamma = \frac{-d\gamma}{2,303.R.T.d\log C}$$

$\gamma$  : tension superficielle en N.m<sup>-1</sup>

$\Gamma$  : l'excès superficiel par unité de surface en mol.m<sup>-2</sup>

$C$  : concentration en tensioactif en mol.L<sup>-1</sup>

R : la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

T : température en K.

Du fait de la linéarité de la partie 2 de la courbe de tension par rapport à la concentration (figure...), la valeur de la pente  $\left(\frac{dy}{d \log c}\right)$  est donnée expérimentalement.

L'aire minimale de la molécule à l'interface,  $A$ , est déterminée à partir de l'excès superficiel  $\Gamma$  (correspondant à la saturation de la surface) selon la relation:<sup>286</sup>

$$A = \frac{1}{N\Gamma}$$

$A$  : aire minimale de la molécule à l'interface ( $\text{m}^2$ )

$N$  : nombre d'Avogadro

$\Gamma$  : excès superficiel maximal par unité de surface ( $\text{mol.m}^{-2}$ )

L'aire d'une molécule à l'interface apporte des informations sur le degré d'assemblage et l'orientation de la molécule de tensioactif à l'interface. Des considérations géométriques simples permettent de déterminer à priori les organisations possibles, en solution aqueuse, d'un amphiphile donné. Au voisinage et au-dessus de la CMC, la forme des micelles peut être évaluée au moyen de trois paramètres : la surface de la molécule à l'interface air/eau ( $A$ ), la longueur de la chaîne alkyle ( $l_t$ ) et le volume de la chaîne alkyle ( $v$ ) (Figure 49).

Les valeurs de  $A$  peuvent être déterminées par diffraction des rayons X aux petits angles, tandis que  $l_t$  et  $v$  sont calculés en tenant compte de la nature de la chaîne hydrophobe. Par exemple, pour une chaîne alkyle de type alcane,  $v$  et  $l_t$  sont respectivement calculés par les relations.<sup>287</sup>

$$v = 27,4 + 26,9 \eta_c (\text{\AA}^3)$$

$$l_t = 1,5 + 1,265 \eta_c (\text{\AA})$$

où  $\eta_c$  : nombre de carbones de la chaîne alkyle moins un.

Pour former une micelle directe (sphère), les molécules devront adopter une forme de cône pour laquelle

$$A > 3 v/l_t$$

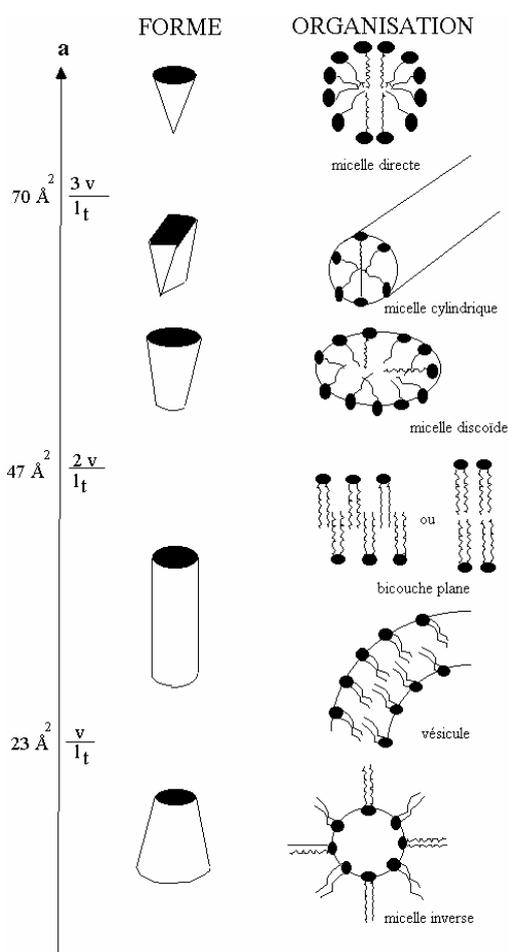
Pour former un disque ou un cylindre, elles constitueront une portion de disque ou de cylindre pour laquelle

$$3 v/l_t > A > 2 v/l_t.$$

Pour former une lamelle, elles devront adopter une forme cylindrique pour laquelle

$$2 v/l_t > A > v/l_t.$$

Enfin, si  $A < v/l_t$ , les molécules constitueront une micelle inverse.



**Figure 49:** relation entre la géométrie des tensioactifs et leurs agrégats en solution

#### IV.1.2.c. Etudes des propriétés des composés synthétisés

Les courbes de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration des différents composés synthétisés ont été obtenues. Des valeurs de la CMC, de la tension superficielle à la CMC et l'aire occupée par les composés dans la solution, ont été calculées et

comparées avec un produit commercial : SP70C<sup>®</sup> de SISTERNA, qui est constitué de 70% massique de monostéarate de saccharose.

#### IV.1.2.c.1. Influence de la présence du diol sur la chaîne grasse

Les valeurs mesurées de tensiométrie des monoesters de sorbitol et d'isomalt époxydé et diol ont été comparées (Figure 50).

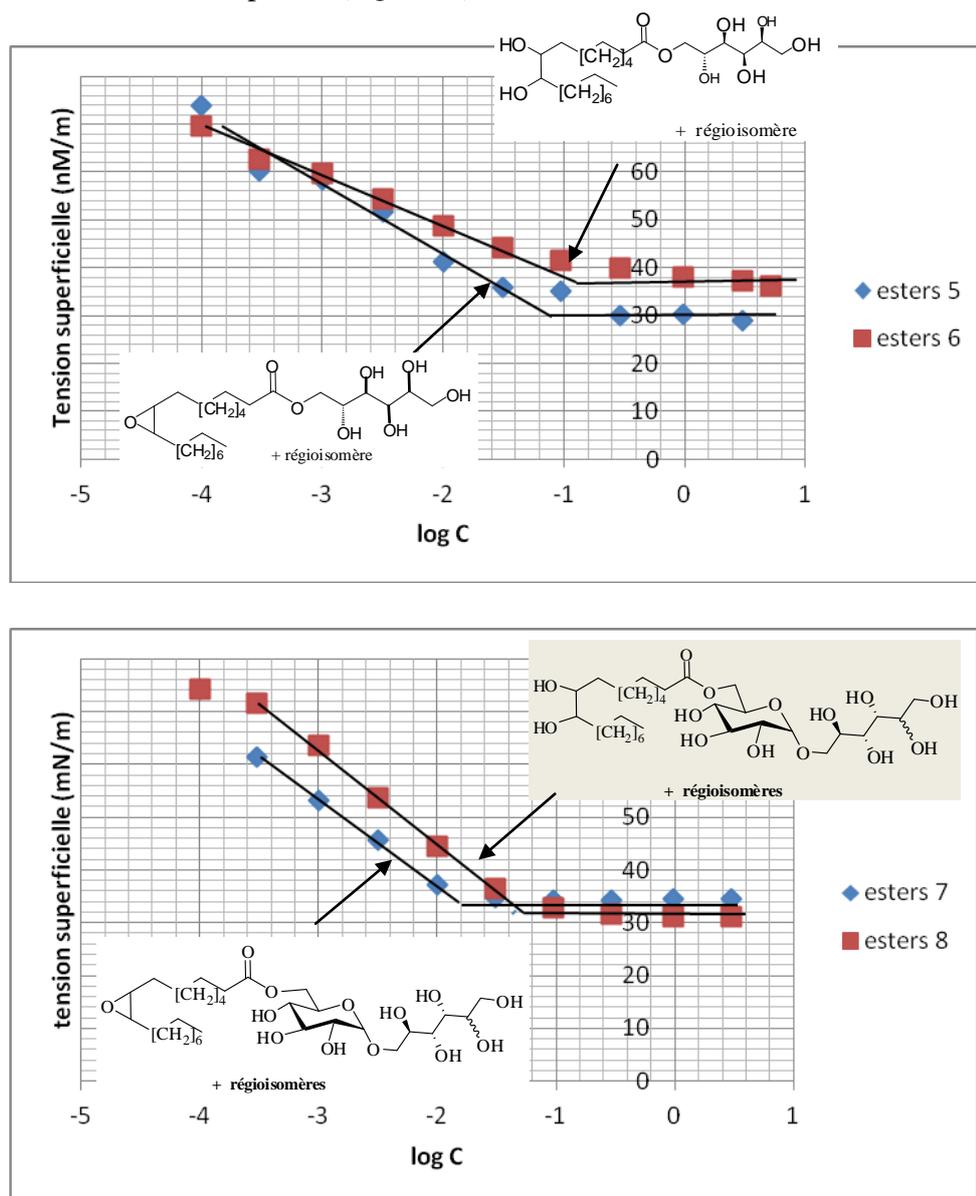
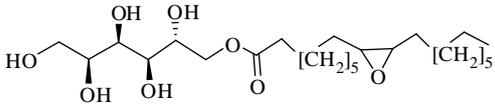
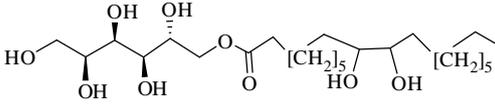
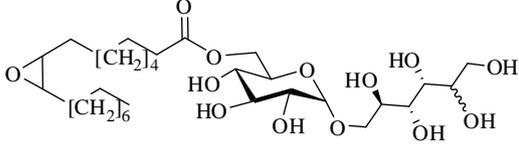
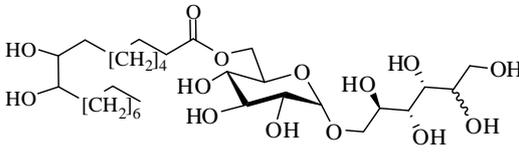


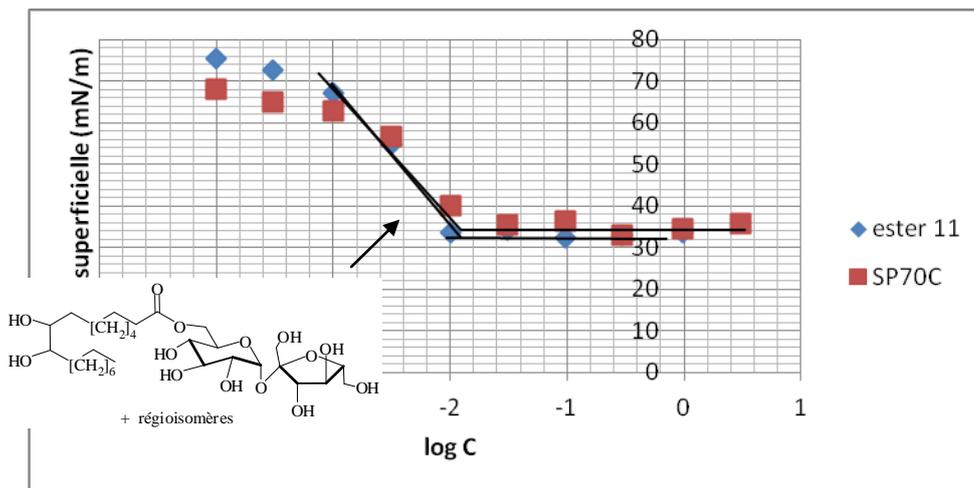
Figure 50 : tensiométrie des composés 5, 6, 7 et 8

Composés	CMC (mM)	$\gamma$ (mN/m)
 + régioisomère Monoesters 5	$5,7 \cdot 10^{-2}$	34,5
 + régioisomère Monoesters 6	$15,2 \cdot 10^{-2}$	37,25
 + régioisomères Monoesters 7	$2,4 \cdot 10^{-2}$	34,6
 + régioisomères Monoesters 8	$9,8 \cdot 10^{-2}$	31,7

**Tableau 26:** caractéristiques physicochimiques des composés 5, 6, 7 et 8

En comparant les dérivés de sucres ayant la chaîne carbonée portant un époxyde avec ceux portant un diol (Tableau 26), nous pouvons constater que la présence du diol semble augmenter l'hydrophilie de la molécule par rapport à leurs analogues époxydés. Toutefois, leur abaissement de la tension de surface à la CMC est assez voisin.

Par ailleurs, nous avons comparé les monostéarates de saccharose (SP70C®) avec les mono dihydroxy-stéarate de saccharose **11** (Figure 51)



**Figure 51** : mesures de CMC des esters de saccharose **11** et SP70-C®

Composés	CMC (g/L)	$\gamma$ (mN/m)
	$1.10^{-2}$	33,80
<b>SP70-C®</b>	$1,3.10^{-2}$	35,08

**Tableau 27** : caractéristiques physicochimiques des esters de saccharose

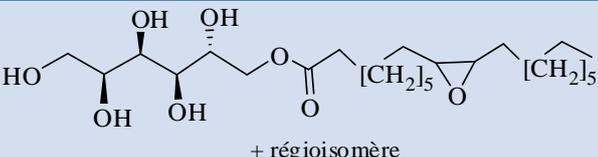
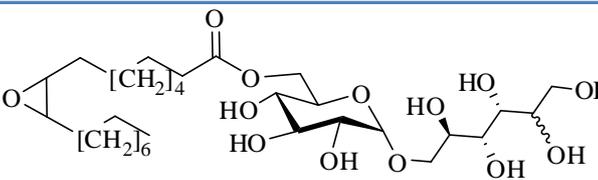
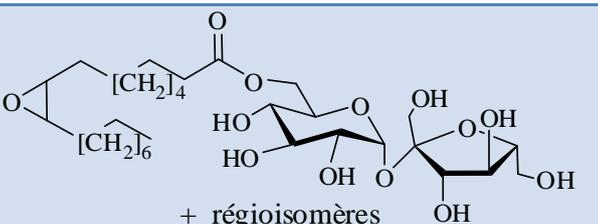
Les valeurs de CMC sont exprimées, ici, en g/L car les esters du SP70-C ne sont pas purs (ce sont des mélanges d'esters de saccharose). Il a donc été nécessaire de comparer les valeurs CMC en concentration massique.

D'après les résultats du tableau, l'introduction du diol ne paraît pas apporter une augmentation significative de la CMC. En effet, les CMC des monoesters avec une chaîne saturée ou portant un diol sont de même ordre de grandeur. Néanmoins, nous ne pouvons être catégoriques sur cette interprétation, parce que le produit commercial (SP70C®) est un mélange de 70% de monostéarate de saccharose et de monoesters de saccharose à chaîne plus

courte comme le palmitate de saccharose. La présence de ces derniers peut avoir un impact sur la solubilité de ce produit dans l'eau et par conséquent pourrait augmenter la CMC.

#### IV.1.2.c.2. Influence de la nature du glucide

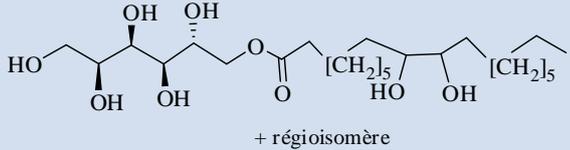
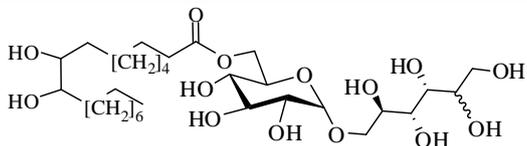
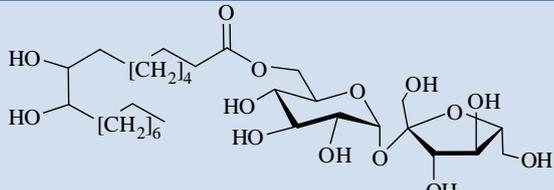
Nous avons étudié l'influence de la nature du sucre sur la concentration micellaire critique. Pour cela, nous avons comparé les données physico-chimiques des composés ayant une même chaîne carbonée avec un époxyde (Tableau 28)

Composés	CMC (mM)
 <p>+ régioisomère</p> <p><b>monoesters de sorbitol 5</b></p>	$5,7. 10^{-2}$
 <p>+ régioisomères</p> <p><b>Monoesters d'isomalt 7</b></p>	$2,4. 10^{-2}$
 <p>+ régioisomères</p> <p><b>Monoesters de saccharose 9</b></p>	$2,2. 10^{-2}$

**Tableau 28** : valeurs des CMC des esters de sucres époxydés

Bien qu'on remarque un léger abaissement de la CMC, on peut conclure que celles des dérivés dissaccharidiques sont de même ordre de grandeur que leurs analogues monosaccharidiques.

Nous avons comparé les CMC des composés portant un groupement diol (Tableau 29).

Composés	CMC (mM)
 <p>+ régioisomère</p> <p><b>Monoesters de sorbitol 6</b></p>	$15,2 \cdot 10^{-2}$
 <p>+ régioisomères</p> <p><b>Monoesters d'isomalt 8</b></p>	$9,8 \cdot 10^{-2}$
 <p>+ régioisomères</p> <p><b>Monoesters de saccharose 11</b></p>	$1,3 \cdot 10^{-2}$

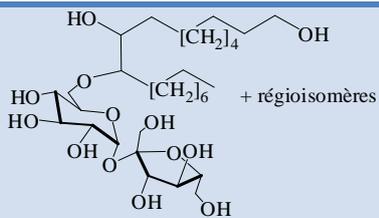
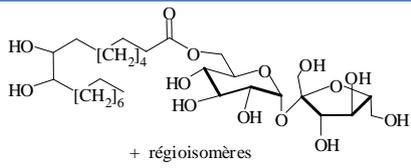
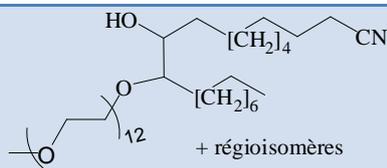
**Tableau 29** : CMC des dihydroxy stéarates de sucres

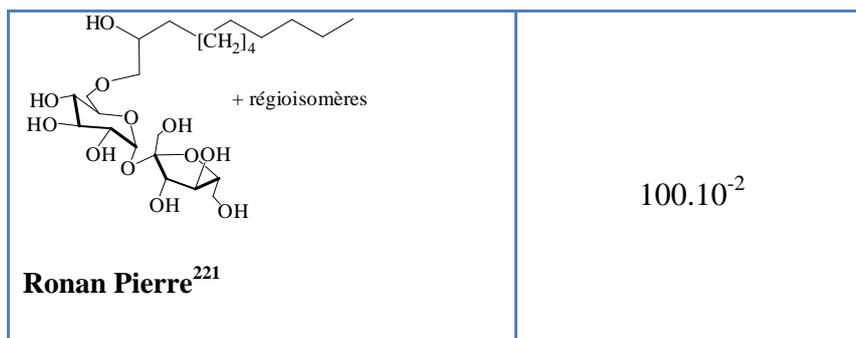
On observe une diminution de la CMC avec l'augmentation de l'hydrophilie de la tête de sucre. Il est délicat d'évoquer une hypothèse, au vu de ces résultats car il n'a pas été établi de relation entre les valeurs de CMC et la nature de la partie hydrophile pour une longueur de chaîne donnée. Par ailleurs, il a été montré que, lorsque la chaîne hydrophobe augmente, la CMC diminue.<sup>288</sup> Enfin, l'observation avec les monoesters synthétisés ne peut

raisonnablement être concluante, sans avoir toutes les données expérimentales et théoriques de ce phénomène.

#### IV.1.2.c.3. Influence de la position de la tête polaire au milieu de la chaîne

Pour les monoéthers hydroxyléyle de saccharose **17**, la courbe de tensiométrie permet d'observer un abaissement de la tension de surface de l'eau pure à 34,5mN/m pour une CMC de  $18,3 \cdot 10^{-2}$  mmol/L. Ces caractéristiques ont été comparées avec celles de l'ester de saccharose **11** et des éthers décrits par Holmberg et coll.<sup>210,211</sup> et par Ronan Pierre<sup>221</sup>, (Tableau 30)

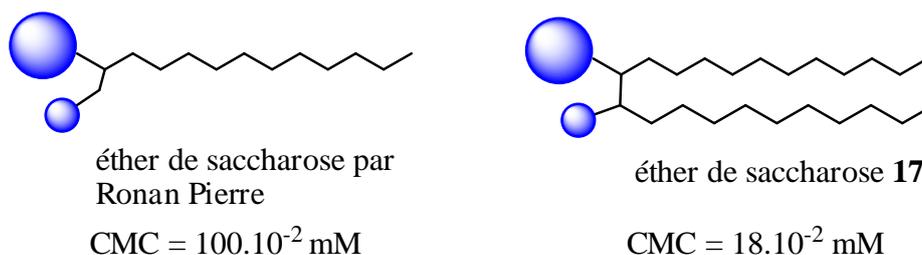
Composés	CMC (mM)
 <p><b>Monoéthers de saccharose 17</b></p>	$18,3 \cdot 10^{-2}$
 <p><b>Esters de saccharose 11</b></p>	$1,5 \cdot 10^{-2}$
 <p><b>Holmberg et coll.<sup>210,211</sup></b></p>	$20 \cdot 10^{-2}$



**Tableau 30:** valeurs comparatives des esters **11** et éthers **17** avec les éthers synthétisés par Holmberg et coll et Ronan Pierre

Les résultats comparatifs présentés dans le tableau... montrent que les éthers **17** ont une meilleure hydrophilie que les esters **11**, traduisant une bonne solubilité dans l'eau et par conséquent une micellisation tardive. Le comportement des éthers de saccharose **17** est assez similaire du tensioactif geminé synthétisé par Holmberg et coll<sup>210,211</sup>, avec des valeurs de CMC de l'ordre de  $20 \cdot 10^{-2}$  mmol/L.

La présence d'une chaîne lipophile entraîne un changement significatif des propriétés de surface. En effet, la CMC des éthers de saccharose préparés par Ronan Pierre<sup>221</sup> sont 5 fois plus élevés que les éthers **17**. Cette différence est liée à la présence d'une chaîne hydrophobe en plus sur les éthers **17** (Figure 52)



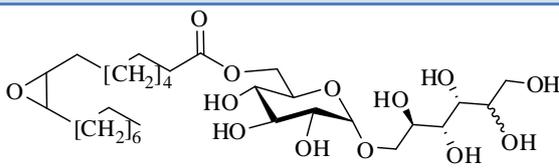
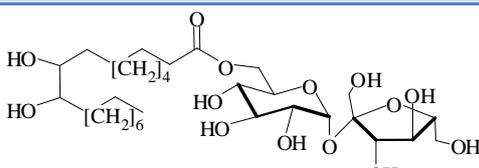
**Figure 52 :** influence de la présence d'une chaîne carbonée en plus sur la CMC

Cette observation est en accord avec la théorie de Tanford<sup>289</sup> qui explique que dans une série homologue de tensioactifs, l'accroissement du nombre de CH<sub>2</sub> de la chaîne alkyle entraîne une augmentation de l'enthalpie libre  $\Delta G_m^\circ = 2,3RT \log CMC$ , ce qui correspond à

une relation linéaire où plus le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe d'un tensioactif augmente, plus la valeur de sa CMC diminue.

#### IV.1.2.c.4. Influence du DS moyen

On a comparé les CMC d'esters (mono et polyesters) d'isomalt époxydé **7** et dihydroxy esters de saccharose **11** aux DS moyens respectifs de 1,4 et de 1,3 avec des monoesters d'isomalt **6** et de saccharose **9** (Tableau 31).

Composés	DS moyen	CMC (g/L)
<b>Esters d'isomalt</b>	1,4	$4,6 \cdot 10^{-2}$
 <p>+ régioisomères</p> <p>(monoesters d'isomalt <b>7</b>)</p>		$1,5 \cdot 10^{-2}$
<b>Esters de saccharose</b>	1,3	$5,2 \cdot 10^{-2}$
 <p>+ régioisomères</p> <p>(monoesters de saccharose <b>11</b>)</p>		$1 \cdot 10^{-2}$

**Tableau 31:** données des CMC des mélanges d'esters de saccharose et d'isomalt à des DS moyens connus

Ces résultats montrent que le DS moyen a une incidence sur l'hydrophilie des molécules tensioactives. Les CMC des esters de sucres (mono et polyesters) sont supérieures à ceux des monoesters. Cette observation est contraire à ce qui était attendu. En effet, on aurait supposé que la présence des polyesters, moins hydrophile que les monoesters induirait

l'abaissement de la CMC du tensioactif. Sans avoir de données théoriques et expérimentales complètes, nous pouvons attribuer ces résultats à un phénomène de synergie entre les monoesters et les polyesters.

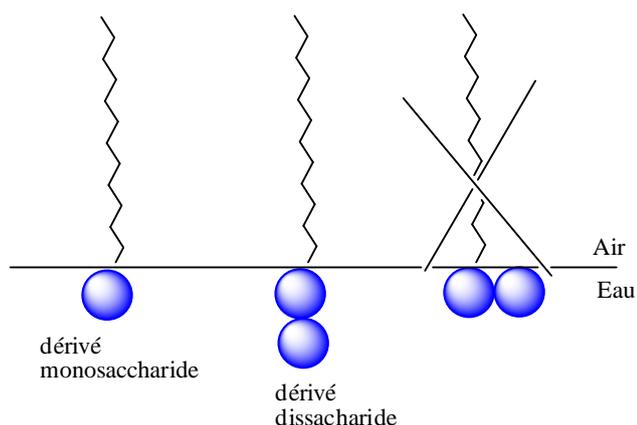
#### IV.1.2.c.5. Influence de la structure de l'amphiphile sur l'aire occupée

La taille de la tête polaire conditionne l'aire occupée par une molécule de tensioactif à des températures avoisinant 21-22°C, par conséquent, elle a un impact sur la forme des agrégats qui peuvent être formés. On a évalué les aires occupées par différents composés synthétisés (Tableau 32)

Composés	Aire occupée (Å <sup>2</sup> /molécule)
<b>Ester de sorbitol époxydé 5</b>	49,89
<b>Dihydroxy ester de sorbitol 6</b>	58,56
<b>Ester d'isomalt époxydé 7</b>	59,83
<b>Dihydroxy ester d'isomalt 8</b>	54,01
<b>Ester de saccharose époxydé 9</b>	46,35
<b>Dihydroxy ester de saccharose 11</b>	57,65
<b>Ethers de saccharose 17</b>	65,10

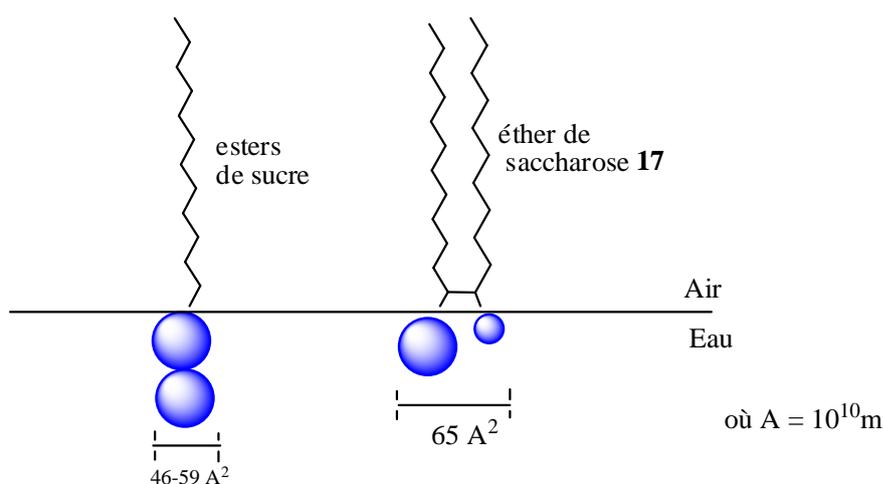
*Tableau 32: aires occupées par les différentes molécules des tensioactifs synthétisés*

On remarque que les aires occupées par les molécules d'esters de sucres ne sont pas liées à la taille de la tête polaire du surfactant, parce que les valeurs des aires sont voisines, que la tête polaire varie du monosaccharide ou disaccharide. De plus, la présence des groupements hydroxyles sur la chaîne grasse n'a pas d'influence sur l'aire occupée. L'agencement possible de ces composés à l'interface eau-air est illustré à la Figure 53



**Figure 53:** agencements possibles des esters de sucres synthétisés

Toutefois, une légère augmentation de l'aire occupée avec l'éther de saccharose **17** (65,1 Å<sup>2</sup>) est observée. Cela pourrait venir de la présence d'un groupement hydroxyle en α de la tête saccharidique. (Figure 54)



**Figure 54:** agencement possible des éthers de saccharose et comparaison avec les esters de sucres

Nous avons déterminé les agrégats possibles que pouvaient former l'éther de saccharose (65,1 Å<sup>2</sup>) et des esters de sucres (46-59 Å<sup>2</sup>) en solution. L'aire par molécule est comparée aux rapports  $v/l_t$  ( $3v/l_t = 63,2 \text{ Å}^2$  et  $2v/l_t = 42,1 \text{ Å}^2$ ). Les molécules des tensioactifs devraient s'organiser, à la CMC, en micelles directes sphériques (éthers de saccharose **17**) ou en micelles cylindriques ou discoïdes (esters de sucres). Ces considérations géométriques peuvent être confirmées par des analyses supplémentaires utilisant des techniques diverses comprenant des méthodes spectroscopiques (Raman, RPE, RMN, fluorescence), des méthodes

optiques (diffraction, diffusion, des rayons X ou des neutrons, réflectivité de la lumière), des mesures de conductivité, de densité...

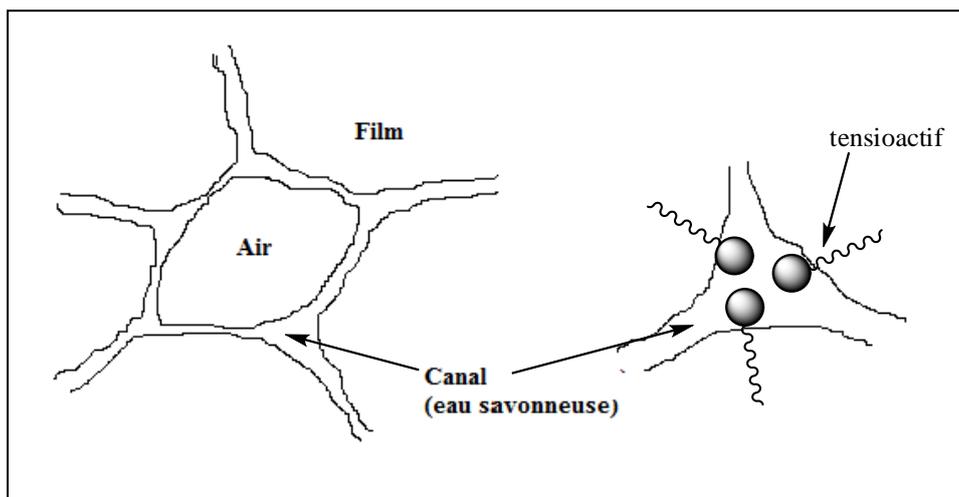
### **IV.1.3 Pouvoir moussant**

#### **IV.1.3.a. Généralités**

Une mousse est une dispersion instable d'un gaz, le plus souvent de l'air, dans un liquide. Il y a très peu de matière soluble ou liquide dans une mousse et beaucoup de gaz. C'est ce qui lui confère une faible densité. Dans une certaine mesure, une mousse peut être considérée comme un type d'émulsion entre un liquide et un gaz, où le gaz est la phase interne et le liquide, la phase continue. Les gaz utilisés pour fabriquer une mousse peuvent être de l'air ou du gaz carbonique. Ils sont parfois formés *in situ* par fermentation (levure) ou à l'aide d'un « porogène », une substance qui engendre des pores en se vaporisant sous l'effet d'une augmentation de température.

On distingue deux types de mousse : les mousses liquides et les mousses solides (ou sèches). Les mousses liquides ou mousses mobiles contiennent beaucoup de liquide et selon le type de phase continue, permet une décantation rapide. La mousse à raser ou la mousse de shampooing en sont des exemples. Les mousses sèches contiennent peu de liquide, comme les mousses de polyuréthane que l'on utilise pour fabriquer des sièges ou des revêtements, ou encore les mousses métalliques utilisées dans l'industrie automobile afin de diminuer le poids du véhicule.

Les liquides purs ne donnent pas de mousse stable, car les bulles qui apparaissent lors de la dispersion du gaz éclatent dès que l'agitation cesse. C'est pourquoi il est nécessaire de faire intervenir des composés aux propriétés tensioactives. Ces molécules, de part leur caractère amphiphile vont se placer aux interfaces air-solution et les stabiliser (Figure 55).



*Figure 55: structure d'une mousse liquide*

L'adsorption de molécules de tensioactif à la surface du film permet à celui-ci de résister à une réduction excessive de son épaisseur qui conduirait à la rupture. La stabilité des mousses est régie, par l'élasticité du film considérée comme le principal paramètre.

Dans le cas de l'utilisation de tensioactifs non-ioniques, les bulles de gaz sont plus grosses qu'avec des tensioactifs ioniques. Le drainage est le résultat de la gravité qui a tendance à tirer vers le bas le liquide contenu dans les films, il est dans ce cas plus rapide. Les tensioactifs non-ioniques sont généralement considérés comme des agents moussants d'efficacité faible ou modérée, ce qui leur permet d'être utilisés pour des applications comme le lavage des sols ou le lavage en machine. Leur large variété permet de couvrir une large gamme allant des agents anti-mousse aux «booster» de moussage.

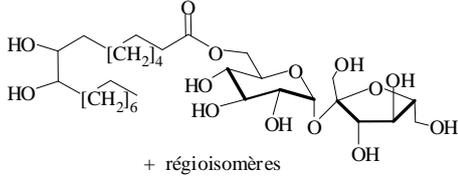
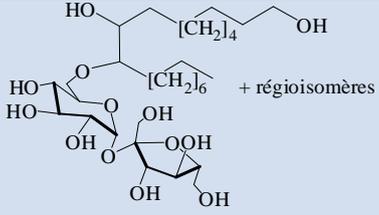
Il existe de nombreuses méthodes de détermination de pouvoir moussant d'un tensioactif. La plus connue est mesurée selon la méthode Ross-Miles qui permet d'évaluer un volume de mousse initial et sa stabilité dans le temps. Cette méthode, couramment utilisée en industrie est une mesure statique qui nécessite des volumes importants de solution de tensioactifs (environ 250 ml de solution). Dans le cas des composés synthétisés à l'échelle du laboratoire, la méthode utilisée a été décrite par Garofalakis et Murray<sup>290</sup>, et consiste à agiter verticalement un volume défini de la solution de tensioactifs dans un tube fermé puis à mesurer la hauteur de mousse et sa décroissance au cours du temps.

#### IV.1.3.b. Etude du pouvoir moussant des composés synthétisés

Les esters de saccharose, d'isomalt et les éthers de saccharose **17** sont les seuls composés parmi ceux choisis pour étudier les propriétés tensioactives qui présentaient un caractère moussant significatif. Leur pouvoir moussant a été évalué à température ambiante. Certains auteurs utilisent souvent la CMC des tensioactifs concernés, comme la concentration de mesure du pouvoir moussant. D'autres utilisent une concentration fixe (0,1% massique dans l'eau par exemple) pour évaluer les capacités moussantes des tensioactifs.

Pour une comparaison qualitative des propriétés moussantes des tensioactifs, nous avons mesuré la hauteur des mousses et sa stabilité en fonction du temps à une concentration massique de 0,1% dans l'eau (Tableau 33).

Composés	Capacité moussante (CM) (5s)
<p>+ régioisomères</p> <p><b>Monoesters d'isomalt 7</b></p>	9,4 cm
<p>+ régioisomères</p> <p><b>Monoesters d'isomalt 8</b></p>	9,1 cm
<p>+ régioisomères</p> <p><b>Monoesters de saccharose 9</b></p>	8,8 cm

 <p><b>Esters de saccharose 11</b></p>	8 cm
 <p><b>Monoéthers de saccharose 17</b></p>	6,1 cm
<b>SP70-C®</b>	2 cm

**Tableau 33:** capacité moussante des esters et éthers de sucres synthétisés

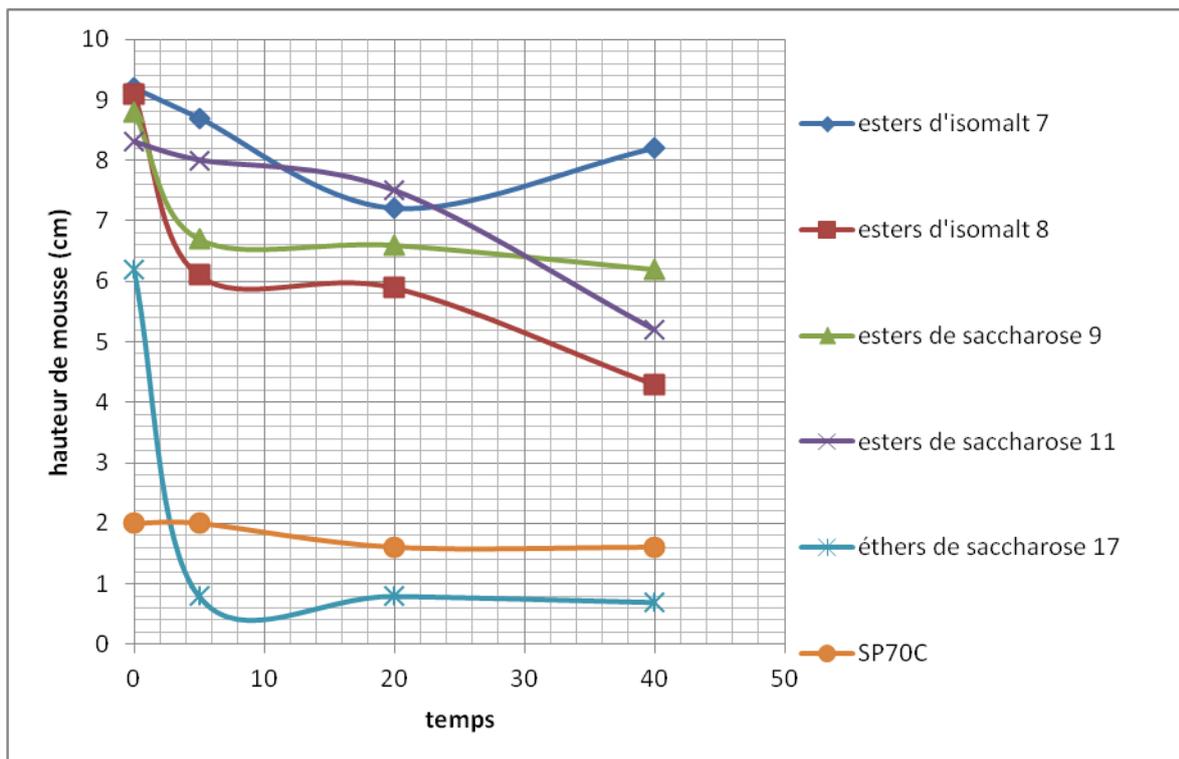
La hauteur initiale qui représente la capacité moussante des molécules des tensioactifs a été mesurée après 5 secondes. Les valeurs mesurées et décrites dans le Tableau 34 montrent que les esters de saccharose et d'isomalt époxydé ou diol ont une capacité moussante significative ( $\geq 6$  cm) de même que les monoéthers de saccharose **17**. Quant aux mono-stéarates de saccharose SP70-C®, ils ont montré une capacité moussante faible (2 cm). On a attribué cette observation à la présence d'autres esters dans le mélange comme les monopalmitates de saccharose qui modifient probablement le comportement des mousses formées. Pour essayer de comprendre l'influence de la présence d'autres composés avec les monoesters, on a évalué à la même concentration massique, les mesures des hauteurs de mousses avec des mélanges de mono-esters et de polyesters de DS moyens connus.

Composés	DSm	CM	Composés	DSm	CM	Composés	DSm	CM
Esters d'isomalt	1,4	8,7	Esters époxydé de saccharose	1,3	9	Esters diol de saccharose	1,3	8,3
Monoesters d'isomalt 7		9,4	Monoesters de saccharose 9		8,8	Monoesters de saccharose 11		8,1

**Tableau 34:** comparaison des capacités moussantes (CM) des mélanges des esters de sucre et des monoesters de sucres

On remarque que les mélanges d'esters de DS moyen avoisinant 1,3-1,4 ont des capacités moussantes similaires à celles des mono-esters seuls. Ces résultats ne confirment pas l'hypothèse évoquée sur l'influence que pouvait engendrer la présence d'autres monoesters que les mono-stéarates de saccharose (SP70-C®) sur la capacité moussante de ce mélange.

Nous avons ensuite réalisé l'étude de la stabilité moussante des composés synthétisés en fonction du temps (Figure 56).



**Figure 56:** stabilité de la mousse en fonction sur le temps

La mesure de la hauteur de mousse par rapport aux temps à la même concentration massique (0,1%) montrent une bonne stabilité des mousses avec des esters de sucres. De plus, malgré une faible capacité moussante du stéarate de saccharose commercial (SP70-C®) (2cm), on remarque une persistance de la hauteur de mousse au bout de 5, 20 et 40 minutes. Cependant, les éthers de saccharose **17** montrent une très faible stabilité des mousses, bien qu'ils présentent une capacité moussante de même ordre de grandeur que les esters (6,2cm). La cassure est atteinte rapidement après 5 secondes.

#### **IV.1.4. Conclusion**

Des propriétés physicochimiques des esters de sucres ont été évaluées et comparées aux propriétés des éthers de saccharose et à un produit commercial à usage courant (SP70-C®). Les résultats obtenus et interprétés révèlent que les nouveaux esters de sucres synthétisés et les éthers de saccharose présentent des propriétés tensioactives intéressantes, tant au niveau de la CMC que de leur pouvoir moussant. Le pouvoir moussant pourrait être modulé si les mesures étaient réalisées à des concentrations plus importantes que 0,1% massique.

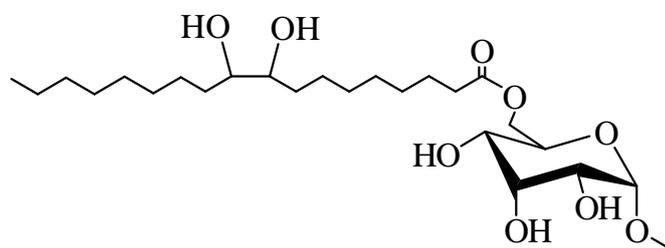
A ces propriétés, il serait nécessaire de rajouter les évaluations d'autres propriétés telles que les tests de biodégradabilité, de toxicité ou du pouvoir émulsionnant afin de valoriser leur utilisation pour des domaines d'applications tels que l'alimentation, la détergence, la cosmétique et la formulation dans d'autres domaines industriels.

**La section qui va suivre est l'évaluation en polymérisation des composés glycolipidiques de type dihydroxy-stéarate de sucres synthétisés au courant de la thèse.**

**L'étude en collaboration avec le LCPO (Bordeaux), a été réalisée par Aurélie BOYER et Henry CRAMAIL et a permis le dépôt d'un brevet d'invention.**

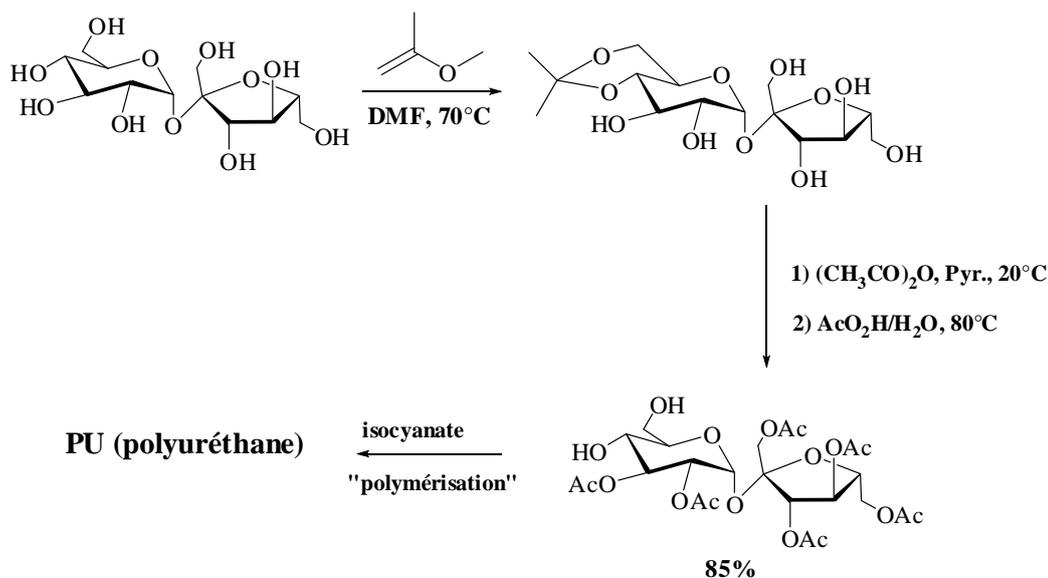
## IV.2. Synthèse de nouveaux polyuréthanes issus de dérivé d'oléate de sucre

Cette partie traite de la polymérisation d'un nouveau polyol glycolipidique. Il s'agit d'un dérivé d'oléate de sucre di-hydroxylé possédant un groupement hydroxyle en milieu de la chaîne hydrophobe et un groupement saccharidique en position terminale à l'exemple du dihydroxy-stéarate de méthylglucoside **4** (Figure 57). Ce monoester est obtenu en trois étapes à partir de la transestérification de l'oléate de méthyle époxydé **1**, obtenu au préalable par époxydation de l'oléate de méthyle, suivi de l'hydrolyse de l'époxyde d'oléate de méthylglucoside **2** en diol **4** en présence de l'acide phosphorique catalytique dans l'eau et un co-solvant miscible à l'eau comme le DMI (diméthylisosorbide) ou le DMSO.



*Figure 57 : Structure du dihydroxy-stéarate de méthylglucoside 4.*

La plupart des glycopolymères<sup>291</sup> (polymères dont la structure comporte des groupements saccharidiques) synthétisés sont issus de dérivés vinyliques<sup>292</sup>, acryliques<sup>293,294,295</sup> ou acryloyles<sup>296</sup> sur lesquels sont incorporés des groupements saccharides pendants. La synthèse de polyuréthanes linéaires issus de dérivés glycosidiques a été très peu étudiée car il est difficile d'obtenir un monomère possédant une fonctionnalité de deux, la plupart des sucres possédant plus de 4 fonctions alcool réactives. Néanmoins, dans les années 1990, Deffieux et ses collaborateurs ont travaillé sur la synthèse de polyuréthanes linéaires à partir de seulement deux fonctions hydroxyles du sucrose, les autres alcools secondaires ayant été préalablement protégés (Schéma 107).<sup>297</sup>



*Schéma 107: synthèse de polyuréthane à partir de saccharose protégé<sup>288</sup>*

Dans le cadre de cette étude, la structure du monoester **4** se révèle très intéressante en raison de ses multiples fonctions alcool qui en font un précurseur potentiel de réseaux polyuréthane. Après avoir décrit les différentes méthodes de synthèse qui permettent l'obtention de polyuréthanes linéaires ou de réseaux à partir de l'ester **4**, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la modulation des propriétés thermomécaniques de copolymères préparés à partir de l'ester **4** et de l'oléate de pentanol hydroxylé.

#### IV.2.1. Synthèse de polyuréthane à partir du dihydroxy-stéarate de méthylglucoside **4**

##### IV.2.1.a. Analyse spectrale de l'ester **4**

La structure chimique de l'ester **4** est confirmée par l'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  (Figure 58) et RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 59) réalisés respectivement dans le DMF- $d^7$  et le DMSO- $d^6$ . Les signaux relatifs aux protons *e*, *f*, *g*, *h*, *i* et *j* du groupement glycoside se situent entre 4,2 et 5,6 ppm. Le multiplet situé à 4,4 ppm correspond aux protons *b* des carbones porteurs des fonctions hydroxyles de la chaîne C18. Sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$ , les signaux correspondants aux carbones du groupement glycoside se trouvent entre 50 et 75 ppm et ceux des deux carbones *b* se situent à 73,1 ppm.

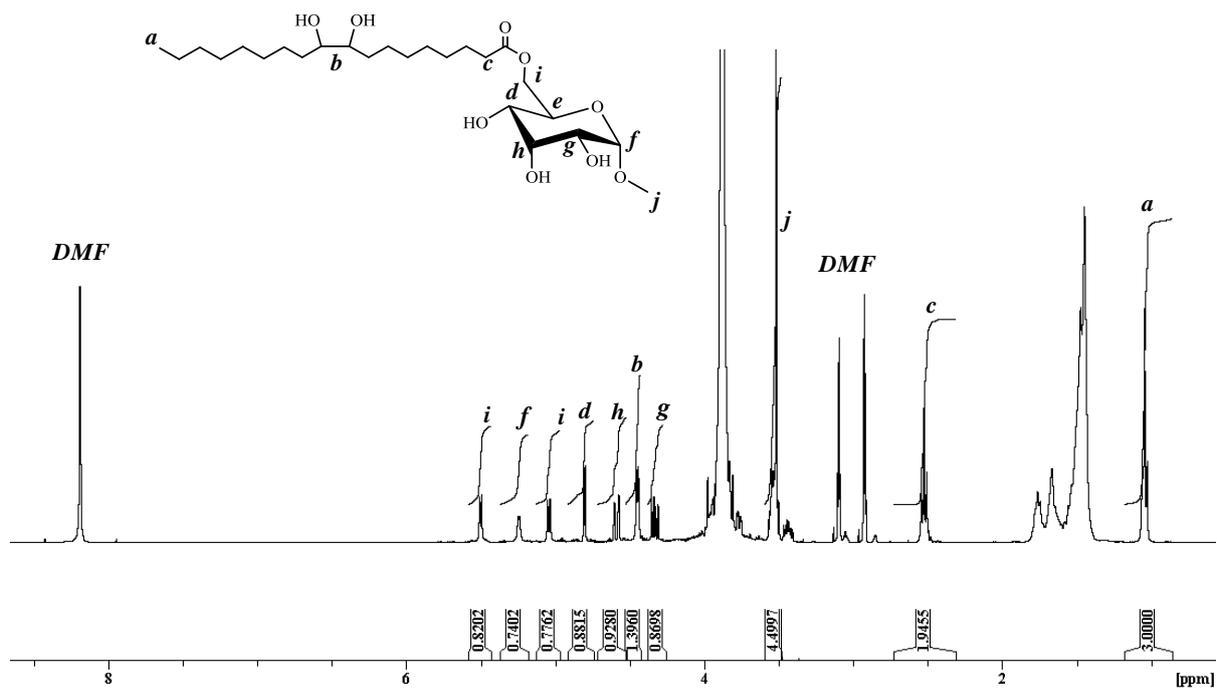


Figure 58: spectre de RMN  $^1\text{H}$  de l'ester 4 ( $\text{DMF-d}^7$ , 400 MHz).

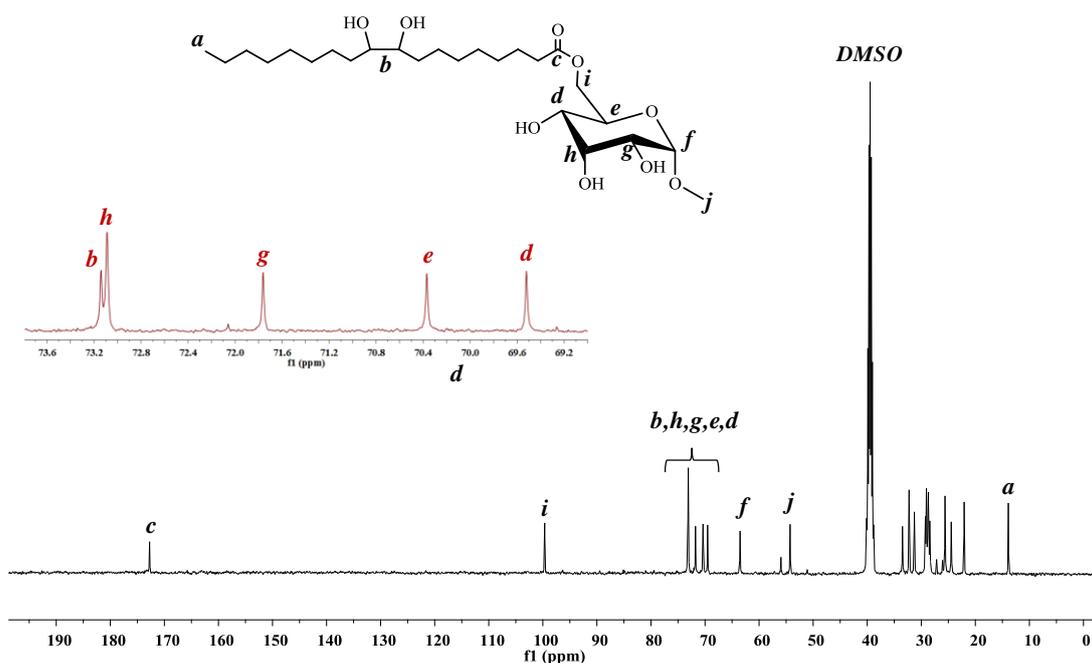
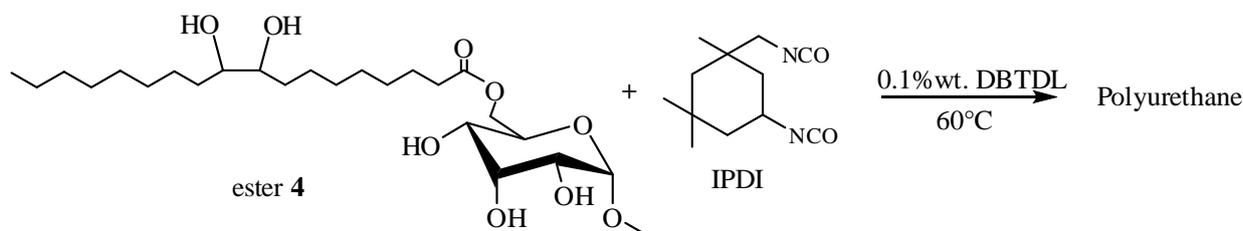


Figure 59: spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  de l'ester 4 ( $\text{DMSO-d}^6$ , 400 MHz).

#### IV.2.1.b. Méthodologie

L'ester **4** a été testé comme polyol dans la synthèse de nouveaux polyuréthanes, en présence d'IPDI (diisocyanate d'isophrone) comme co-monomère (Schéma 108). Les polymérisations ont été catalysées par le DBTDL (0,1%wt.) (Dilaurate de dibutyl étain) et

menées à 60°C. Lorsque la réaction est réalisée en masse et pour un rapport molaire NCO/OH de 1, le milieu se fige au bout de quelques minutes, entraînant un mélange hétérogène difficile à caractériser. Pour pallier cette difficulté, on a choisi d'effectuer la polymérisation dans un solvant (THF ou DMF) afin d'améliorer la solubilité des réactifs. Ces derniers sont alors solubilisés à 20% en masse par rapport à la masse totale.



**Schéma 108:** réaction de l'ester 4 avec l'IPDI à 60°C en présence de DBTDL.

Le suivi de chaque polymérisation a été réalisé par spectroscopie infrarouge, grâce à la disparition de la bande de vibration des fonctions isocyanate à 2250  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que l'apparition de celle des fonctions uréthane localisée à 1530  $\text{cm}^{-1}$ . La réaction est considérée comme finie lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate n'évolue plus.

#### IV.2.1.b.1. Polymérisation dans le THF

Le Tableau 35 rassemble les résultats des polymérisations réalisées dans le THF, pour différents rapports molaires fonctions isocyanate / fonctions alcool.

	Rapport molaire IPDI/ester 4	Durée de la réaction <sup>a</sup>	Conversion NCO	Solubilité du polymère <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> (g/mol) / IP <sup>c</sup>	T <sub>g</sub> (°C) <sup>d</sup>
1	2,5/1	20h	Incomplète	Insoluble dans le THF	-	-
2	1,75/1	20h	Incomplète	Insoluble dans le THF	-	-
3	1,25/1	20h	Incomplète	Insoluble dans le THF	-	-
4	0,95/1	20h	Totale	Soluble dans le THF	13 500 / 1,7	39
5	0,5/1	20h	Totale	Soluble dans le THF	8 500 / 1,5	38

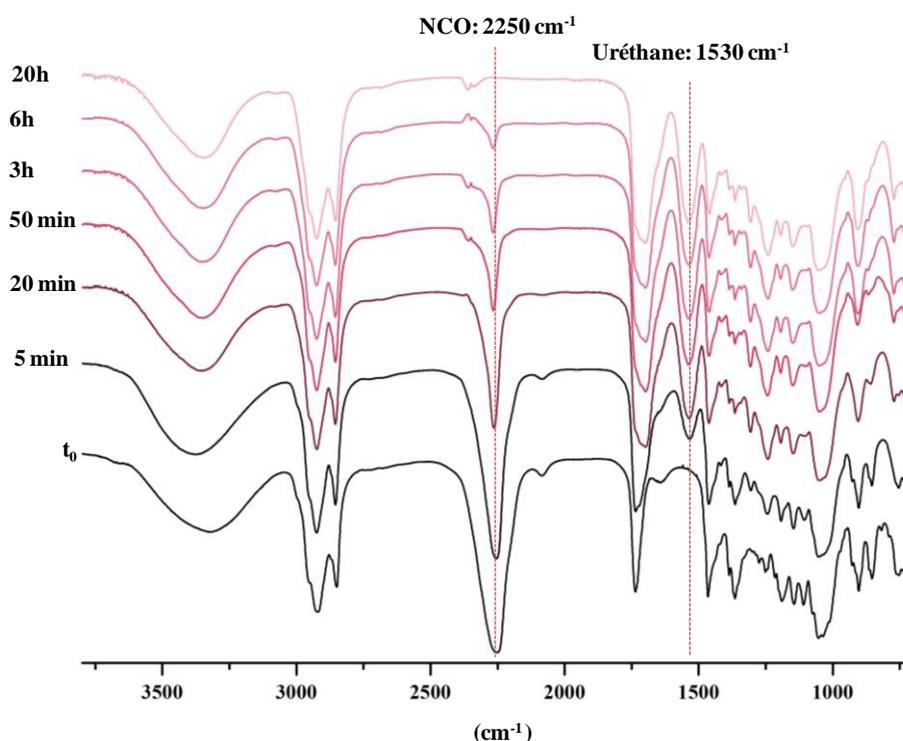
<sup>a</sup>Déterminée lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate à 2250  $\text{cm}^{-1}$  n'évolue plus. <sup>b</sup> Solubilité du polymère dans le solvant lorsque la réaction n'évolue plus. <sup>c</sup> SEC, solvant DMF, étalonnage PS, IP=dispersité= $M_w/M_n$ . <sup>d</sup> DSC, rampe de -100°C à 150°C, à 10°C/min.

**Tableau 35:** résultats expérimentaux des polymérisations réalisées à partir de l'ester 4 et de l'IPDI dans le THF.

Lorsque la polymérisation est réalisée en proportion stœchiométrique de fonctions isocyanate par rapport aux fonctions alcool, on s'attend à l'obtention d'un réseau et à une conversion totale des fonctions réactives (entrée **1**). Or, même si le caractère insoluble du polymère dans le THF témoigne d'une contribution d'au moins 3 fonctions alcool de l'ester **4**, l'analyse par infrarouge du polyuréthane montre la présence de fonctions alcool et isocyanate résiduelles. En effet, la bande de vibration des fonctions isocyanate à  $2250\text{ cm}^{-1}$  diminue pendant 20h mais ne disparaît pas complètement.

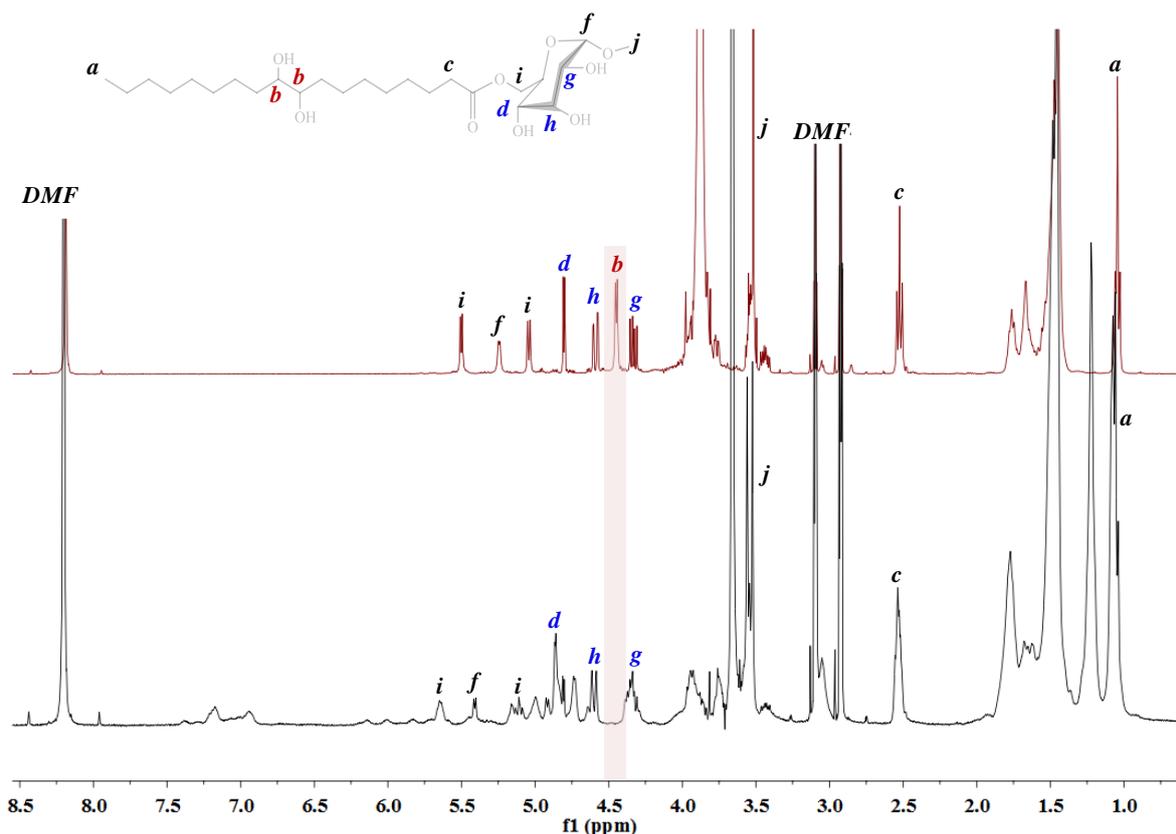
Ces observations sont toujours valables lorsque les fonctions isocyanate sont introduites en défaut (entrées **2** et **3**). En effet, pour des rapports molaires compris entre 1,25 et 2,5, la conversion des fonctions isocyanate reste incomplète, ce qui se traduit par une absence de réactivité de certaines fonctions alcool.

Pour des rapports molaires inférieurs ou égaux à 0,95, la conversion des fonctions isocyanate est complète au bout de 20h comme le montre le suivi cinétique en infrarouge sur la Figure 60. De plus, les polyuréthanes ainsi obtenus sont solubles dans le THF (entrées **4** et **5**). Ces résultats amènent à penser que cette valeur seuil de 0,95 correspond à ne considérer que la seule contribution de seulement deux fonctions alcool sur les cinq que comporte ce polyol.



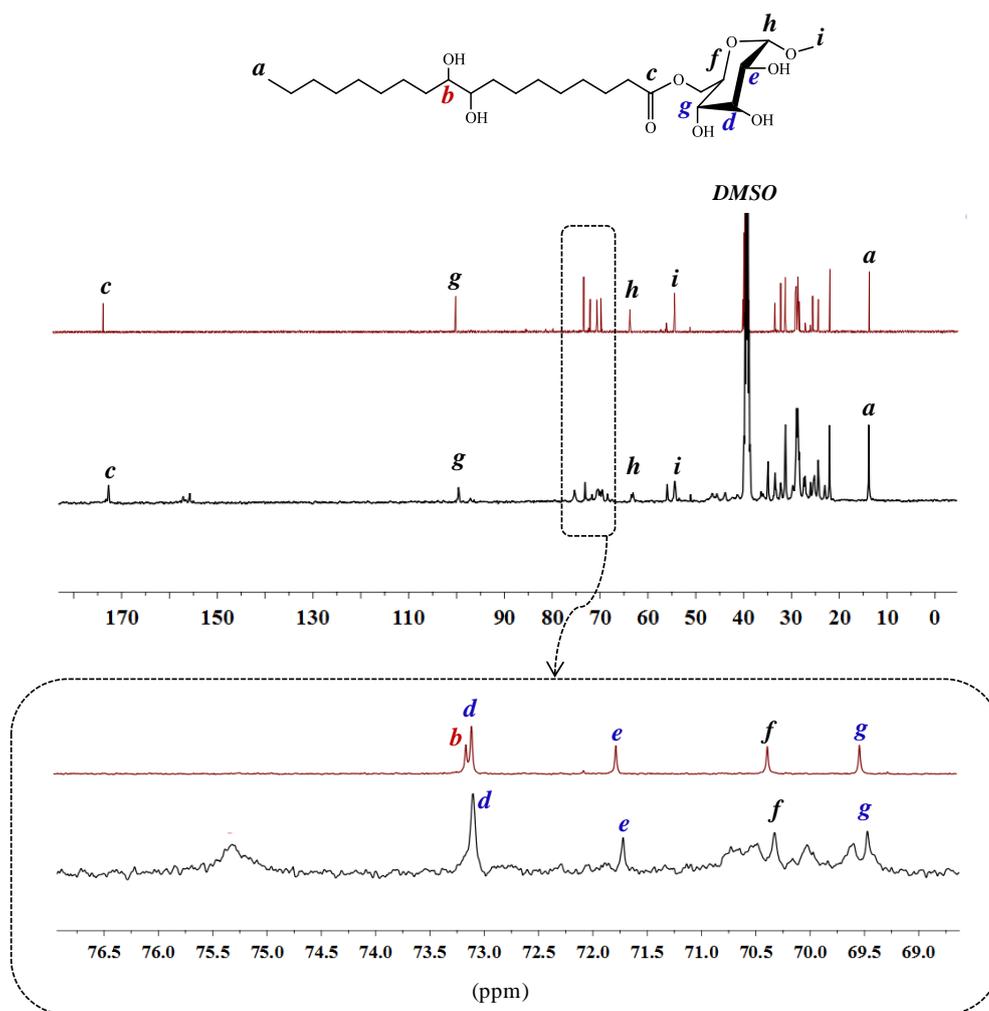
**Figure 60:** suivi cinétique par spectroscopie infrarouge de la polymérisation de l'ester **4** avec l'IPDI.

L'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  du polyuréthane obtenu révèle la disparition du signal à 4,40 ppm des deux protons **b** des carbones porteurs des fonctions alcools de la chaîne C18 (Figure 61). À l'inverse, les signaux localisés à 4,25 ppm, 4,50 ppm et 4,75 ppm relatifs aux protons **d**, **g** et **h** des carbones porteurs des fonctions alcool du groupement glycoside n'ont pas disparu, ce qui semble indiquer que ces fonctions alcools n'ont pas réagi lors de la polymérisation.



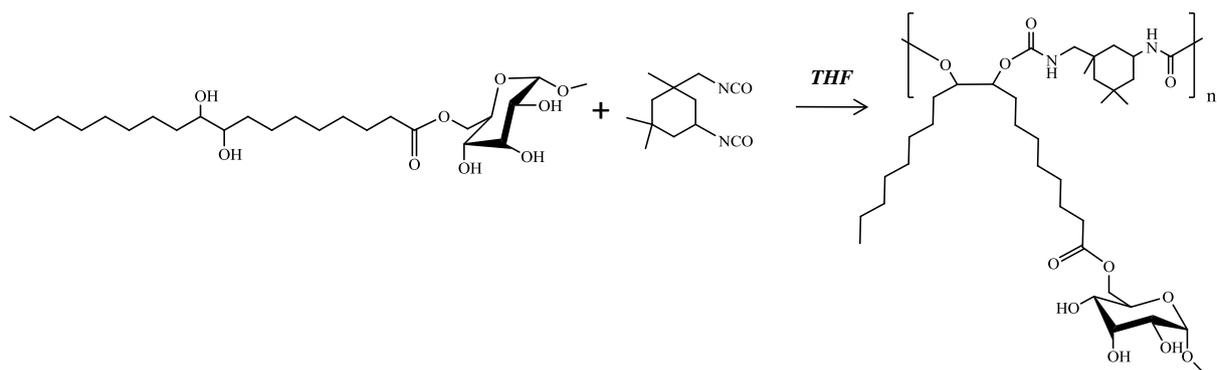
**Figure 61:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMF-d}^7$ , 400 MHz) de l'ester **4** (en rouge) et du polyuréthane linéaire (en noir).

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du polyuréthane représenté sur la Figure 62 confirme les résultats obtenus précédemment. La comparaison avec le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de l'ester **4** montre que les fonctions alcools de la chaîne C18 ont été consommées alors que celles du groupement glycoside ont été conservées. En effet, le signal à 73,1 ppm relatif aux deux carbones **b** porteurs des alcools de la chaîne C18 disparaît à la fin de la polymérisation, alors que les pics à 73,0 ppm, 71,7 ppm et 69,5 ppm correspondants respectivement aux carbones **e**, **d** et **g** du groupement glycoside sont encore présents.



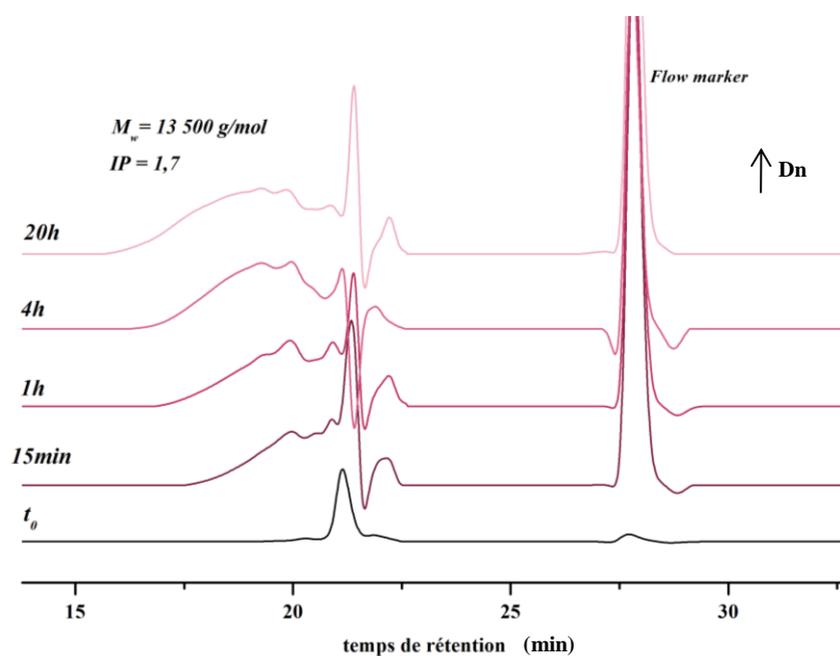
**Figure 62** : spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}^6$ , 400 MHz) de l'ester **4** (en rouge) et du polyuréthane linéaire (en noir).

Le fait que les deux fonctions alcool de la chaîne C18 réagissent prioritairement dans le THF paraît plausible dans la mesure où le glucose n'est pas soluble dans le THF, contrairement aux dérivés d'acide gras. La sélectivité de ces deux types de fonction alcool dans ce solvant permet donc d'obtenir des polyuréthanes linéaires pour un rapport molaire (IPDI/ester **4**) proche de 1. La réaction envisagée est alors la suivante (Schéma 109) :



**Schéma 109:** polymérisation de l'ester **4** avec l'IPDI dans le THF conduisant à la synthèse d'un polyuréthane linéaire.

Un suivi des masses molaires a été réalisé dans l'essai **4**, c'est-à-dire pour un rapport molaire NCO/OH optimisé conduisant à un polyuréthane linéaire (Figure 63). Dans ce cas, un polyuréthane de l'ordre de  $M_w=13\,500$  g/mol est obtenu. La relative faible valeur de la masse molaire est sûrement due au fait que l'on n'a pas atteint la parfaite stoechiométrie des fonctions alcool de la chaîne C18 par rapport aux fonctions isocyanate.



**Figure 63 :** évolution du chromatogramme SEC du polyuréthane linéaire préparé à partir de l'ester **4** et de l'IPDI à 60°C (étalonnage PS, solvant DMF).

La polymérisation de l'ester **4** avec l'IPDI dans le THF a donné des polyuréthanes linéaires pour un rapport molaire IPDI/ester **4** de 0,95. Il est ensuite apparu intéressant de choisir un solvant qui favorise l'obtention d'un réseau 3D.

#### IV.2.1.b.2. Polymérisation dans le DMF

Des essais de polymérisation ont aussi été réalisés dans le DMF, qui s'avère être un bon solvant de l'ester **4**. Le Tableau 36 rassemble les résultats obtenus lors des polymérisations effectuées dans ce solvant, pour différents rapports molaires IPDI/ester **4**.

	Rapport molaire IPDI/ester <b>4</b>	Durée de la réaction <sup>a</sup>	Conversion NCO	Solubilité du polymère <sup>b</sup>	Tg (°C) <sup>c</sup>
<b>1</b>	2,5/1	15h	Totale	Insoluble dans le DMF	149
<b>2</b>	1,75/1	15h	Totale	Insoluble dans le DMF	99
<b>3</b>	1,25/1	15h	Totale	Insoluble dans le DMF	69
<b>4</b>	1/2	15h	Totale	Insoluble dans le DMF	35

<sup>a</sup>Déterminée lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate à  $2250\text{ cm}^{-1}$  n'évolue plus. <sup>b</sup>Solubilité du polymère dans le solvant lorsque la réaction n'évolue plus. <sup>c</sup>DSC, rampe de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

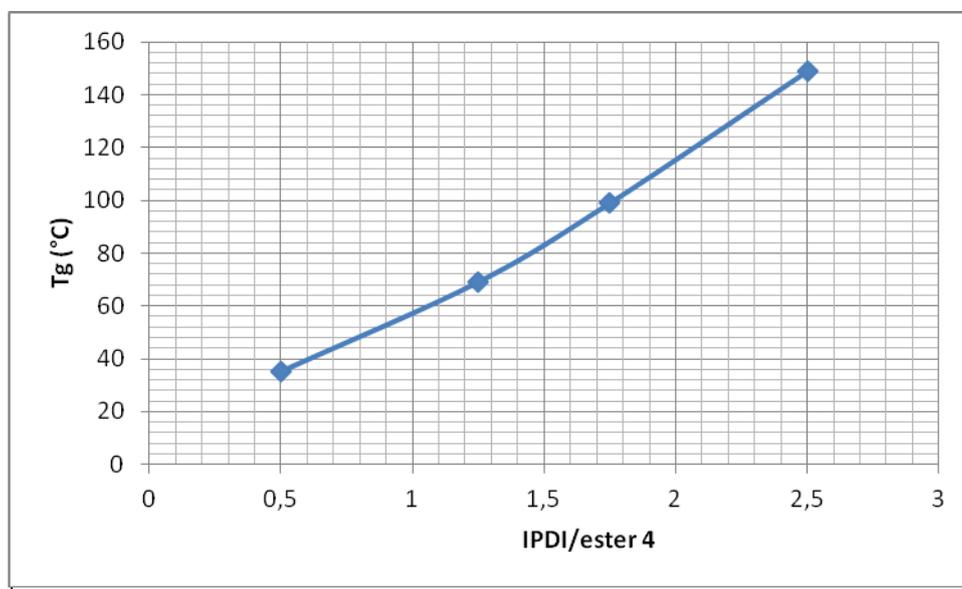
**Tableau 36** : résultats expérimentaux des polymérisations réalisées à partir de l'ester **4** et de l'IPDI dans le DMF.

Toutes les polymérisations menées pour des rapports molaires variant de 0,5 à 2,5 conduisent à une conversion totale des fonctions isocyanate et à l'obtention de polymères insolubles dans le DMF. Ce résultat s'explique logiquement par l'entière réactivité des cinq fonctions alcool dans ce solvant.

#### IV.2.1.b.3. Analyse thermomécanique des polyuréthanes

La caractérisation des polyuréthanes par analyse enthalpique différentielle révèle des T<sub>g</sub> proches de  $38^{\circ}\text{C}$  pour les polyuréthanes linéaires et allant de  $35$  à  $149^{\circ}\text{C}$  pour les réseaux 3D. Les propriétés thermiques des réseaux peuvent en effet être modulées selon la valeur du

rapport molaire IPDI/ester **4** qui influe directement sur la densité du réseau. Les températures de transition vitreuse varient alors de 35°C pour un rapport molaire de 0,5 à 149°C pour un rapport molaire de 2,5 (Figure 64).

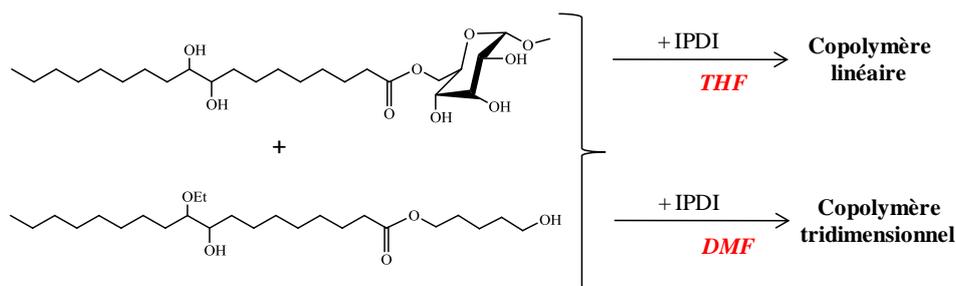


**Figure 64** : évolution de la  $T_g$  du réseau 3D en fonction du rapport molaire IPDI/ester **4**.

Les polyuréthanes synthétisés à partir de dérivés d'acides gras présentent la plupart du temps des  $T_g$  basses, souvent négatives. C'est par exemple le cas des polyuréthanes linéaires issus des diols C18-R-C18 issus de triglycérides d'huiles végétales,<sup>298,299</sup> pour lesquels les  $T_g$  ne dépassent pas -15°C. À l'inverse, les polyuréthanes issus de l'ester **4** présentent des  $T_g$  bien plus hautes. L'incorporation de motifs glycosides dans les polyuréthanes issus de synthons à base oléique pourrait donc être une solution pour augmenter la  $T_g$  de ces matériaux. C'est ce que nous avons testé.

#### IV.2.2. Synthèse de copolymères issus de l'ester **4** et de l'oléate de pentanol

Dans l'objectif de moduler les propriétés thermomécaniques de polyuréthanes de basses  $T_g$ , une série de copolymères ont été synthétisés à partir de l'oléate de pentanol hydroxy-éthoxylé (OPH) et de l'ester **4**. Des polyuréthanes linéaires ou des réseaux 3D ont été formés selon la nature du solvant utilisé lors de la polymérisation (Schéma 110).

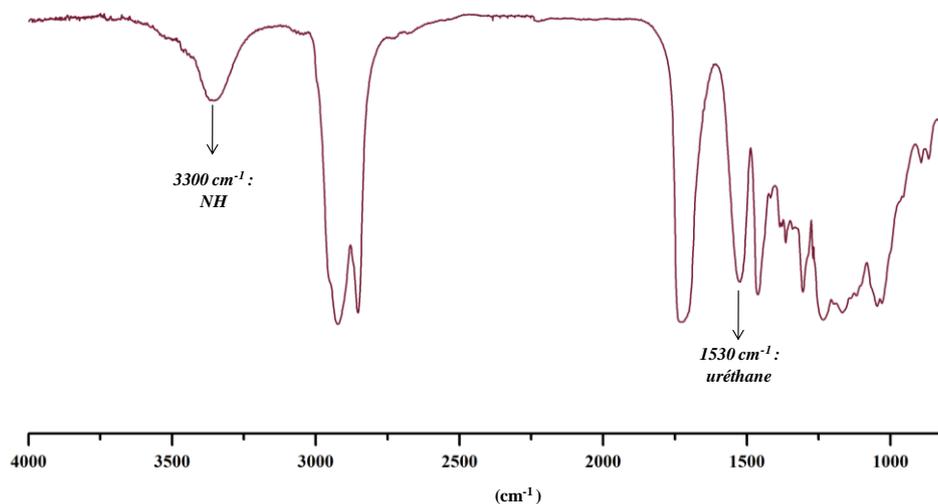


**Schéma 110:** synthèse de copolymères linéaires statistiques ou de réseaux 3D issus du mélange ester 4/OPH.

#### IV.2.2.a. Synthèse de réseaux 3d a partir de copolymères ester 4/OPH

Les réactions de polymérisation ont été effectuées dans le DMF, l'IPDI étant introduit en proportion stœchiométrique par rapport au nombre total de fonctions alcool. Les copolymères ester 4/OPH sont préparés à partir de différentes fractions molaires en ester 4.

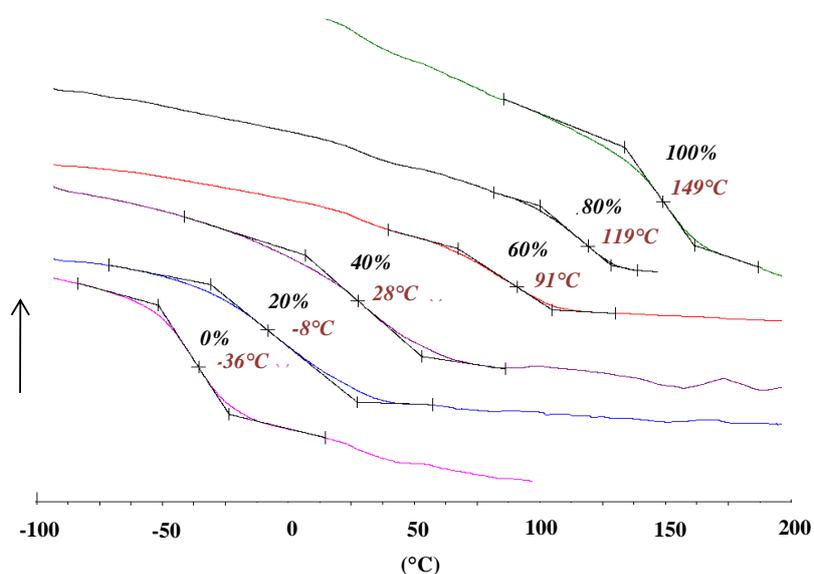
La conversion totale est atteinte lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate disparaît complètement en infrarouge. La Figure 65 représente à titre d'exemple le spectre infrarouge d'un réseau de polyuréthane ester 4/OPH préparé à partir de 20% molaire en ester 4.



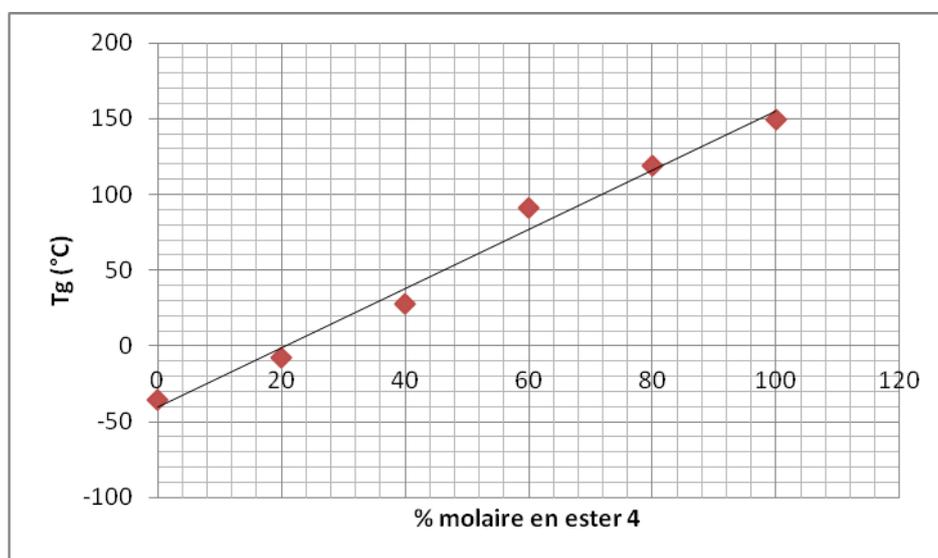
**Figure 65 :** Spectre infrarouge d'un réseau de polyuréthane ester 4/OPH préparé à partir de 20% molaire en ester 4.

L'analyse par AED des polyuréthanes résultants révèle clairement l'influence de l'ester 4 sur la  $T_g$  du matériau (Figure 66), celle-ci augmentant linéairement avec la fraction

molaire en ester **4**. Elle varie de  $-36^{\circ}\text{C}$  pour un taux en ester **4** de 0% à  $149^{\circ}\text{C}$  pour 100% d'ester **4** incorporé (Figure 67).



**Figure 66:** thermogrammes des réseaux de polyuréthanes ester **4**/OPH préparés à partir de fractions molaires en ester **4** variant de 0 à 100% (rampe  $-100$  à  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) dans le DMF.



**Figure 67 :** évolution de la  $T_g$  des réseaux de polyuréthanes en fonction de la fraction molaire en ester **4** dans le DMF.

Ce résultat est très intéressant car il permet l'accès à des réseaux de polyuréthanes biosourcés présentant des propriétés thermomécaniques modulables.

#### IV.2.2.b. Synthèse de copolymères linéaires

Les polymérisations ont été réalisées dans le THF. Seules les deux fonctions alcools de la chaîne C18 de l'ester **4** et les deux fonctions alcools de l'OPH sont prises en compte pour calculer la quantité d'IPDI à ajouter. Comme précédemment, l'ester **4** est ajouté à différentes fractions molaires variant de 0 à 100%. Les conversions totales sont atteintes lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate a complètement disparu en Infrarouge. Le Tableau 37 rassemble les valeurs des masses molaires et des  $T_g$  des polyuréthanes obtenus dans le THF.

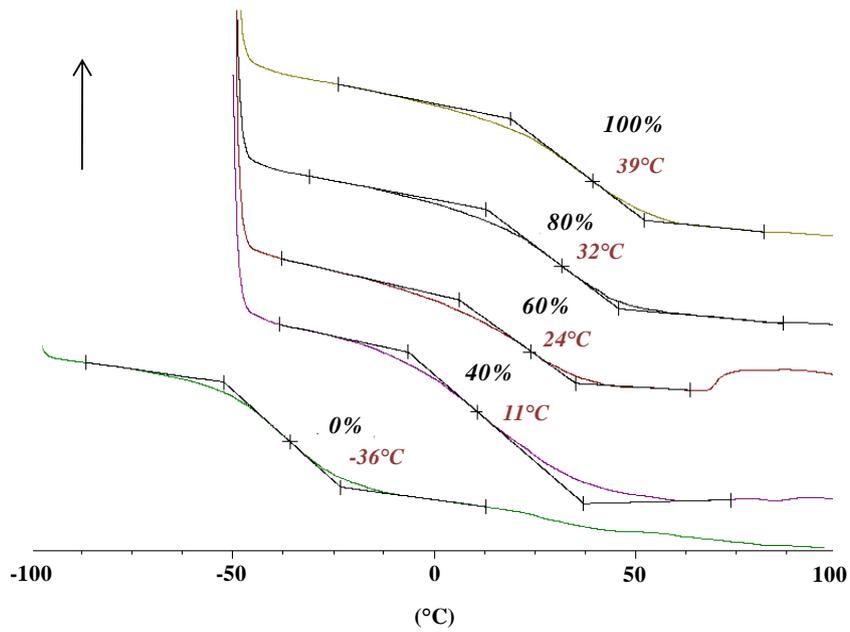
	Fraction molaire en AOG	$M_w$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C) <sup>b</sup>
<b>1</b>	0%	15 600	1,8	-36
<b>2</b>	40%	14 500	1,8	11
<b>3</b>	60%	13 100	1,7	24
<b>4</b>	80%	12 900	1,6	32
<b>5</b>	100%	13 500	1,7	39

<sup>a</sup> SEC, solvant DMF, étalonnage PS. <sup>b</sup> DSC, rampe de -50°C à 100°C, 10°C/min.

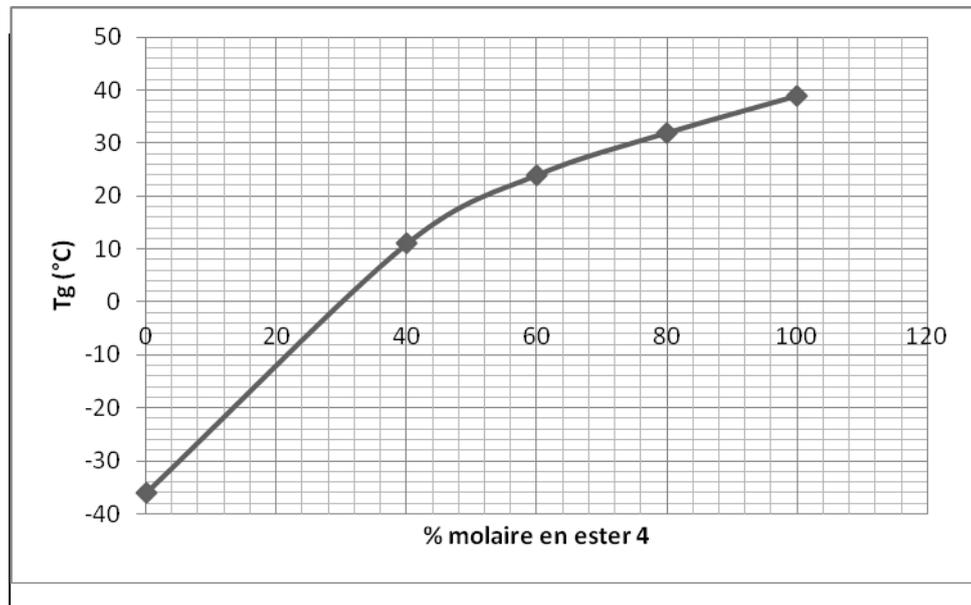
**Tableau 37:** Masses molaires et  $T_g$  des polyuréthanes linéaires ester **4**/OPH en fonction de la fraction molaire en ester **4** dans le THF.

Les valeurs des masses molaires des copolymères ester **4**/OPH varient légèrement en fonction de la proportion en ester **4**, la plus grande (15 600 g/mol) étant obtenue pour l'homopolymère préparé à partir de l'OPH. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce dernier possède une fonction alcool terminal plus réactive.

Les thermogrammes obtenus par DSC révèlent logiquement des  $T_g$  plus basses que celles des réseaux de polyuréthane, entre -36 et 39°C (Figure 68). L'évolution de la  $T_g$  des polyuréthanes linéaires en fonction de la proportion en ester **4** semble suivre une tendance polynomiale, contrairement au cas précédant (Figure 69).



**Figure 68** : thermogrammes DSC des polyuréthanes linéaires ester 4/OPH préparés à partir de fractions molaires en ester 4 variant de 0 à 100% (rampe -100 à 100°C pour le polyuréthane issu du MEP seul et rampe de -50 à 100°C pour les autres, 10°C/min).



**Figure 69** : évolution de la T<sub>g</sub> des polyuréthanes linéaires en fonction de la fraction molaire en ester 4 dans le THF

### IV.2.3. Conclusion

De nouveaux polyuréthanes ont été synthétisés à partir du dihydroxy-stéarate de méthylglucoside **4** possédant 5 fonctions alcool dont 2 sur la chaîne C18. La fonctionnalité de ce synthon est facilement contrôlée en sélectionnant un solvant approprié. En effet, l'utilisation de THF inhibe la réactivité des fonctions alcools situées sur le groupement glycoside, ce qui permet l'obtention de polyuréthanes linéaires de masses molaires proches de 14 000 g/mol et de  $T_g$  égale à 39°C. Les polymérisations réalisées dans le DMF ont conduit à des réseaux 3D car toutes les fonctions alcool sont consommées, la  $T_g$  du polymère le plus dense atteignant 149°C. L'incorporation de l'ester **4** a permis de moduler les propriétés thermomécaniques de polyuréthanes de basse  $T_g$  issus de l'oléate de pentanol. Des réseaux de copolyuréthanes et des copolyuréthanes thermoplastiques ont été préparés à partir de différentes fractions molaires en ester **4**, donnant des  $T_g$  allant de -36°C (0% d'ester **4**) à 149°C (100% d'ester **4**) dans le cas de réseaux (dans le DMF), et de -36°C à 39°C pour les homologues linéaires (dans le THF). Cette famille de monomères qui combine des dérivés d'huiles végétales et de sucres nous semble particulièrement intéressante et ouvre la voie à de nouveaux matériaux biosourcés aux propriétés originales. De ce fait, l'étude de polymérisation dans ces conditions sera envisagée avec les monodihydroxy-stéarate de saccharose **11**, d'isomalt **8** ou de sorbitol **6**.

# **CONCLUSION GENERALE**



## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail consistait à explorer une nouvelle voie de synthèse de molécules amphiphiles biosourcées, à partir de dérivés d'esters d'huiles végétales époxydées et de polyols non protégés issus de la biomasse comme des mono ou disaccharides. En fonction des deux groupements fonctionnalisables ester et époxyde de l'ester gras époxydé, une étude consacrée à la chimiosélectivité de la réaction avec des polyols a montré qu'on pouvait obtenir sélectivement des esters de sucres par transestérification ou des hydroxyéthers de sucres par ouverture d'époxyde. Cette nouvelle gamme de tensioactifs a été ciblée pour répondre à des applications en émulsification ou à la préparation de nouveaux polymères biosourcés.

Dans les conditions basiques, la réaction entre l'oléate de méthyle époxydé avec un mono ou un disaccharide non protégé a conduit exclusivement aux produits de transestérification avec des rendements allant de 54 à 97%. Ainsi, de nouveaux esters époxydés ont été obtenus à partir des sucres tels que l' $\alpha$ -D-méthylglucoside, le sorbitol, l'isomalt ou le saccharose. De plus, l'hydrolyse de l'époxyde des esters obtenus préalablement en présence catalytique d'acide phosphorique, a conduit à de nouveaux dérivés d'esters de glycoside dihydroxylés avec les têtes polaires glucidiques citées ci-dessus. Au cours de cette étape, des co-solvants de l'eau comme le diméthylisorbide (DMI) ou le DMSO ont été utilisés avec des dérivés glycolipidiques à base de monosaccharides ( $\alpha$ -D-méthylglucoside, sorbitol) ou sans assistance de co-solvant (isomalt). Compte tenu de l'instabilité de la liaison glycosidique du saccharose, les monodihydroxy stéarate de saccharose ont été obtenus par transestérification du dihydroxystéarate de méthyle avec le saccharose par inversion des étapes de la séquence précédente.

Concernant l'ouverture de l'époxyde en position non terminale, plusieurs approches ont été étudiées.

Une étude exploratoire a d'abord été menée pour former une nouvelle famille d'hydroxyalkyléthers par ouverture d'époxyde en position centrale par un mono ou un disaccharide en utilisant l'alcool oléique époxydé et protégé au préalable par benzylolation. Le but était d'étudier les spécificités de la réaction entre un alcool gras époxydé en milieu de chaîne avec un polyol sans compétition possible de transestérification. L'éthérisation par ouverture d'époxyde par l' $\alpha$ -D-méthylglucoside ou le saccharose en présence de base forte en quantité stoechiométrique, a permis d'accéder à des monoéthers avec des rendements moyens

(57-60%). Contrairement aux travaux antérieurs menés dans le laboratoire, qui avaient montré l'obtention d'hydroxyalkyléthers de sucre en faisant réagir un époxyde gras en position terminale avec le saccharose en présence d'amine tertiaire, on a observé que le motif époxyde en position centrale ne réagit pas dans ces conditions. La déprotection par hydrogénolyse a permis d'obtenir l'alcool hydroxy éther de saccharose. Finalement, il a été montré que ces nouvelles molécules constituées d'une tête saccharidique en milieu de chaîne et d'un groupement hydroxyle en bout de chaîne grasse, ont pu être obtenues en seulement deux étapes à partir de l'alcool oléique (époxydation puis ouverture d'époxyde) par le saccharose avec un rendement satisfaisant (67%). Cette voie de synthèse a montré qu'on pouvait s'affranchir des réactions de protection et déprotection. Les propriétés physicochimiques des ces éthers ont été évaluées et comparées avec des monoesters époxy et dihydroxystéarate de sorbitol (**5**, **6**), d'isomalt (**7**, **8**), et de saccharose (**9** et **11**) et un mélange d'esters de saccharose commercial (SP70-C® de Sisterna). Cette étude comparative a montré que ces nouveaux composés présentent des propriétés tensioactives et moussantes intéressantes permettant d'envisager leur utilisation en détergence, ou en formulation dans l'agro-alimentaire ou en cosmétologie.

Par la suite, nous avons présenté la synthèse de nouveaux tensioactifs glucidiques à partir de l'ouverture de l'époxyde d'un ester gras époxydé par un polyol en conditions acides. L'utilisation de différents activateurs acides connus a montré que les hydroxyalkyléthers de sucres étaient obtenus avec des rendements faibles ( $\leq 22\%$ ), en travaillant à partir des substrats très polaires ( $\alpha$  D-méthylglucoside) dans le DMSO. Nous avons attribué ces faibles rendements à la forte différence de polarité des deux partenaires et/ou à la faible activité des catalyseurs dans le DMSO. Pour pallier ces résultats, nous avons orienté notre étude vers l'ouverture par des polyols glycolipidiques moins polaires en présence de triflates de lanthanides, permettant d'utiliser les conditions organiques plus classiques. Le produit d'ouverture d'époxyde par le polyol ont été exclusivement obtenus (mélange de régioisomères). Les conditions ont été optimisées avec un analogue de polyglycoside d'alkyle, le  $\beta$  D-octylglucoside et ont permis d'identifier les monoéthers correspondants avec des rendements satisfaisants (64-68%). Une fois validée, cette méthode a permis la synthèse d'hydroxyéthers à partir d'autres substrats glycolipidiques :  $\beta$  D-dodécylmaltoside, l'hydroxystéarate de méthylglucoside ou les esters de saccharose (SP70-C® de Sisterna). Par la suite, l'utilisation de l'isosorbide en tant que tête polaire a été explorée et a permis de préparer de nouveaux tensioactifs par ouverture d'époxyde gras en présence de triflate

d'erbium, sans solvant, conduisant aux éthers correspondants avec des rendements moyens (36-44%).

En parallèle, une autre approche a été explorée à partir des sulfates cycliques obtenus à partir d'esters ou d'éthers gras époxydés. Les hydroxyalkyléthers ont ainsi été obtenus par ouverture de ces sulfates cycliques par un polyol. Cette méthode de couplage a permis d'accéder à des hydroxyéthers glycosylés sulfatés qui sont une nouvelle classe de tensioactifs anioniques dont les propriétés tensioactives peuvent s'avérer intéressantes.

Dans une troisième partie, nous avons abordé la synthèse d'une nouvelle classe de dérivés obtenus par ouverture d'époxyde d'esters gras par des diacides carboxyliques issus de la biomasse comme l'acide tartrique, malique ou succinique. À partir d'un excès d'esters gras, à des températures voisines des températures de fusion des diacides carboxyliques, sans assistance d'un activateur acide ou basique, les tétraesters **34**, **35**, et **36** sont obtenus avec des rendements de 33 à 71%.

L'évaluation des propriétés physicochimiques des composés monocaténaire esters époxydés et dihydroxylés **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **11** et éthers **17** a mis en évidence des propriétés tensioactives intéressantes, tant au niveau de la CMC que sur leur pouvoir moussant. En effet, les CMC des esters sont comprises entre 0,013 et 0,152 mM pour les esters et 0,183 mM pour les monoéthers de saccharose avec les abaissements de la tension de surface de l'eau inférieurs à 37,2 mN/m. Les esters de saccharose et d'isomalt époxydé ou dihydroxylés et les monohydroxyéthers de saccharose **17** ont montré une capacité moussante significative ( $\geq 6$  cm), contrairement aux esters de saccharose commerciaux SP70-C<sup>®</sup> (2cm).

D'autre part, l'étude en polymérisation du synthon dihydroxystéarate de méthylglucoside possédant 5 fonctions alcools dont 2 sur la chaîne oléique a montré qu'en fonction du solvant utilisé, on parvenait à l'obtention de polyuréthanes linéaires (dans le THF) ou à des réseaux 3D (dans le DMF) avec des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) variant de -36 à 149°C.

La poursuite de ces travaux pourraient s'orienter selon :

- L'extension de ces nouvelles familles d'esters ou d'éthers à partir d'autres esters époxydés comme le linoléate diépoxydé ou à partir de triglycérides époxydés dérivés d'huiles végétales.

- L'étude approfondie des tests physico-chimiques et de la biodégradabilité des composés préparés, serait nécessaire pour valider à plus grande échelle leur utilisation dans des applications potentielles en cosmétologie, détergence, voire dans des applications à plus haute valeur ajoutée (pharmaceutique).
- Compte-tenu de la présence des groupements hydroxyles sur les molécules hydroxyéthers ou diesters obtenues, la poursuite de l'exploration de leur utilisation pour préparer de nouveaux polyuréthanes linéaires ou ramifiés biosourcés avec des propriétés thermomécaniques intéressantes, sera envisagée.

# **Partie Expérimentale**



## I. CONDITIONS GENERALES

### I.1 Réactifs et solvants

Une grande partie des huiles végétales époxydées utilisées au cours des différentes réactions ont été fournies par l'ITERG. Compte tenu de leur pureté inférieure à 85%, une purification supplémentaire par chromatographie sur colonne a été réalisée. À l'échelle du laboratoire, des huiles époxydées ont été obtenues à partir de l'oléate d'éthyle (85% pureté). Ces huiles ont été fournies par l'ITERG.

À l'exception de l'isomalt qui a été fourni par Cargill Detschland GmbH et le DMI, par Roquettes, les autres réactifs proviennent de chez Sigma-aldrich, Fluka, Alfa-aesar, Carlo-Erba, Acros, Janssen Chimica et Rohm and Haas. À part les sucres et les dérivés glycolipidiques et les diacides carboxyliques qui ont été séchés sous  $P_2O_5$  sous vide avant leur utilisation, les autres réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Le DMSO ou le DMF utilisés pour les synthèses proviennent de chez Carlo-Erba, Aldrich et Sigma. Ils ont une pureté supérieure à 99%. Toutefois, dans les synthèses nécessitant ces solvants anhydres, on les purifiait au préalable avec de l'hydrure de calcium. Les autres solvants ont été achetés chez Carlo-Erba, SDS et Sigma-aldrich avec une qualité HPLC ( $\geq 99\%$ ). L'eau utilisée pour les synthèses est de l'eau permutée.

Les solvants deutérés sont conservés à 4°C. Il s'agit notamment du  $CDCl_3$  (99,3%),  $CD_3OD$  (99,8%),  $DMSO-d_6$  (99,8%). Ils ont été achetés chez Eurisotop.

### I.2. Chromatographie sur couche mince analytique (CCM) et chromatographie sur colonne

Les chromatographies sur couche mince analytique sont réalisées sur des plaques d'aluminium Merck recouverte de silice 60F<sub>254</sub> de 0,2mm d'épaisseur pour la phase directe. La révélation est généralement réalisée par vaporisation d'une solution d'acide sulfurique (10% en volume dans l'éthanol) suivie d'un chauffage à 180°C. Pour des réactions d'époxydation, on peut utiliser comme révélateur, une solution de phosphomolybdique

(mélange d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) et de phosphomolybdique (20%) dans l'éthanol). Dans le cas de la réaction d'ouverture d'époxyde par l'aniline, on a utilisé une solution de 1% de ninhydrine dans l'éthanol comme révélateur.

Les séparations chromatographiques avec des phases directes ont été effectuées avec un gel de silice Merck Si 60 (40-63µm). Les produits polaires sont isolés avec des éluants tels que:

- DAME-A : Dichlorométhane/Acetone/Méthanol/Eau : 78/10/10/2
- DAME-B : Dichlorométhane/Acetone/Méthanol/Eau : 67/15/15/3
- DAME-C : Dichlorométhane/Acetone/Méthanol/Eau : 56/20/20/4

### **I.3. Caractérisation des produits**

#### **I.3.a. Caractérisation par spectrométrie RMN**

Les analyses RMN ont été réalisées au centre commun de RMN de l'université Claude Bernard de Lyon 1. Elles ont été effectuées sur des spectromètres Bruker (ALS300, DRX300 et DRX400), à 300 et 400MHz pour la RMN <sup>1</sup>H et à 75 et 125MHz pour la RMN <sup>13</sup>C. Des analyses bidimensionnelles (COSY, HSQC et HMBC) ont été réalisées lorsqu'elles étaient nécessaires pour l'attribution des signaux. Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm en référence aux pics résiduels des solvants du méthanol à 3,31 ppm (<sup>1</sup>H) et 49,0 (<sup>13</sup>C), du DMSO à 2,50 ppm (<sup>1</sup>H) et 39,52 ppm (<sup>13</sup>C) et du chloroforme à 7,26 ppm (<sup>1</sup>H) et 77,16 ppm (<sup>13</sup>C). Les constantes de couplages sont exprimées en hertz (Hz). Les abréviations utilisées pour nommer les figures sont : s (singulet), d (doublet), dd (doublet dédoublé) ; t (triplet), de (triplet élargi), q (quadruplet), m (multiplet)

#### **I.3.b. Spectrométrie de masse**

Les spectres de masse par ionisation chimique et electrospray ont été réalisés au centre de spectrométrie de masse de l'université Claude Bernard de Lyon.

## **I.4. Evaluation physico-chimiques des propriétés physico-chimiques des tensioactifs**

### **I.4.a. Détermination de la CMC par tensiométrie statique**

Les tests ont été effectués avec sur le tensiomètre 3S (avec l'anneau de Du Nouy). La sonde et les cristallisoirs sont nettoyés avec de l'éthanol puis de l'eau distillée avant chaque expérience. Trois solution-mères à 0,2g/L, 2g/L et 20g/L du tensioactif dans de l'eau déminéralisée. À une solution de 10mL d'eau déminéralisée ( $\gamma = 72,7$  mN/m), on rajoute progressivement à l'aide d'une micropipette, 5 $\mu$ L, 15, 50, 160 et 540 d'une solution-mère de 0,2g/L, puis on rajoute 170, 550, 2000 de la solution-mère à 2g/L, enfin 700 et 2500 de la solution à 20g/L

La tension de surface de chaque solution est mesurée à l'aide de l'anneau du tensiomètre à des températures ambiante ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ). Ces mesures nous permettent d'obtenir la courbe du logarithme des différentes concentrations du milieu en fonction de la tension superficielle. Le point de discontinuité de cette courbe permet d'aboutir à la concentration micellaire critique

### **I.4.b. Mesure du pouvoir moussant**

0,01g de tensioactif est pesé dans un tube en verre borosilicate à fond rond de 16x160mm. Puis, on rajoute 10mL d'eau déminéralisée. Le mélange est par la suite agité de haut en bas à la main. La hauteur de la mousse et son évolution dans le temps sont ensuite mesurées. Cette méthode a été réalisée deux fois afin d'observer la répétabilité des résultats

## II. Mode opératoire

### 1) Benzoylation de l'alcool oléique

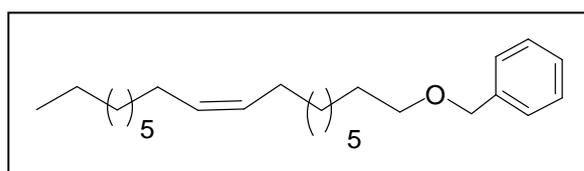
À 5,8g d'alcool oléique (18,6 mmol ; 1 éq. ; Aldrich 85%) dans 15mL de THF sont ajoutés goutte à goutte 0,89g de NaH (22,3mmol ; 1,2éq. ; 60% dans l'huile) dissout au préalable dans 25mL de THF. Après 30mn d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est placé dans un bain de glace (0°C), puis on rajoute lentement 6,37g de bromure de benzyle (37,2mmol ; 1,2éq). Ensuite, le ballon muni d'un réfrigérant est porté à reflux.

Après 14h d'agitation, la conversion totale de l'alcool oléique par CCM (Pentane/Acétate d'éthyle : 98/2) est observée. Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (2 x 100mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (75mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Le composé **12** est obtenu avec un rendement de 94% (huile jaune-pâle).

**Note:** Laisser agiter du NaH (60% dans l'huile) dans de diéthyl

éther pendant 30mn et filtré sur fritté.

### **Benzyloxy octadec-9-ène (12)**



**Rf** : 0,9 (AcOEt/pentane 4/96)

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)**

7,26-7,40 (ms ; 5H ; phényle) ; 5,38-5,43 (m ; 2H ; CH=CH) ; 4,53 (s ; 2H, CH<sub>2</sub> (OBn)) ; 3,50 (t ; 2H ; J= 6,6 Hz ; CH<sub>2</sub> (α OBn)) ; 1,26-2,07 (m ; 28H ; CH<sub>2</sub> (chaîne oléyle)) ; 0,93 (t ; 3H ; J = 6,8 Hz ; CH<sub>3</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)**

130,3-130,2 ( C-9 et C-10) ; 127,7-128,0 (C-phényle) ; 73,3 (CH<sub>2</sub> (OCH<sub>2</sub>Ph)) ; 70,9 (CH<sub>2</sub> (α-OBn)) ; 23,1-33,7 (CH<sub>2</sub>- chaîne oléyle) ; 14,3 (CH<sub>3</sub>)

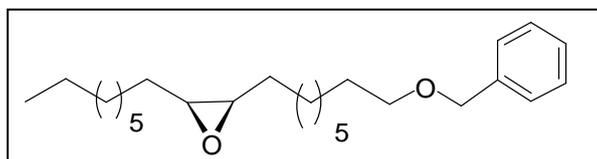
## 2) Réaction d'époxydation

### 2.a) Epoxydation du benzyloxy oléyle

À 5g benzyloxy oléyle **12** (14 mmol ; 1 éq.) dans 40mL du dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) à 0°C sont ajoutés goutte à goutte 3,6g de méta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) (20,9mmol ; 1,5éq.) dissout au préalable dans 40mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après addition, maintenir l'agitation du milieu à t.a. sous argon.

Après 7h d'agitation, la conversion totale de l'éther **12** par CCM (Pentane/Acétate d'éthyle : 98/2) est observée. Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub>, le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (2 x 150mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (100mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Le composé **13** est obtenu avec un rendement de 96% (huile jaune-pâle).

#### benzyloxy-9,10-époxy octadécane (**13**)



**Rf** : 0,65 (AcOEt/pentane 2/98)

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)**

7,27-7,38 (ms ; 5H ; phényle) ; 4,51 (s ; 2H, CH<sub>2</sub> (OBn)) ; 3,47 (t ; 2H ; J=6,6 Hz; CH<sub>2</sub> (α-OBn)) ; 2,94 (m; 2H; H-9 et H-10) ; 1,2-1,75 ( m ; 28H; CH<sub>2</sub>-chaîne alkyle) ; 0,88 (t ; 3H ; J = 6,8 Hz; CH<sub>3</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)**

127,8-128,8 (C-phenyle) ; 73,1 (CH<sub>2</sub> (OCH<sub>2</sub>Ph)) ; 70,9 (CH<sub>2</sub> (α-OBn)) ; 57,7 (C-9 et C-10) ; 23,06-32,25 (CH<sub>2</sub>- chaîne alkyle) ; 14,40 (CH<sub>3</sub>)

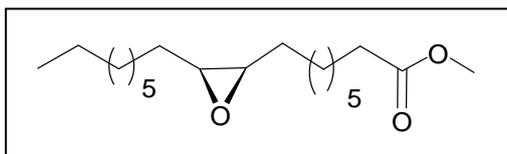
**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée =397,3077 masse mesurée =397,3072

## 2.b) Epoxydation de l'oléate de méthyle

À 3,5g d'oléate de méthyle (11,8mmol ; 1éq.) et 0,18ml d'acide formique (4,7mmol ; 0,4éq), à 0°C, sont ajoutés goutte à goutte 2,1mL d'eau oxygénée (35%wt.aq. ; 70,7mmol ; 6éq). Le milieu réactionnel est agité pendant 4h à température ambiante puis à 40°C.

Après 16h, la conversion totale de l'oléate de méthyle par CCM (Pentane/Acetate d'éthyle 98/2) est observée. Après neutralisation à pH 7 par une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub>, le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 x 25mL). Les phases organiques sont lavées avec 75mL d'une solution saturée en NaCl, séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Le composé **1** est obtenu avec un rendement de 98% (huile jaune).

### 9,10-epoxy-octadecanoate de méthyle (1)



**Rf:** 0,39 (AcOEt/pentane: 2/98)

#### RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)

3,62 (s ; 3H ; OCH<sub>3</sub>) ; 2,85 (m ; 2H ; H-9 et H-10) ; 2,26 (t ; 2H ; J = 7,5 Hz; CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 1,23-1,61 (m ; 26H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,84 (t ; 3H ; J = 6,9 Hz; CH<sub>3</sub>)

#### RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)

174,5 (C=O) ; 57,5 (C-9 et C-10) ; 51,7 (C-OCH<sub>3</sub>) ; 35,0 (CH<sub>2</sub> (α-OCO)) ; 23,0-34,6 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyl)); 14,4 (CH<sub>3</sub>)

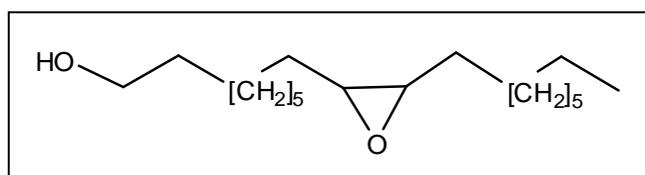
**SM :** (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée =335,2557    masse mesurée =335,2551

## 2.c) Epoxydation de l'alcool oléique

À 10g d'alcool oléique (37,2mmol; 1 éq.) dans 96 mL du dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) à  $0^\circ\text{C}$ , sont ajoutés goutte à goutte 7,7g de méta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) (44,7mmol ; 1,2éq.) dissout au préalable dans 93mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Après addition, maintenir l'agitation du milieu à t.a. sous argon.

Après 18h d'agitation, la conversion totale de l'alcool oléique par CCM (Pentane/Acétate d'éthyle : 85/15) est observée. Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en  $\text{NaHCO}_3$ , le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (2 x 250mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en  $\text{NaCl}$  (150mL), séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrées puis évaporées à sec. Le composé **18** est obtenu avec un rendement de 97% (poudre blanche).

### 9,10-epoxy-octadecan-1-ol (**18**)



Rf : 0,35 (Pentane/AcOEt : 85/15)

#### RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

3,52 (t ; 2H ; J=6,6 Hz ; H-1) ; 2,82 (m ; 2H ; H-9 et H-10) ; 1,15-1,44 (m ; 28H ;  $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)) ; 0,80 (t ; 3H ; J = 7,2 Hz;  $\text{CH}_3$ )

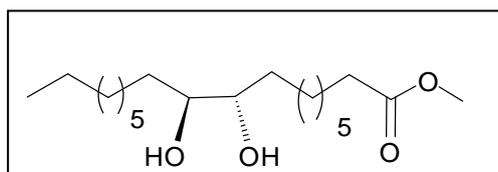
#### RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

62,6 (C-1) ; 57,3 (C-9 et C-10) ; 22,6-32,7 ( $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)); 14,1 ( $\text{CH}_3$ )

### 3) Hydrolyse d'époxyde de l'oléate d'éthyle en diol

À 1g d'oléate époxydé d'éthyle **1** (3,1 mmol ; 1 éq.) dans 5,8 mL du diméthylisosorbide (DMI) sont ajoutés 8 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5% massique dans l'eau), puis 0,1g de CTAB (0,31mmol ; 0,1éq.). Après 7h, la conversion totale de l'oléate de méthyle époxydé par CCM (Pentane/Acetate d'éthyle : 98/2) est observée. Ensuite, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Il précipite un solide qui est filtré et dissout dans de l'acétate d'éthyle (100 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub>, la phase organique est lavée avec de l'eau distillée (6 x 100mL) puis avec une solution saturée en NaCl (100mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée puis évaporée à sec. Le composé **10** est obtenu avec un rendement de 86% (poudre jaune-pâle).

#### 9,10-dihydroxy-octadécanoate de méthyle (**10**)



Rf : 0,27 (AcOEt/pentane 2/8)

#### RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)

3,62 (s ; 3H ; OCH<sub>3</sub>) ; 3,36-3,40 (m; 2H ; H-9 et H-10); 2,26 (t ; 2H ; J = 7,5 Hz; CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 1,23-1,61 (m ; 26H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,84 (t ; 3H ; J = 6,9 Hz; CH<sub>3</sub>)

#### RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)

174,2 (C=O) ; 75,3 (C-9; C-10) ; 51,7 (C-OCH<sub>3</sub>) ; 34,1 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 22,7-31,9 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyl)); 14,1 (CH<sub>3</sub>)

SM : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée =353,2662 masse mesurée =353,2657

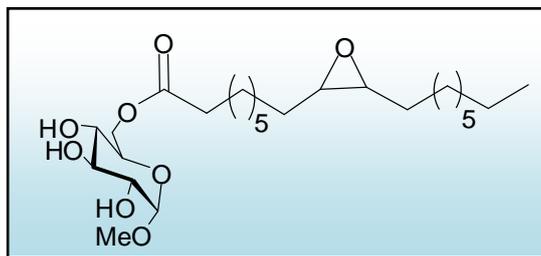
#### 4) Synthèse du 9',10'-epoxy-Octadecanoate de (6-*O*- $\alpha$ -D-methylglucosyl) + autres monoesters

10g d'oléate de méthyle époxydé **1** (32 mmol ; 1 éq.), 0,9g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6,4mmol ; 0,2éq.) et 24g de 1-*O*-méthyl- $\alpha$ -D-glucofuranoside (128mmol ; 4éq.) sont dissouts dans 70mL de DMSO. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite (14-27mmHg) à 70°C.

La conversion totale de l'oléate de méthyle époxydé est observée par CCM (Pentane/Acetate d'éthyle : 90/10). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 x 250mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (200mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Les composés **2** sont obtenus après chromatographie sur silice normale avec un gradient de pentane/AcOEt allant de 60/40 à 2/98 avec 73% de rendement (gel blanc).

Le monoester en C-6 du méthylglucoside **2a** est isolé en le faisant précipiter dans un mélange Pentane/AcOEt : 80/20 à froid, avec 41% de rendement (poudre blanche).

## 9',10'-epoxy-Octadécanoate de (6-O- $\alpha$ -D-méthylglucosyl) (2a)



**Rf:** 0,34 (AcOEt/pentane 9/1)

$[\alpha]_D^{20} = 64,4$  ( $c = 0,01$  ; CH<sub>3</sub>OH)

**T.f.** = 81-82°C

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)**

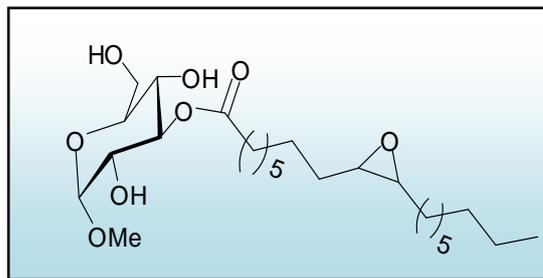
4,73 (d ; 1H ; J<sub>1-2</sub> = 4,4 Hz ; H-1) ; 4,34-4,40 (dd ; 1H, J<sub>5-6a</sub> = 6,7 Hz ; J<sub>6a-6b</sub> = 15,2 Hz ; H-6a) ; 4,26-4,33 (dd ; 1H ; J<sub>5-6b</sub> = 6,7 Hz ; J<sub>6a-6b</sub> = 15,2 Hz ; H-6b) ; 3,67-3,77 ( m ; 2H ; H-3 et H-5) ; 3,51 (m ; 1H ; H-2) ; 3,40 (s ; 3H ; OCH<sub>3</sub> (méthylglucopyranoside)) ; 3,32 (t ; 1H ; J=12,6 Hz ; H-4) ; 2,88 (m ; 2H ; H-9' et H-10') ; 2,35 (t ; 2H ; J = 10,04 Hz ; CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)) ; 1,15-1,70 (m ; 26H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,86 (t ; 3H ; J = 8,8 Hz ; CH<sub>3</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz)**

175,5 (C=O) ; 99,8 (C-1) ; 74,5 (C-3) ; 72,4 (C-2) ; 70,6 (C-4) ; 70,1 (C-5) ; 63,8 (C-6) ; 57,4 (C-9' et C-10') ; 55,4 (OCH<sub>3</sub> (méthylglucopyranoside)) ; 34,5 (CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)) ; 23,1-34,6 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,5 (CH<sub>3</sub>)

**SM :** (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 497,3085 masse mesurée = 497,3066

## 9',10'-epoxy-Octadécanoate de (3-O- $\alpha$ -D-méthylglucosyl) (2b)



**Rf** : 0,55 (AcOEt/pentane : 9/1)

### RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)

5,05 (t; 1H; J = 9,2 Hz; H-3); 4,70 (d ; 1H ;  $J_{1-2} = 3,7$  Hz ; H-1) ; 3,80-3,92 (m ; 2H; H-6ab) ; 3,55-3,70 ( m ; 3H ; H-2; H-4 et H-5) ; 3,40 (s; 3H;  $\text{OCH}_3$  (méthylglucopyranoside)) ; 2,90 (m ; 2H ; H-9' et H-10') ; 2,41 (t ; 2H ; J = 10,04 Hz;  $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 1,20-1,75 (m ; 26H ;  $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)) ; 0,87 (t ; 3H ; J = 8,8 Hz;  $\text{CH}_3$ )

### RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)

176,0 (C=O) ; 99,7 (C-1) ; 77,6 (C-3) ; 71,8 (C-5) ; 71,1 (C-2) ; 69,6 (C-4) ; 62,6 (C-6); 57,7 (C-9' et C-10') ; 55,8 ( $\text{OCH}_3$  (méthylglucopyranoside)) ; 34,5 ( $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 23,06-32,2 ( $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)); 14,5 ( $\text{CH}_3$ )

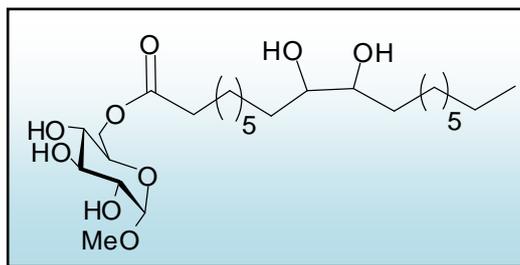
**SM** : (haute résolution) m/z  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  masse calculée = 497,3085 masse mesurée = 497,3066

## 5) Synthèse du 9',10'-dihydroxy-Octadécanoate de (6-*O*- $\alpha$ -D-méthylglucosyl)

À 1g de monoester en C-6 d'oléate de méthylglucoside époxydé **2** (2,1 mmol ; 1 éq.) dans 1,8 mL du diméthylisobutylène (DMI), à 50°C, sont ajoutés 5,6 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5% massique dans l'eau). Le milieu réactionnel est agité à 90°C.

Après 4h, la conversion totale du monoester par CCM (dichlorométhane-acétone-méthanol: 8/1/1) est observée. Ensuite, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Il précipite un solide qui est filtré et dissout dans de l'acétate d'éthyle (100 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub>, la phase organique est lavée avec une solution saturée en NaCl (75mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée puis évaporée à sec. Le composé **4** est obtenu avec un rendement de 82% (poudre blanche).

## 9',10'-dihydroxy-Octadécanoate de (6-O- $\alpha$ -D-méthylglucosyl) (4)



**Rf** : 0,41 (DAM : Dichloromethane/Acetone/Methanol: 8/1/1)

**$[\alpha]_D^{20}$**  = 58,2 ( $c = 0,0056$  ;  $\text{CH}_3\text{OH}$ )

**T.f.** = 86°C

**RMN  $^1\text{H}$  (MeOD, 400MHz)**

4,66 (d ; 1H ;  $J_{1-2} = 4,4\text{Hz}$  ; H-1) ; 4,38-4,42 (dd ; 1H,  $J_{5-6a} = 6,7\text{ Hz}$ ;  $J_{6a-6b} = 15,2\text{ Hz}$ ; H-6a) ; 4,17-4,23 (dd ; 1H;  $J_{5-6b} = 6,7$  ;  $J_{6a-6b} = 15,2\text{ Hz}$ ; H-6b) ; 3,59-3,75 ( m ; 2H ; H-3 et H-5) ; 3,43 (m ; 1H ; H-2); 3,41 (s; 3H;  $\text{OCH}_3$  (méthylglucopyranoside)); 3,37-3,40 (m ; 2H ; H-9' et H-10') ; 3,32 (t ; 1H ;  $J=12,6\text{ Hz}$ ; H-4) ; 2,35 (t ; 2H ;  $J = 10,04\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 1,15-1,70 (m ; 26H ;  $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)) ; 0,86 (t ; 3H ;  $J = 8,8\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_3$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (MeOD, 100MHz)**

175,5 (C=O) ; 101,6 (C-1) ; 75,6 (C-9' et C-10') ; 75,4 (C-3) ; 73,8 (C-2) ; 72,2 (C-4) ; 71,4 (C-5) ; 65,1 (C-6); 56,04 ( $\text{OCH}_3$  (méthylglucopyranoside)) ; 35,5 ( $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 24,5-34,4 ( $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)); 14,9 ( $\text{CH}_3$ )

**SM** : (haute résolution)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  masse calculée = 515,3191 masse mesurée = 515,3181

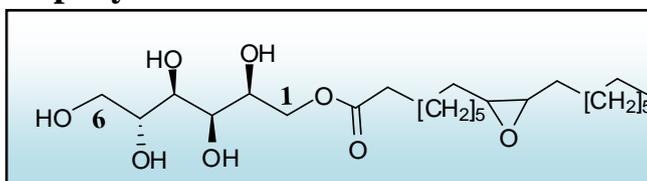
## 6) Synthèse d'esters de sorbitol par transestérisation

5g d'oléate de méthyle époxydé **1** (16 mmol ; 1 éq.), 0,44g de  $K_2CO_3$  (3,2mmol ; 0,2éq.) et 11,7g de sorbitol (64mmol ; 4éq.) sont dissouts dans 35mL de DMSO. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite (14-27mmHg) à 70°C.

La conversion totale de l'oléate de méthyle époxydé est observée par CCM (Pentane/Acétate d'éthyle : 90/10). Le DMSO est évaporé sous pression réduite. Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en  $NH_4Cl$ , le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 x 150mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (200mL), séchées sur  $Na_2SO_4$ , filtrées puis évaporées à sec. Les monoesters **5** sont obtenus après chromatographie sur colonne sur gel de silice avec un gradient de pentane/AcOEt allant de 60/40 à 2/98 avec 97% (gel blanc).

Les monoester de sorbitol **5** peuvent être isolés en les faisant précipiter à froid dans un mélange Pentane/AcOEt : 80/20, avec 70% de rendement (poudre blanc-cassée).

### 9',10'-époxy-Octadécanoate de 1-O-sorbitol (**5b**)



**Rf:** 0,37 (AcOEt/MeOH 95/5)

**RMN  $^1H$**  (MeOD, 400MHz)

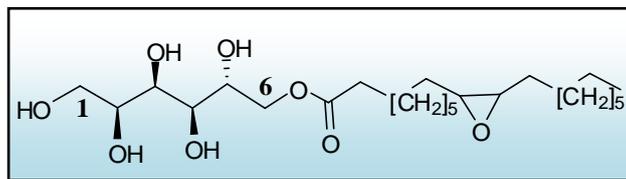
4,35-4,39 (dd ; 1H ;  $J_{1a-2} = 3,5Hz$  ;  $J_{1a-1b}=15,2 Hz$ ; H-1a) ; 4,13-4,19 (dd ; 1H,  $J_{1b-2} = 1,5 Hz$ ;  $J_{1a-1b} = 15,2 Hz$ ; H-1b) ; 3,88-3,96 (m ; 1H ; H-2) ; 3,76-3,83 ( m ; 2H ; H-5 et H-6a) ; 3,67-3,74 (m ; 1H ; H-4) ; 3,58-3,67 (m ; 2H ; H-3 et H-6b) ; 2,95 (m ; 2H ; H-9' et H-10') ; 2,34 (t ; 2H ;  $J = 10 Hz$ ;  $CH_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 1,20-1,75 (m ; 26H ;  $CH_2$  (chaîne alkyle)) ; 0,92 (t ; 3H ;  $J = 8,8 Hz$ ;  $CH_3$ )

**RMN  $^{13}C$**  (MeOD, 100MHz)

175,7 (C=O) ; 75,08 (C-2) ; 73,3 (C-3) ; 73,0 (C-4) ; 70,52 (C-5) ; 67,4 (C-1) ; 64,8 (C-6) ; 57,5 (C-9 et C-10) ; 51,7 (C-O $CH_3$ ) ; 35,0 ( $CH_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 23,0-34,6 ( $CH_2$  (chaîne alkyle)) ; 14,4 ( $CH_3$ )

**SM :** (haute résolution) m/z  $[M+Na]^+$  masse calculée = 485,3085 masse mesurée = 485,3063

## 9',10'-époxy-Octadécanoate de 6-*O*-sorbitol (5a)



**Rf** : 0,37 (AcOEt/MeOH 95/5)

### RMN <sup>1</sup>H (MeOD, 400MHz)

4,21-4,27 (dd ; 1H ;  $J_{5-6a} = 6,1$  Hz ;  $J_{6a-6b} = 15,2$  Hz ; H-6a) ; 4,13-4,20 (m ; 1H, H-6b) ; 3,96-4,02 (m ; 1H ; H-5) ; 3,84-3,88 ( dd ; 1H ;  $J_{3-4} = 2,6$  Hz ;  $J_{3-5} = 6,2$  Hz ; H-3) ; 3,76-3,83 (m ; 1H ; H-2) ; 3,58-3,67 (m ; 2H ; H-1) ; 3,60-3,64 (m ; 1H ; H-4) ; 2,95 (m ; 2H ; H-9' et H-10') ; 2,39(t ; 2H ;  $J = 10,04$  Hz ; CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 1,20-1,75 (m ; 26H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,92 (t ; 3H ;  $J = 8,8$  Hz ; CH<sub>3</sub>)

### RMN <sup>13</sup>C (MeOD, 100MHz)

175,5 (C=O) ; 73,4 (C-3) ; 72,6 (C-5) ; 70,8 (C-4) ; 70,5,4 (C-2) ; 66,7 (C-6) ; 64,1(C-1) ; 57,5 (C-9 et C-10) ; 51,7 (C-OCH<sub>3</sub>) ; 35,0 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 23,0-34,6 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,4 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 485,3085 masse mesurée = 485,3063

## 7) Hydrolyse d'époxyde d'oléate de sorbitol en diol

### a) Avec DMI comme co-solvant

À 3,1g d'oléate de sorbitol époxydé **5** (6,7mmol ; 1éq.) dans 4,1 mL du diméthylisorbide (DMI), à 50°C, sont ajoutés 11,5 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5% massique dans l'eau). Le milieu réactionnel est agité à 90°C.

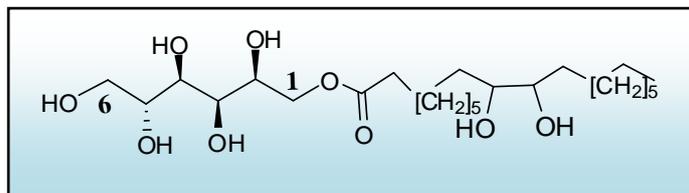
Après 5h, la conversion totale des monoesters par CCM (dichloromethane-acetone-méthanol: 8/1/1) est observée. Ensuite, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Il précipite un solide qui est filtré et dissout dans de l'acétate d'éthyle (150 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub>, la phase organique est lavée avec de l'eau distillée (4 x 100 mL), puis avec une solution saturée en NaCl (75mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée puis évaporée à sec. Les composés **6** sont obtenus avec un rendement de 74% (poudre jaune-pâle, imbibé de DMI).

### b) Avec DMSO comme co-solvant

À 2g d'oléate de sorbitol époxydé **5** (4,1mmol ; 1éq.) dans 2,5 mL de DMSO, à 50°C, sont ajoutés 7 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5% massique dans l'eau). Le milieu réactionnel est agité à 90°C.

Après 5h, la conversion totale des monoesters par CCM (dichloromethane-acetone-méthanol: 8/1/1) est observée. Ensuite, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Il précipite un solide qui est filtré et dissout dans de l'acétate d'éthyle (150 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub>, la phase organique est lavée avec de l'eau distillée (4 x 100 mL), puis avec une solution saturée en NaCl (75mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée puis évaporée à sec. Les composés **6** sont obtenus avec un rendement de 82% (poudre blanc-cassée).

## 9',10'-dihydroxy-Octadécanoate de 1-O-sorbitol (6b)



**Rf** : 0,44 (AcOEt/MeOH 9/1)

### RMN 1H (MeOD, 50°C, 400MHz)

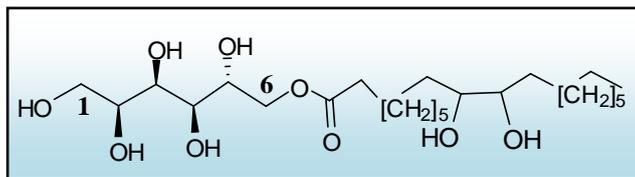
4,63-4,69 (dd ; 1H ;  $J_{1a-2} = 2,8\text{Hz}$  ;  $J_{1a-1b}=11,5$  ; H-1a) ; 4,42-4,48 (m ; 1H ; H-1b) ; 4,11-4,22 (m ; 1H ; H-2) ; 4,04-4,10 (m ; 2H ; H-5 et H-6a) ; 3,87-4,03 (m ; 3H ; H-3 ; H-4 ; H-6b) ; 3,64-3,71(m; 2H ; H-9' et H-10') ; 2,64 (t ; 2H ;  $J = 7,5\text{ Hz}$  ;  $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 1,5-2,1 (m ; 26H ;  $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)) ; 1,19 (t ; 3H ;  $J = 6,3\text{ Hz}$  ;  $\text{CH}_3$ )

### RMN 13C (MeOD, 50°C, 100MHz)

175,7 (C=O) ; 75,3 (C-9' ; C-10') ; 75,0 (C-5) ; 73,7 (C-3) ; 71,1 (C-4) ; 70,8 (C-2) ; 67,4(C-1) ; 64,8 (C-6) ; 35,0 ( $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 23,0-34,6 ( $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)) ; 14,3 ( $\text{CH}_3$ )

**SM** : (haute résolution) m/z  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  masse calculée = 503,3191 masse mesurée = 503,3188

## 9',10'-dihydroxy-Octadécanoate de 6-O-sorbitol (6a)



**Rf** : 0,44 (AcOEt/MeOH 9/1)

### RMN 1H (MeOD, 50°C, 400MHz)

4,49-4,55 (dd ; 1H ;  $J_{5-6a} = 4,6$  Hz ;  $J_{6a-6b} = 11,4$  ; H-6a) ; 4,42-4,48 (m ; 1H, H-6b) ; 4,23-4,29 (m ; 1H ; H-5) ; 4,11-4,22 (m ; 2H ; H-2 ; H-4) ; 3,87-4,03 (m ; 3H ; H-3 ; H-1ab) ; 3,64-3,71 (m ; 2H ; H-9' et H-10') ; 2,64 (t ; 2H ;  $J = 7,5$  Hz ; CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)) ; 1,5-2,1 (m ; 26H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 1,19 (t ; 3H ;  $J = 6,3$  Hz ; CH<sub>3</sub>)

### RMN 13C (MeOD, 50°C, 100MHz)

175,5 (C=O) ; 75,3 (C-9' ; C-10') ; 73,5 (C-3) ; 72,6 (C-5) ; 71,1 (C-4) ; 70,8 (C-2) ; 66,7 (C-6) ; 64,3 (C-1) ; 35,0 (CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)) ; 23,1-34,6 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,3 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 503,3191 masse mesurée = 503,3188

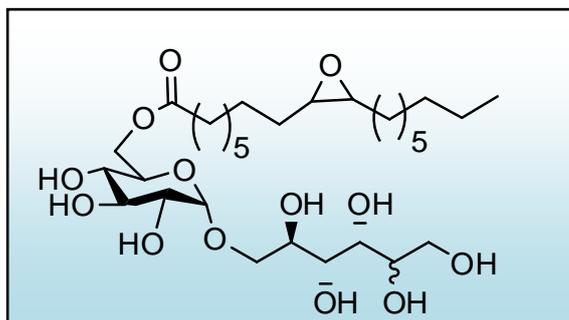
## 8) Synthèse d'esters d'isomalt par transestérification

8,5g d'oléate de méthyle époxydé **1** (27,2 mmol ; 1 éq.), 0,8g de  $K_2CO_3$  (6,4mmol ; 0,2éq.) et 44,1g d'isomalt (128 mmol ; 4éq.) sont dissouts dans 110 mL de DMSO. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite (14-27mmHg) à 70°C.

La conversion totale de l'oléate de méthyle époxydé est observée par CCM (Pentane/Acetate d'éthyle : 90/10). Le DMSO est évaporé sous pression réduite. Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en  $NH_4Cl$ , le mélange est extrait avec du *n*-butanol (3 x 200 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (200mL), séchées sur  $Na_2SO_4$ , filtrées puis évaporées à sec. Les monoesters **7** sont obtenus après chromatographie sur silice normale avec un gradient d'élution de DAME-A à DAME-C avec 58% de rendement (solide brun).

Les composés **7** se sont avérés être un mélange de plusieurs monoesters d'isomalt dont toutes les positions n'ont pas pu être identifiables. Toutefois l'identification d'un régioisomère (monoester) a été possible.

## 9'',10''-époxy-Octadécanoate de 6-O-isomalt (7a)



**Rf:** 0,28 (DAME-C)

### RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)

4,83 (d; 1H;  $J_{1-2}=3,5$  Hz; H-1); 4,37-4,45 (dd; 1H;  $J_{5-6a}=2,38$  Hz;  $J_{6a-6b} = 11,58$  Hz; H-6a); 4,10-4,27 (m; 1H; H-6b); 3,75-4,05 (m; 5H; H-2' ; H-4 ; H-5; H-5' ; H-6'a); 3,55-3,74 (m; 6H; H-1'ab ; H-3 ; H-3' ; H-4' ; H-6'b ) ; 3,40-3,46 (dd; 1H;  $J_{1-2} = 3,5$  Hz;  $J_{2-3} = 9,6$  Hz; H-2); 3,35 (m; 1H; H-4); 2,95 (m; 2H; H-9'' et H10''); 2,37 (t; 2H;  $J=7,4$  Hz; CH<sub>2</sub> (αOCO)); 1,25-1,75(m; 26H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,92 (t; 3H;  $J=6,7$  Hz; CH<sub>3</sub>)

### RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)

175,84 (C=O); 100,1 (C-1) ; 75,2 (C-5'); 75,1 (C-4'); 73,7 (C-2); 73,5(C-3'); 73,03 (C-3); 72,8(C-2'); 71,6(C-4); 71,1(C-4); 70,7 (C-5); 64,4 (C-6) ; 64,1(C-1'); 62,5(C-6'); 34,9 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 23,6-33,06 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,43 (CH<sub>3</sub>)

**SM :** (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 647,3613 masse mesurée = 647,3612

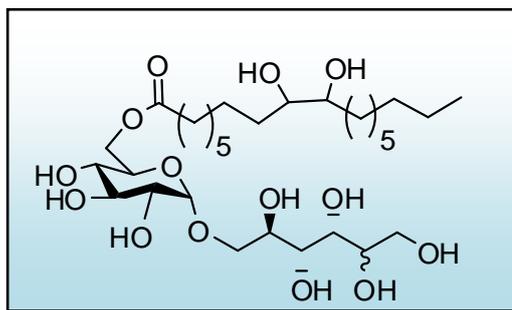
## 9) Hydrolyse d'époxyde d'ester d'isomalt en diol

À 1g d'oléate d'isomalt époxydé **7** (1,6mmol ; 1éq.) sont ajoutés 3 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5% massique dans l'eau). Le milieu réactionnel est agité à 90°C.

Après 4h, la conversion totale des monoesters **7** par CCM (DAME-A) est observée. Ensuite, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Il précipite un solide qui est filtré et dissout dans du *n*-butanol (150 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub>, la phase organique est lavée avec une solution saturée en NaCl (75mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée puis évaporée à sec. Les composés **8** sont obtenus avec un rendement de 92% (poudre blanc-cassée).

Un régioisomère a été identifié par RMN, parmi le mélange de monoesters d'isomalt présents et dont toutes les positions n'ont pas pu être identifiées

## 9'',10''-dihydroxy-Octadecanoate de 6-O-isomalt (8a)



Rf : 0,17 (DAME-C)

### RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)

4,83 (d; 1H;  $J_{1-2}=3,5$  Hz; H-1); 4,37-4,45 (dd; 1H;  $J_{5-6a} = 2,38$  Hz;  $J_{6a-6b} = 11,58$  Hz; H-6a); 4,10-4,27 (m; 1H; H-6b); 3,75-4,05 (m; 5H; H-2' ; H-4 ; H-5; H-5' ; H-6'a); 3,55-3,74 (m; 6H; H-1'ab ; H-3 ; H-3' ; H-4' ; H-6'b ); 3,40-3,46 (dd; 1H;  $J_{1-2}=3,5$  Hz;  $J_{2-3}=9,6$  Hz; H-2); 3,35-3,40 (m; 2H; H-9'' et H10'') ; 3,35(m; 1H; H-4);; 2,37 (t; 2H;  $J=7,4$  Hz; CH<sub>2</sub> (α OCO)); 1,25-1,75(m; 26H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,92 (t; 3H;  $J=6,7$  Hz; CH<sub>3</sub>)

### RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)

175,84 (C=O); 100,1 (C-2') ; 75,2 (C-5'); 75,3 (C-9'' et C-10'') ; 75,1 (C-4'); 73,7 (C-2); 73,5(C-3'); 73,03 (C-3); 72,8(C-2'); 71,6(C-4); 71,1(C-4); 70,7 (C-5); 64,4 (C-6) ; 64,1(C-1'); 62,5(C-6'); 34,9 (CH<sub>2</sub>-α OCO) ; 23,6-33,06 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,4 (CH<sub>3</sub>)

SM : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 665,3719 masse mesurée = 665,3697

## 10) Synthèse d'esters de saccharose par transestérification

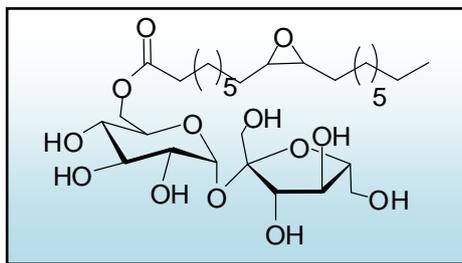
12g d'oléate de méthyle époxydé **1** (36,7 mmol ; 1 éq.), 1g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7,3mmol ; 0,2éq.) et 50,3g de saccharose (147 mmol ; 4éq.) sont dissouts dans 110 mL de DMSO. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite (14-27mmHg) à 70°C.

La conversion totale de l'oléate de méthyle époxydé est observée par CCM (Pentane/Acetate d'éthyle : 90/10). Le DMSO est évaporé sous pression réduite. Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, le mélange est extrait avec du *n*-butanol (3 x 200 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (200mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec.

La chromatographie sur colonne sur gel de silice de 7,1g de brut avec un gradient d'élution de DAME-A à DAME-C pour obtenir 4,1g des monoesters de saccharose **9**

Les monoesters de saccharose **9a** et **9b** sont les régioisomères qui ont été identifiés par RMN parmi le mélange de monoesters dont toutes les positions n'ont pas pu être identifiables

## 9'',10''-époxy-Octadécanoate de 6-O-saccharose (9a)



**Rf** : 0,35 (DAME-C)

### **RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)**

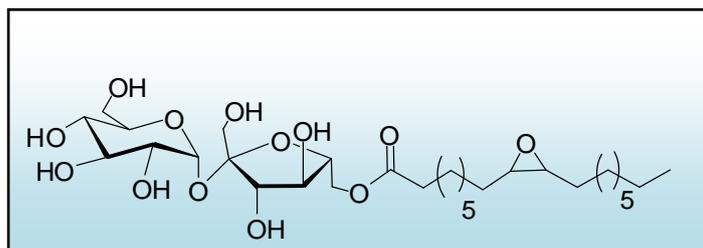
5,36 (d; 1H;  $J_{1-2}=3,7$  Hz; H-1); 4,4-4,43 (dd; 1H;  $J_{5-6a}=2,7$  Hz;  $J_{6a-6b}=11,8$  Hz; H-6a); 4,16-4,20 (dd; 1H;  $J_{5-6b}=5,2$  Hz;  $J_{6a-6b}=11,8$  Hz; H-6b); 4,11 (d; 1H;  $J=8,3$  Hz; H-3'); 4,06 (m; 1H; H-5); 4,0(t; 1H;  $J=8,2$  Hz; H-4'); 3,90-3,97(m; 1H; H-5'); 3,71-3,82 (m; 2H; H-6'ab); 3,70 (t; 1H;  $J=2,8$  Hz; H-3); 3,60-3,64 (m; 2H; H1'ab); 3,39-3,46 (dd; 1H;  $J_{1-2}=3,7$ Hz;  $J_{2-3}=9,7$  Hz; H-2); 3,31-3,35 (m; 1H; H-4); 2,96 (m; 2H; H9'' et H10''); 2,39 (t; 2H;  $J=10$  Hz; CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)); 1,25-1,75(m; 26H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,92 (t; 3H;  $J=8,8$  Hz; CH<sub>3</sub>)

### **RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)**

175,4 (C=O); 105,5 (C-2'); 93,4 (C-1); 80,6 (C-5'); 78,9 (C-3'); 75,9(C-4'); 74,7 (C-3); 73,3(C-2); 71,9(C-5); 71,5(C-4); 64,6 (C-6); 64,1(C-1'); 62,5 (C-6'); 58,6 (C-9'' et C-10''); 34,9 (C-CH<sub>2</sub>( $\alpha$ OCO)) ; 23,6-33,06 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,4 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 645,3457 masse mesurée = 645,3446

## 9'',10''-époxy-Octadécanoate de 6'-O-saccharose (9b)



**Rf:** 0,35 (DAME-C)

### RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)

5,40 (d; 1H;  $J_{1-2}=3,7$  Hz; H-1); 4,36-4,42 (dd; 1H;  $J_{5'-6'a}=5,8$  Hz;  $J_{6'a-6'b}=11,7$  Hz; H-6'a); 4,30-4,35 (dd; 1H;  $J_{5'-6'a}=3,4$  Hz;  $J_{6'a-6'b}=11,7$  Hz; H-6'b); 4,11 (d; 1H;  $J=8,2$  Hz; H-3''); 4,02(t; 1H;  $J=8,2$  Hz; H-4'); 3,70-3,87(m; 4H; H-5 ; H-5' ; H-6ab); 3,69 (t; 1H;  $J=2,8$  Hz; H-3); 3,60-3,64 (m; 2H; H1'ab); 3,39-3,46 (dd; 1H;  $J_{1-2}=3,7$  Hz;  $J_{2-3}=9,7$  Hz; H-2); 3,31-3,35(m; 1H; H-4); 2,96 (m; 2H; H9'' et H10''); 2,37 (t; 2H;  $J=10$  Hz; CH<sub>2</sub> (αOCO)); 1,25-1,75(m; 26H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,92 (t; 3H;  $J=8,8$  Hz; CH<sub>3</sub>)

### RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)

175,4 (C=O); 105,5 (C-2') ; 93,3 (C-1); 83,8 (C-5'); 79,2 (C-3'); 76,8(C-4'); 74,4 (C-3); 74,2(C-5); 73,1(C-2); 71,6(C-4); 66,8 (C-6'); 63,9(C-1'); 63,7 (C-6); 58,6 (C-9'' et C-10''); 34,9 (CH<sub>2</sub> (αOCO)) ; 23,6-33,06 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,43 (CH<sub>3</sub>)

**SM :** (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 645,3457 masse mesurée = 645,3446

## 11) Synthèse de diol oléate de saccharose par transestérification

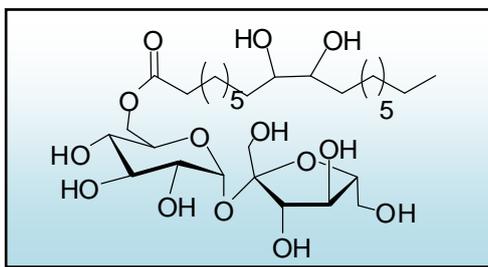
14,9g de dihydroxy stéarate de méthyle **10** (45,5 mmol ; 1 éq.), 1g de  $K_2CO_3$  (7,4 mmol ; 0,2éq.) et 50,6g de saccharose (147 mmol ; 4éq.) sont dissouts dans 110 mL de DMSO. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite (14-27mmHg) à 70°C.

La conversion totale du dihydroxy stéarate de méthyle est observée par CCM (Pentane/Acetate d'éthyle : 80/20). Le DMSO est évaporé sous pression réduite. Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en  $NH_4Cl$ , le mélange est extrait avec du *n*-butanol (3 x 200 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (200mL), séchées sur  $Na_2SO_4$ , filtrées puis évaporées à sec.

La chromatographie sur colonne sur gel de silice de 6,3g de brut avec un gradient d'élution de DAME-A à DAME-C pour obtenir 4,1g des monoesters de saccharose **11**

Parmi tous les monoesters isolés, seuls les régioisomères en position 6 et 6' ont été identifiés par RMN.

## 9'',10''-dihydroxy-octadecanoate de 6-O-saccharose (11a)



**Rf** : 0,30 (DAME-C)

### **RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)**

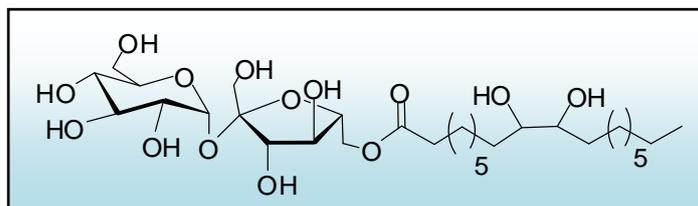
5,36 (d; 1H;  $J_{1-2}=3,7$  Hz; H-1); 4,4-4,43 (dd; 1H;  $J_{5-6a}=2,7$  Hz;  $J_{6a-6b}=11,8$  Hz; H-6a); 4,16-4,20 (dd; 1H;  $J_{5-6b}=5,2$  Hz;  $J_{6a-6b}=11,8$  Hz; H-6b); 4,11 (d; 1H;  $J=8,3$  Hz; H-3'); 4,06 (m; 1H; H-5); 4,0(t; 1H;  $J=8,2$  Hz; H-4'); 3,90-3,97(m; 1H; H-5'); 3,71-3,82 (m; 2H; H-6'ab); 3,70 (t; 1H;  $J=2,8$  Hz; H-3); 3,60-3,64 (m; 2H; H-1'ab); 3,39-3,46 (dd; 1H;  $J_{1-2}=3,7$  Hz;  $J_{2-3}=9,7$  Hz; H-2); 3,35-3,40 (m; 2H; H9'' et H10''); 3,31-3,35 (m; 1H; H-4); 2,39 (t; 2H;  $J=10$  Hz; CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)); 1,25-1,75 (m; 26H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,92 (t; 3H;  $J=8,8$  Hz; CH<sub>3</sub>)

### **RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)**

175,4 (C=O); 105,5 (C-2'); 93,4 (C-1); 80,6 (C-5'); 78,9 (C-3'); 75,9(C-4'); 75,3 (C-9'' et C-10''); 74,7 (C-3); 73,3(C-2); 71,9(C-5); 71,5(C-4); 64,6 (C-6); 64,1(C-1'); 62,5 (C-6'); 34,9 (C-CH<sub>2</sub>( $\alpha$  OCO)) ; 23,6-33,06 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,43 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 663,3562 masse mesurée = 663,3560

## 9'',10''-dihydroxy-Octadecanoate de 6'-O-saccharose (11b)



**Rf** : 0,30 (DAME-C)

### RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)

5,40 (d; 1H;  $J_{1-2}=3,7\text{Hz}$ ; H-1); 4,36-4,42 (dd; 1H;  $J_{5'-6a'}=5,8\text{ Hz}$ ;  $J_{6a'-6b'}=11,7\text{ Hz}$ ; H-6'a); 4,30-4,35 (dd; 1H;  $J_{5'-6a'}=3,4\text{ Hz}$ ;  $J_{6a'-6b'}=11,7\text{ Hz}$ ; H-6'b); 4,11 (d; 1H;  $J=8,2\text{ Hz}$ ; H-3'); 4,02(t; 1H;  $J=8,2\text{ Hz}$ ; H-4'); 3,70-3,87 (m; 4H; H-5; H-5'; H-6ab); 3,69 (t; 1H;  $J=2,8\text{ Hz}$ ; H-3); 3,60-3,64 (m; 2H; H-1'ab); 3,39-3,46 (dd; 1H;  $J_{1-2}=3,7\text{ Hz}$ ;  $J_{2-3}=9,7\text{ Hz}$ ; H-2); 3,35-3,40 (m; 2H; H9'' et H10''); 3,31-3,35(m; 1H; H-4); 2,37 (t; 2H;  $J=10\text{ Hz}$ ; CH<sub>2</sub> ( $\alpha\text{OCO}$ )); 1,25-1,75(m; 26H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,92 (t; 3H;  $J=8,8\text{ Hz}$ ; CH<sub>3</sub>)

### RMN <sup>13</sup>C (MeOD ; 100MHz)

175,4 (C=O); 105,5 (C-2') ; 93,3 (C-1); 83,8 (C-5'); 79,2 (C-3'); 76,8(C-4'); 75,3 (C-9'' et C-10''); 74,4 (C-3); 74,2(C-5); 73,1(C-2); 71,6(C-4); 66,8 (C-6'); 63,9(C-1'); 63,7 (C-6); 34,9 (CH<sub>2</sub> ( $\alpha\text{OCO}$ )) ; 23,6-33,06 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,43 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 663,3562 masse mesurée = 663,3560

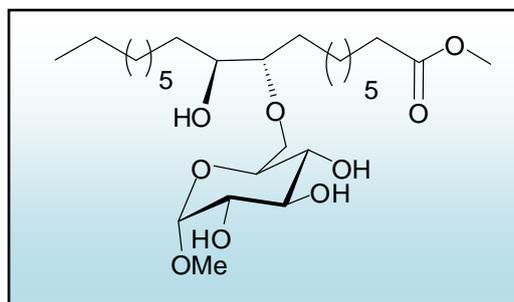
## 12) Hydroxyalkyl éther de méthylglucoside par ouverture d'époxyde

À 1,3 g de  $\alpha$ -D-méthylglucoside (6,8 mmol ; 2,5 éq.) et 0,4g de  $\text{KHSO}_4$  (2,7mmol ; 1éq) dans 10 mL de DMSO anhydre, sont ajoutés goutte à goutte 0,85g d'oléate époxydé de méthyle **1** (2,7mmol ; 1éq.). Le milieu réactionnel est agité à 110°C.

Après 5h, la conversion totale de l'oléate de méthyle époxydé par CCM (pentane/AcOEt : 90/10) est observée. Ensuite, le DMSO est évaporé. Le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (4 x 25 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en  $\text{NaHCO}_3$ , les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en  $\text{NaCl}$  (2 x 50mL), séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrées puis évaporées à sec. Le composé **3** est obtenu par chromatographie sur colonne sur gel de silice ordinaire avec un éluant DAME de gradient 90/5/5/0 à 78/10/10/2 avec un rendement de 22% (huile jaune).

Parmi le mélange de diastéréoisomères isolés, seul le régioisomère en position 6 a pu être identifié. La régiosélectivité en position 9 et 10 de la chaîne grasse n'a pas pu être déterminée. Toutefois, l'analyse des carbones C-9 et C-10 de la chaîne grasse par RMN  $^{13}\text{C}$  montre la présence de deux diastéréoisomères.

**10'-hydroxy, 9'-(6-O- $\alpha$ -D-methylglucosyl) Octadecanoate de méthyle et  
autre monoéthers (3)**



**Rf** : 0,43 (DAME-A)

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)**

4,72 (d ; 1H ;  $J_{1-2} = 3,7$  Hz ; H-1) ; 3,77-3,97 (m ; 2H ; H-6ab) ; 3,71 ( t ; 1H ;  $J=9,8$  Hz ; H-5) ; 3,64 (s ; 3H ;  $\text{OCH}_3$  (chaîne grasse)) ; 3,43-3,62 (m ; 4H ; H-2 ; H-3 ; H-9' (dia1) ; H-10' (dia2)) ; 3,38 (s ; 3H ;  $\text{OCH}_3$  (méthylglupyranoside)) ; 3,36 (m ; 1H ; H-4) ; 3,15 (m ; 2H ; H-9' (dia2) et H-10' (dia1)) ; 2,27 (t ; 2H ;  $J = 7,4$  Hz ;  $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 1,15-1,70 (m ; 26H ;  $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)) ; 0,85 (t ; 3H ;  $J = 8,8$  Hz ;  $\text{CH}_3$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)**

174,7 (C=O) ; 99,9 (C-1) ; 85,6(C-9' (dia1)) ; 85,1(C-10' (dia2)) ; 74,6 (C-5) ; 74,4 (C-10' (dia1)) ; 73,5 (C-9' (dia2)) ; 72,4 (C-4) ; 71,2 (C-2) ; 70,9 (C-3) ; 70,3 (C-6) ; 55,7 ( $\text{OCH}_3$  (méthylglupyranoside)) ; 51,8 ( $\text{OCH}_3$ (chaîne grasse)) 34,5 ( $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO)) ; 23,0-34,4 ( $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)) ; 14,4 ( $\text{CH}_3$ )

**SM** : (haute résolution) m/z  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  masse calculée = 529,3347 masse mesurée = 529,3333

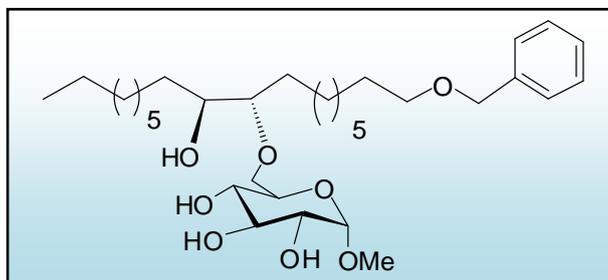
### 13) Synthèse d'hydroxyalkyléther de méthylglucoside par ouverture d'époxyde en présence d'une base

À un mélange de 0,65 g de méthylglucoside (3,4 mmol ; 2,5éq.) et 0,18g. de KOH (3,5mmol ; 2,5éq.) dans 5mL de DMSO agité à 80°C pendant 2h, est rajouté goutte à goutte 0,5g de benzyloxy oléyle époxydé **13** (1,3mmol ; 1éq.). Le milieu réactionnel est ensuite porté progressivement à 110°C. Après 24h, la conversion incomplète du benzyloxy oléyle **13** est observée par CCM (Pentane/AcOEt : 98/2), du méthylglucoside (0,65g ; 2,5éq.) et du KOH (0,18g; 2,5éq.) sont additionnés en supplément.

Après 48h, le DMSO est évaporé. Le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (4 x 100 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (75 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Le composé **14** est obtenu par chromatographie sur colonne sur gel de silice ordinaire avec un gradient d'élution Pentane/AcOEt : 70/30 puis avec DAME-A avec un rendement de 57% (huile jaune).

Parmi le mélange de diastéréoisomères isolés, seul le régioisomère en position 6 a pu être identifié. La régiosélectivité en position 9 et 10 de la chaîne grasse n'a pas pu être déterminée.

**benzyloxy-9'-epoxy, 10'-(6-O- $\alpha$ -D-methylglucosyl) Octadecane  
et autres monoéthers (14)**



**Rf** : 0,50 (DAME-A)

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)**

7,25-7,40 (ms ; 10H ; phényle) ; 4,68-4,71 (d ; 1H ; J = 5,3 Hz ; H-1) ; 4,43 (s ; 2H,  $\text{CH}_2$  (OBn)) 3,73-3,87 (m ; 1H ; H-6b) ; 3,56-3,73 (m ; 4H; H-3 ; H-5 ; H-6a ; H-9') ; 3,42-3,55 (m ; 2H ; H-2 et H-4) ; 3,39 (t ; 4H ; J=8,8 Hz;  $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OBn)) ; 3,34 (s ; 3H ;  $\text{OCH}_3$  (méthylglupyranoside)) ; 3,22-3,28 (m ; 2H ; H-10') ; 1,05-1,61 (m ; 28H ;  $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)) ; 0,81 (te ; 3H ; J = 8,6 Hz;  $\text{CH}_3$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)**

139-129,3-128,6 (C-Phényle) ; 99,8 (C-1) ; 84,7 (C-9') ; 77,6 (C-10') ; 74,9 (C-5) ; 73,2 (C-3) ; 72,8 (C-4) ; 72,7( $\text{CH}_2$  (OBn)) ; 71,0 (C-6) ; 70,9 ( $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OBn)) ; 70,8 (C-2) ; 70,5 (C-6) ; 55,9 ( $\text{OCH}_3$  (méthylglupyranoside)) ; 23,07-32,2 ( $\text{CH}_2$  (chaîne alkyle)) ; 14,5 ( $\text{CH}_3$ )

**SM** : (haute résolution) m/z  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  masse calculée = 591,3867 masse mesurée = 591,3848

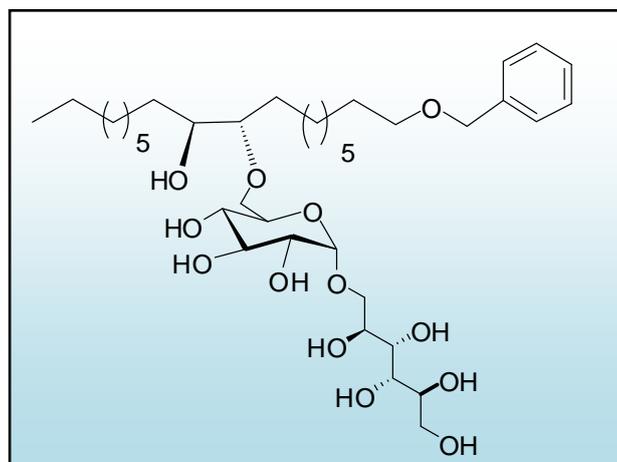
## 14) Synthèse d'hydroxyalyléther d'isomalt par ouverture d'époxyde en présence d'une base

À un mélange de 2,3 g d'isomalt (6,6 mmol ; 2,5éq.) et 0,37g. de KOH (6,6 mmol ; 2,5éq.) dans 20 mL de DMSO agité à 80°C pendant 2h, est rajouté goutte à goutte 1 g de benzyloxy oléyle époxydé **14** (2,6 mmol ; 1éq.). Au bout de 2h, le milieu réactionnel devient jaune puis rousse et enfin noir. Après 24h, la conversion incomplète du benzyloxy oléyle **14** est observée par CCM (Pentane/AcOEt : 98/2), d'isomalt (2,3g ; 2,5éq.) et du KOH (0,37g; 2,5éq.) sont additionnés en supplément.

Après 48h, le DMSO est évaporé. Le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 x 100 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (75 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Le composé **15** est obtenu par chromatographie sur colonne sur gel de silice ordinaire avec un gradient d'éluion Pentane/AcOEt : 70/30 puis avec DAME-B avec un rendement de 23% (huile ambrée).

Dans le mélange de monoéthers isolés, seule la caractérisation du régioisomère en C-6 de l'isomalt a été décrite. Tous les régioisomères et les sites d'attaques (C-9 ou C-10) n'ont pas pu être distingués.

**benzyloxy-10''-hydroxy, 9''-(6-O-isomalt) octadecane (15)**



**Rf** : 0,31 (DAME-B)

**RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)**

7,25-7,40 (ms ; 5H ; phényle) ; 4,92 (d; 1H; J=3,5 Hz; H-1); 4,56 (s ; 2H, CH<sub>2</sub> (OCH<sub>2</sub>Ph)); 3,60-4,10 (m; 13H; H-1'ab ; H-2' ; H-3 ; H-3' ; H-4' ; H-5; H-5' ; H-6ab ; H-6'ab ; H-9''); 3,49 (t ; 2H ; J=6,6 Hz; CH<sub>2</sub> (α OBn)) ; 3,37-3,53 (m ; 3H; H-2 ; H-4 ; H10''); 1,25-1,80 (m; 28H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,92 (t; 3H; J=6,4 Hz; CH<sub>3</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)**

139-129,3-128,6 (C-Phényle) ; 100,1 (C-2') ; 75,2 (C-5') ; 75,3 (C-9'' et C-10'') ; 75,1 (C-4') ; 73,8(CH<sub>2</sub> (OBn)) ; 73,5 (C-9'') ; 73,7 (C-2) ; 73,5(C-3') ; 73,03 (C-3) ; 72,8(C-2') ; 71,2 (CH<sub>2</sub> (α OBn)) ; 71,6 (C-4) ; 71,1 (C-4) ; 71,08 (C-10'') ; 70,7 (C-5) ; 64,4 (C-6) ; 64,1 (C-1') ; 62,5 (C-6') ; 23,7-34,0 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,4 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 741,4372 masse mesurée = 741,4396

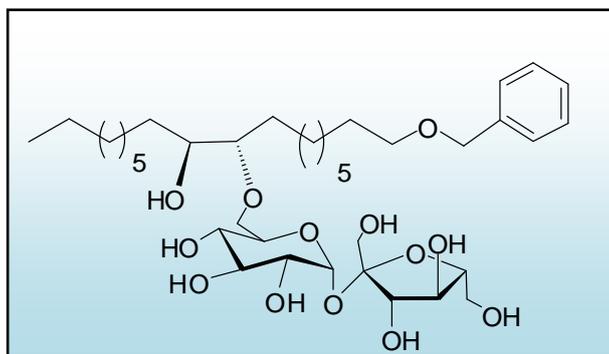
## 15) Synthèse d'hydroxyalyléther de saccharose par ouverture d'époxyde en présence d'une base

À un mélange de 2 g de saccharose (5,8 mmol ; 2,5éq.) et 0,37g. de KOH (5,8 mmol ; 2,5éq.) dans 20mL de DMSO agité à 80°C pendant 2h, est rajouté goutte à goutte 0,8g de benzyloxy oléyle époxydé **13** (2,3mmol ; 1éq.). Le milieu réactionnel est ensuite porté progressivement à 110°C. Après 24h, la conversion incomplète du benzyloxy oléyle **13** est observée par CCM (Pentane/AcOEt : 98/2), du saccharose (2 g ; 2,5éq.) et du KOH (0,37g; 2,5éq.) sont additionnés en supplément.

Après 48h, le DMSO est évaporé. Le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 x 100 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (100 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Le composé **16** est obtenu par chromatographie sur colonne sur gel de silice ordinaire avec un gradient d'élution Pentane/AcOEt : 70/30 puis avec DAME-B avec un rendement de 57% (huile ambrée).

Dans le mélange de monoéthers isolés, seule la caractérisation du régioisomère en C-6 de l'isomalt a été décrite. Tous les régioisomères et les sites d'attaques (C-9 ou C-10) n'ont pas pu être distingués.

**benzyloxy-10''-hydroxy, 9''-(6-O-saccharose) octadecane (16)**



**Rf** : 0,38 (DAME-B)

**RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)**

7,25-7,40 (ms ; 5H ; phényle) ; 5,38 (d; 1H; J=3,8 Hz; H-1) ; 4,50 (s ; 2H, CH<sub>2</sub> (OCH<sub>2</sub>Ph)); 4,0-4,25 (m; 2H; H-3' et H-4') ; 3,66-3,97 (m ; 7H ; H-3 ; H-5 ; H-5' ; H-6ab ; H-6'ab) ; 3,47-3,65 (m ; 4H ; H-1'ab ; H9'' et H10'') ; 3,49 (t ; 2H ; J=6,7 Hz; CH<sub>2</sub> (α OBn)) ; 3,37-3,45 (m; 2H; H-2 ; H-4) ; 1,20-1,75 (m; 28H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,92 (t ; 3H ; J=6,4 Hz ; CH<sub>3</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)**

139-129,3-128,6 (C-Phényle); 105,5 (C-2'); 94,06 (C-1); 85,7 (C-5'); 80,2 (C-3'); 75,6(C-4'); 74,9 (C-3); 74,3 (C-5); 73,8 (CH<sub>2</sub> (OBn)) ; 73,5 (C-9'') ; 73,2(C-2); 71,2 (CH<sub>2</sub> (α OBn)) ; 71,3(C-4); 71,08 (C-10'') ; 64,9 (C-6); 63,1 (C-1'); 62,9 (C-6') ; 23,7-34,0 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,4 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 739,4239 masse mesurée = 739,4220

## 16) Synthèses des hydroxyalkyléthers de saccharose (17)

### a) Par débenzylation de l'hydroalkyléther de saccharose (16)

À 0,127g d'hydroxyalkyléther de saccharose **16** (0,17mmol) dissout dans 2mL d'éthanol, est rajouté 0,3 éq. de palladium (5% activé sur charbon). Le milieu réactionnel maintenu sous hydrogène est agité à température ambiante.

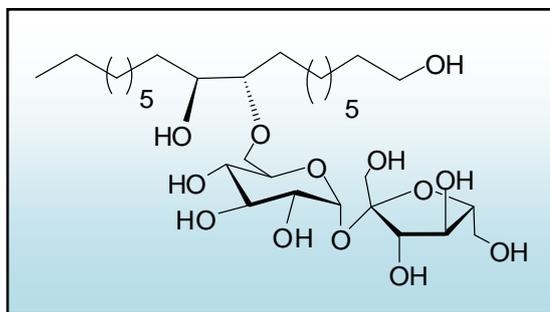
Après conversion totale du benzyloxy oléyle, le mélange est filtré sur silice ordinaire en lavant avec du méthanol, puis évaporé à sec. Les monoéthers **17** sont obtenus avec 89% de rendement (gel brun)

### b) à partir de l'alcool oléique époxydé

À un mélange de 6 g de saccharose (17,5 mmol ; 5éq.) et 0,98g. de KOH (17,4 mmol ; 5éq.) dans 35mL de DMSO agité à 80°C pendant 2h, est rajouté goutte à goutte 1 g d'alcool oléique époxydé **18** (3,5mmol ; 1éq.). Le milieu réactionnel est ensuite porté progressivement à 110°C. Après 48h, la conversion incomplète de l'alool oléique est observée par CCM (Pentane/AcOEt : 98/2). Du saccharose (6g ; 5éq.) et du KOH (0,98g; 5éq.) sont additionnés en supplément.

Après 72h, le DMSO est évaporé. Le mélange est extrait avec du *n*-butanol (3 x 100 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (100 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Le composé **17** est obtenu par chromatographie sur colonne sur gel de silice ordinaire avec un gradient d'élution Pentane/AcOEt : 70/30 puis avec DAME-A avec un rendement de 67% (gel roux).

## 9''-epoxy, 10''-(6-O-saccharose) octadécane-1''-ol (17)



**Rf** : 0,25 (DAME-B)

### RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)

5,38 (d; 1H; J=3,8 Hz; H-1) ; 4,0-4,25 (m; 2H; H-3' et H-4') ; 3,66-3,97 (m ; 7H ; H-3 ; H-5 ; H-5' ; H-6ab ; H-6'ab) ; 3,47-3,65 (m ; 4H ; H-1'ab ; H9'' et H10'') ; 3,57 (t ; 1H ; J=6,8 Hz ; H-1'') ; 3,37-3,45 (m; 4H; H-2 ; H-4); 1,20-1,75(m; 28H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,92 (t ; 3H ; J=6,4 Hz; CH<sub>3</sub>)

### RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)

105,3 (C-2''); 94,1 (C-1); 83,4 (C-5'); 79,6 (C-3'); 75,6(C-4'); 74,7 (C-3); 74,3(C-5) ; 73,6 (C-9'') ; 73,9(C-2) ; 71,9(C-4); 71,2(C-10'') ; 64,9(C-6); 63,2 (C-1'); 62,9 (C-1'') ; 62,3(C-6') ; 23,6-34,1 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,4 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 649,3770 masse mesurée = 649,3739

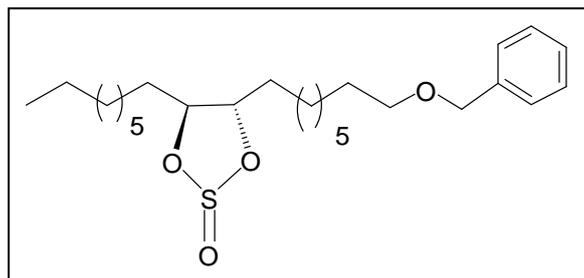
## 17) Synthèse du sulfite cyclique du diol du benzyloxy oléyle ou du diol d'oléate de méthyle

À 0,2g de diol d'oléyloxybenzyle éther **29** (0,5 mmol ; 1éq.) et de triéthylamine (0,1g ; 1 mmol ; 2 éq.) dans 4mL d'acétate d'éthyle sous argon à 0°C, est ajouté 0,09 g de chlorure de thionyle SOCl<sub>2</sub> (0,75mmol ; 1,5éq.). Après 1h, 0,05g de triéthylamine et 45mg de chlorure de thionyle sont rajoutés.

Après 1h en plus, la conversion totale du diol **29** est observée par CCM (Pentane/AcOEt : 98/2). Le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 x 20 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (25 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Le composé **17** est obtenu avec un rendement de 77% (huile jaune-pâle).

Ce même protocole est répété avec du diol d'oléate de méthyle **10**. On obtient quasiment le même rendement.

## benzyloxy-9,10-*O*-sulfinyl octadecane



**Rf** : 0,68 (Pentane/AcOEt : 98/2)

### RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)

7,27-7,38 (ms ; 5H ; phényle) ; 4,54-4,61(m, 1H ; H-10) ; 4,50 (s ; 2H, CH<sub>2</sub> (OCH<sub>2</sub>Ph)); 3,99-4,03(m ; 1H ; H-9); 3,47 (t ; 2H ; J=6,6 Hz; CH<sub>2</sub> (α OBn)) ; 1,25-1,85 (m ; 28H ; CH<sub>2</sub>(chaîne alkyle)); 0,90 (t ; 3H ; J = 6,3 Hz; CH<sub>3</sub>)

### RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)

127,8-128,7 (C-phenyle) ; 88,3 (C-10) ; 83,7( C-9); 73,2 (CH<sub>2</sub> (OCH<sub>2</sub>Ph)) ; 70,8 (CH<sub>2</sub> (α OBn)) ; 23,9-34,10 (CH<sub>2</sub>- chaîne alkyle) ; 14,68 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (basse résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 461,4 masse mesurée = 461,2

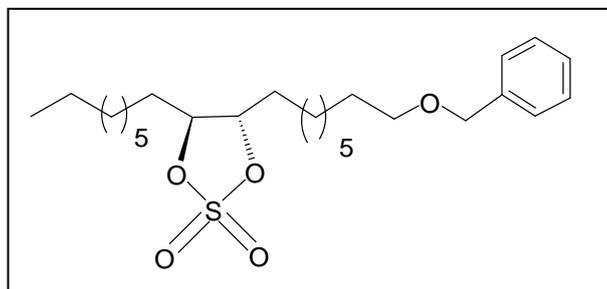
## 18) Synthèse du sulfate cyclique du diol du benzyloxy oléyle ou du diol d'oléate de méthyle

À une solution de 0,088 g de sulfite cyclique de benzyloxy oléyle (0,2mmol ; 1éq.) dans 2,5mL d'un mélange d'acétonitrile/Eau (80/20 v/v) sous argon, à 0°C), est ajouté 0,086g de périodate de sodium (0,4mmol ; 2éq.) et du trichlorure de ruthénium (quantité catalytique).

Après 1h, la conversion totale du sulfite cyclique est observée par CCM (AcOEt/Pentane 2/98). Le mélange est extrait avec du dichloromethane (3 x 20 mL), puis filtré sur silice ordinaire et le solvant est évaporé à sec. Le sulfate cyclique **30** est obtenu avec un rendement de 84% (huile jaune).

Ce même protocole est répété avec du diol d'oléate de méthyle. On obtient le composé **31** avec 61% de rendement après les deux étapes (à partir du diol d'oléate de méthyle **10**) sous l'aspect d'une huile jaune-pâle

## benzyloxy-9,10-*O*-sulfonyl Octadecane (30)



**Rf** : 0,29 (AcOEt/Pentane 2/98)

### RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)

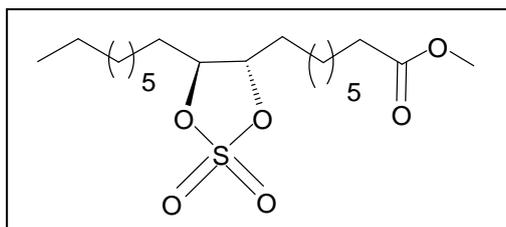
7,27-7,36 (ms ; 5H ; phényle) ; 4,54-4,70 (m, 2H ; H-9 et H-10) ; 4,54 (s ; 2H, CH<sub>2</sub> (OCH<sub>2</sub>Ph)) ; 3,48 (t ; 2H ; J=6,6 Hz ; CH<sub>2</sub> (α OBn)) ; 1,24-1,81 (m ; 28H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,91 (t ; 3H ; J = 6,3 Hz ; CH<sub>3</sub>)

### RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)

127,8-128,7 (C-phenyle) ; 88,3 (C-10 et C-9) ; 73,2 (CH<sub>2</sub> (OCH<sub>2</sub>Ph)) ; 70,8 (CH<sub>2</sub> (α OBn)) ; 23,04-32,2 (CH<sub>2</sub>- chaîne alkyle) ; 14,51 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 477,2645 masse mesurée = 477,2632

## 9,10-*O*-sulfonyl octadecanoate de méthyle (31)



**Rf** : 0,3 (AcOEt/Pentane 3/7)

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz)**

4,53(m ; 2H ; H-9 et H-10) ; 3,64 (s ; 3H ; OCH<sub>3</sub>) ; 2,28 (t ; 2H ; J = 12,5 Hz; CH<sub>2</sub> (α OCO)) ;  
1,24-1,78 (m ; 26H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,85 (t ; 3H ; J = 11,6 Hz; CH<sub>3</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz)**

174,2 (C=O) ; 87,5 (C-9 et C-10) ; 51,3 (C-OCH<sub>3</sub>) ; 34,02 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 22,6-31,9 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 14,1 (CH<sub>3</sub>)

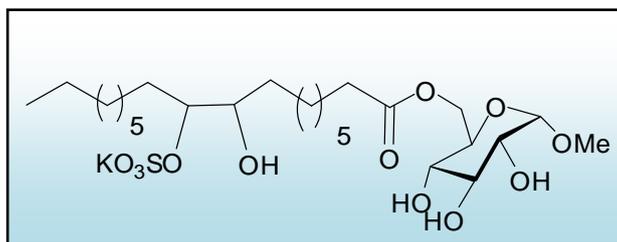
**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 415,2125 masse mesurée = 415,2113

## 19) Synthèse des hydroalkylsulfate ester de méthylglucoside à partir du sulfate cyclique du diol du benzyoxy oléyle éther ou du diol d'oléate de méthyle

À un mélange de 0,25 g de méthylglucoside (1,3 mmol ; 4éq.) et 0,072g. de KOH (1,3 mmol ; 4éq.) dans 5mL de DMSO agité à 80°C pendant 2h, est rajouté 0,13 g sulfate cyclique de méthyle oléate (**31**) (0,33mmol ; 1éq.). Le milieu réactionnel est ensuite porté progressivement à 90°C.

Après 4h, la conversion totale du sulfate cyclique **31** est observée par CCM (AcOEt/Pentane 3/7). le DMSO est évaporé. Le mélange est extrait avec du *n*-butanol (2 x 50 mL). Après neutralisation à pH~7 par une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, les phases organiques sont lavées avec une solution saturée en NaCl (100 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées puis évaporées à sec. Les composés **32** et **33** sont obtenus avec des rendements de 31% chacun (calculés par RMN du proton)

**9'-hydroxy, 10'-sulfate- Octadecanoate de (6-O- $\alpha$ -D-methylglucosyl) et autres monoesters (32)**



**Rf** : 0,28 (DAME-C)

**RMN  $^1\text{H}$  (MeOD, 400MHz)**

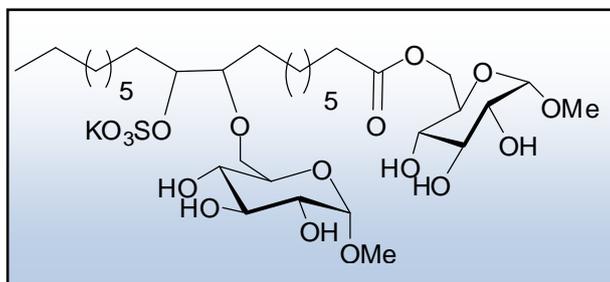
4,73 (d ; 1H ; J = 4,4 Hz ; H-1) ; 4,34-4,40 (dd ; 1H,  $J_{5-6a} = 6,7$  Hz ;  $J_{6a-6b} = 15,2$  Hz; H-6a) ; 4,25-4,35 (m ; 1H; H-10') 4,16-4,23 (dd ; 1H;  $J_{5-6b} = 6,7$  Hz;  $J_{6a-6b} = 15,2$  Hz; H-6b) ; 3,75-3,80 (m ; 1H ; H-9') ; 3,67-3,74 ( m ; 2H ; H-3 et H-5) ; 3,51 (m ; 2H ; H-2) ; 3,40 (s ; 3H; OCH<sub>3</sub> (méthylglupyranoside)); 3,32 (t ; 1H ; J=7,3 Hz; H-4) ; 2,35 (t ; 2H ; J = 7,3 Hz ; CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)) ; 1,15-1,70 (m ; 26H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,86 (t ; 3H ; J = 8,8 Hz ; CH<sub>3</sub>)

**RMN  $^{13}\text{C}$  (MeOD, 100MHz)**

175,5 (C=O) ; 101,23 (C-1) ; 83,2(C-9 (dia1)) ; 82,8 (C-10) ; 74,8 (C-3) ; 73,8 (C-2) ; 73,1 (C-5) ; 72,9 (C-4) ; 65,1 (C-6) ; 55,4 (OCH<sub>3</sub> (méthylglupyranoside) ; 35,0 (CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)) ; 23,7-33,4 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 14,4 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M-K]<sup>-</sup> masse calculée = 571,2794 masse mesurée = 571,2805

**9'-(6-O- $\alpha$ -D-methylglucosyl)-10'-sulfate- octadecanoate de 6-O- $\alpha$ -D-methylglucosyde et autres monoesters (33)**



**Rf** : 0,28 (DAME-C)

**RMN <sup>1</sup>H (MeOD, 400MHz)**

4,73 (d ; 2H ;  $J_{1-2} = 4,4\text{Hz}$  ; H-1; H-1') ; 4,34-4,40 (dd ; 1H;  $J_{5-6a} = 6,7\text{ Hz}$  ;  $J_{6a-6b} = 15,2\text{ Hz}$  ; H-6a) ; 4,25-4,35(m ; 1H; H-10'') 4,16-4,23 (dd ; 1H;  $J_{5-6b} = 6,7\text{ Hz}$ ;  $J_{6a-6b} = 15,2\text{ Hz}$ ; H-6b) ; 3,93-4,03 (m; 1H; H-6b'); 3,75-3,80 (m ; 2H ; H-6a' ; H-9'') ; 3,67-3,74 ( m ; 3H ; H-3; H-3' ; H-5) ; 3,49-3,62 (m ; 2H ; H-2' ; H-2); 3,40 (s ; 3H; OCH<sub>3</sub> (méthylglupyranoside)); 3,24-3,32 (m ; 2H ; H4' ; H-4) ; 2,35 (t ; 2H ;  $J = 7,3\text{ Hz}$ ; CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)) ; 1,15-1,70 (m ; 26H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,86 (t ; 3H ;  $J = 8,8\text{ Hz}$  ; CH<sub>3</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (MeOD, 100MHz)**

175,5 (C=O) ; 101,23 (C-1) ; 83,2(C-9''(dia1)) ; 82,8 (C-10''(dia1)) ; 82,4 (C-9''(dia2)); 80,5(C-10''(dia 2)) ; 74,9 (C-3') ; 74,8 (C-3) ; 73,8 (C-2) ; 73,6 (C-2') ; 73,3 (C-5') ; 73,1 (C-5); 72,9 (C-4) ; 72,7 (C-4') ; 71,6 (C-1') ; 65,1 (C-6) ; 55,4 (OCH<sub>3</sub> (méthylglupyranoside) ; 35,0 (CH<sub>2</sub> ( $\alpha$  OCO)) ; 23,7-33,4 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 14,4 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M-K]<sup>-</sup> masse calculée = 747,8657 masse mesurée = 747,3490

## 20) Ouverture d'oxirane d'oléate de méthyle par un dérivé de sucre et autres nucléophile en présence de Er(OTf)<sub>3</sub>

### *Mode opératoire général*

**Méthode A** : Un dérivé de sucre (2,5éq.) et du Er(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,2éq.) sont dissouts dans du THF sous azote. Après 30minutes, l'oléate d'éthyle époxydé (ou de méthyle) **1** (1éq) est ajouté. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à conversion complète de l'époxyde **1**.

Le THF est évaporé puis la chromatographie sur gel de silice du brut avec les éluants Pentane/AcOEt de gradient 90/10 et DAM (9/0,5/0,5) permet d'obtenir les monoéthers.

**Méthode B** : Un dérivé de sucre (2,5éq.) et du Er(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,2éq.) sont dissouts dans du THF sous azote. Après 30minutes, à 50°C, l'oléate d'éthyle époxydé (ou de méthyle) **1** (1éq) est ajouté. Le mélange est agité à reflux du THF, jusqu'à conversion complète de l'époxyde **1**.

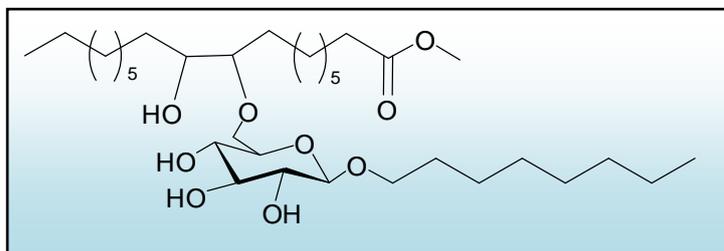
Le THF est évaporé puis la chromatographie sur gel de silice du brut avec les éluants Pentane/AcOEt de gradient 90/10 et DAM (9/0,5/0,5) permet d'obtenir les monoéthers.

**Méthode C** : Un dérivé de sucre (5éq.) est dissout jusqu'à température de fusion, puis est rajouté du Er(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,2éq.). Puis 1éq d'oléate d'éthyle époxydé (ou de méthyle) **1** est ajouté. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à conversion complète de l'époxyde **1**.

La chromatographie sur gel de silice du brut avec les éluants Pentane/AcOEt de gradient 90/10 et DAM (9/0,5/0,5) permet d'obtenir les monoéthers.

Compte tenu de la complexité des spectres RMN, la caractérisation d'un seul régioisomère parmi le mélange de monoéthers isolés a été décrite. Les sites d'attaques en C-9 ou C-10 de la chaîne grasse n'a pu être distingués

**10''-hydroxy, 9''-(6-O-β-D-octylglucoside) Octadecanoate de méthyle**  
**et autres monoéthers (21) (méthode A)**



**Rf** : 0,42 (DAME-A)

**RMN <sup>1</sup>H (MeOD, 400MHz)**

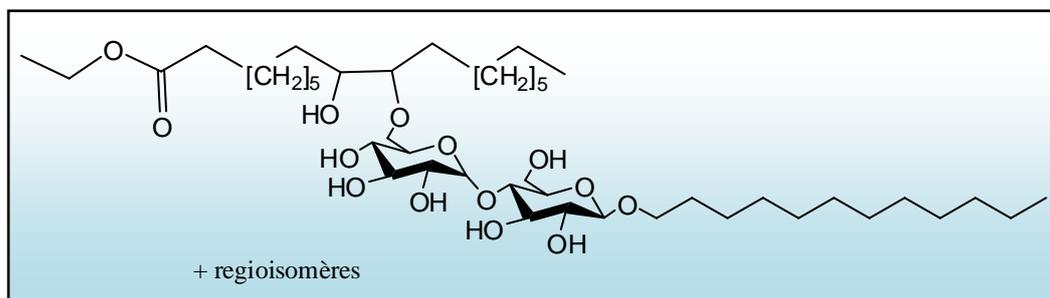
4,25 (d ; 1H ; J = 7,8Hz ; H-1) ; 3,81-3,86 (m ; 2H ; H-1'b ; H-6b) ; 3,71-3,79 (m ; 1H ; H-6a) ; 3,66 (s ; 3H ; OCH<sub>3</sub> (oleate)) ; 3,51-3,59 ( m ; 2H ; H-1'a ; H-5) ; 3,29-3,40 (m ; 3H ; H-3 ; H-9'' ; H-10'') ; 3,21-3,24 (m ; 1H ; H-4) ; 3,18 (t ; 1H ; J=7,8 Hz ; H-2) ; 2,33 (t ; 2H ; J=7,4 Hz ; CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 1,25-1,75 (m ; 38H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,92 (t ; 6H ; J= 7,04 ; CH<sub>3</sub> (chaîne oléyle) et CH<sub>3</sub> (chaîne octyle))

**RMN <sup>13</sup>C (MeOD, 100MHz)**

174,9(C=O) ; 104,4(C-1) ; 84,9(C-9'') ; 78,1(C-5) ; 77,02(C-3) ; 75,08 (C-2) ; 73,7 (C-10'') ; 71,7 (C-4) ; 71,4 (C-6) ; 70,6 (C-1') ; 51,9 (OCH<sub>3</sub> (oléate)) ; 34,8 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 23,7-33,7 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,4 (CH<sub>3</sub>)

**SM** : (haute résolution) m/z [M-Na]<sup>+</sup> masse calculée = 627,4443 masse mesurée = 627,4451

**10''-hydroxy, 9''-(6-O-β-D-dodecylmaltoside) octadecanoate d'éthyle (22)**  
(méthode A)



**Rdt** : 61%

**Rf** : 0,35 (Dichloromethane/Acétone/Methanol: 8/1/1)

**RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)**

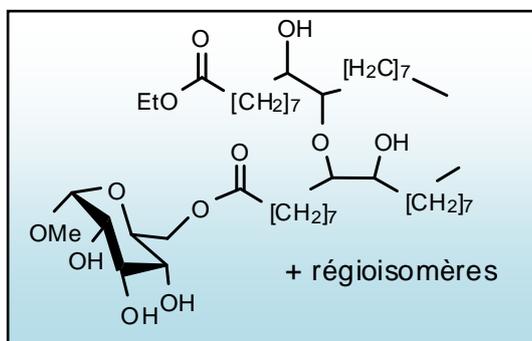
5,14-5,20 (m; 1H; H-1) ; 4,26-4,35 (m ; 1H ; H-1'') ; 4,12-4,17 (q ; 2H; J = 6Hz; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 3,82-4,0 (m ; 4H; H-6ab et H-6'ab) ; 3,53-3,75 (m; 6H ; H-1''a; H-3; H-3'; H-5; H-5'; H-10'''); 3,43-3,52(m ; 4H; H-1''b; H-2; H-4 ; H-4') ; 3,23-3,31(m ; 1H ; H-2') ; 3,16-3,18 (m ; 1H ; H-9''') ; 2,33 (t ; 2H ; J=6Hz; H-2'') ; 1,30-1,73 (m ; 46H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 1,28 (t ; 3H ; J = 6Hz ; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0,92-0,96 (t ; 6H; J=6Hz ; H-18'' et H-18''')

**RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)**

175,5 (C=O) ; 104,2 (C-1') ; 103 (C-1) ; 84,1 (C-9''') ; 81,6 (C-5') ; 77,7 (C-5) ; 76,6 (C-4) ; 75,2 (C-2); 74,6-75,0 (C-2' et C-3); 74,13 (C-3'); 73,7 (C-4'); 73,2 (C-10'''); 71,6 (C-1''); 70,9(C-6); 62,8 (C-6'); 61,4 (C-CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)); 35,3 (C-2''); 23,8-35,1 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 14,4 (C-18'' et C-18''')

**SM** : (basse résolution) m/z [M-H]<sup>+</sup> masse calculée = 837,8 masse mesurée = 837,6

**9'', 10'-dihydroxy, 10''-O-(9'-(octadecanoate de 6-O-méthylglucopyranoside)-octadecanoate d'éthyle (23)(méthode B)**



**Rdt:** 82%

**Rf :** 0,30 (Dichlormethane/Acetone/Methanol: 8/1/1)

**RMN <sup>1</sup>H (MeOD, 400MHz)**

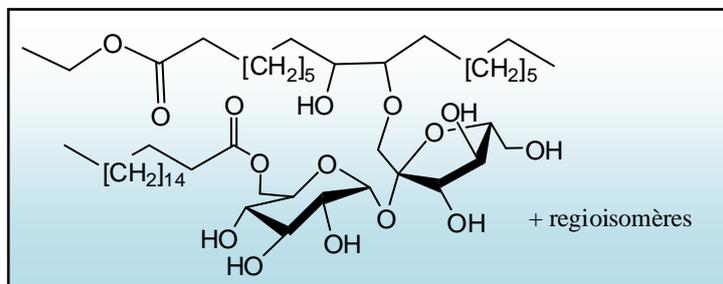
4,68 (d ; 1H ; J = 8,6Hz ; H-1) ; 4,39-4,42 (dd ; 1H; J<sub>5-6a</sub> = 1,6Hz; J<sub>6a-6b</sub> = 11,6Hz; H-6); 4,19-4,24 (dd; 1H; J<sub>5-6b</sub> = 6Hz; J<sub>6a-6b</sub>; H-6b) ; 4,11-4,16 (q; 2H; J = 7,2Hz; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,71-3,75 (m; 1H; H-5); 3,61-3,67 (m; 1H; H-3); 3,55-3,59(m; 3H; H-9'; H-10'; H-10''); 3,37-3,46 (m; 5H; OCH<sub>3</sub>(méthylglucoside); H-2 et H-9'); 3,30 (t; 1H; J= 9,6Hz; H-4); 2,37 (t; 2H; J= 7,4Hz; H-2''); 2,31 (t; 2H; J= 8Hz; H-2'''); 1,3-1,73 (m; 52H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 1,27 (t; 3H; J= 7,2Hz; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0,93 (t; 6H; J =7,2; H-18' et H-18'').

**RMN <sup>13</sup>C (MeOD, 100MHz)**

175,2 (C=O; ester de sucre) ; 175,1 (C=O; ester d'éthyle); 101,2 (C-1); 82,5 (C-9'); 75,2 (C-9''); 74,9 (C-10''); 74,9 (C-10''); 74,6 (C-3); 73,4 (C-2); 73,1(C-10); 71,8 ( C-4); 70,9 (C-5); 64,7 (C-6); 61,3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 55,5 (OCH<sub>3</sub>(méthylglucoside)); 34,7-34,9 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 14,5 (C-18' et C-18'').

**SM :** (haute résolution) m/z [M-H]<sup>+</sup> masse calculée = 819,6192 masse mesurée = 819,6201

**9''-hydroxy, 10''-(1'-O-(octadecanoate de 6-O-saccharose) octadecanoate d'éthyle (24) (méthode B)**



**Rdt** : 68%

**Rf** : 0,46 (Dichloromethane/Acétone/Methanol: 9/1/1)

**RMN <sup>1</sup>H (MeOD; 400MHz)**

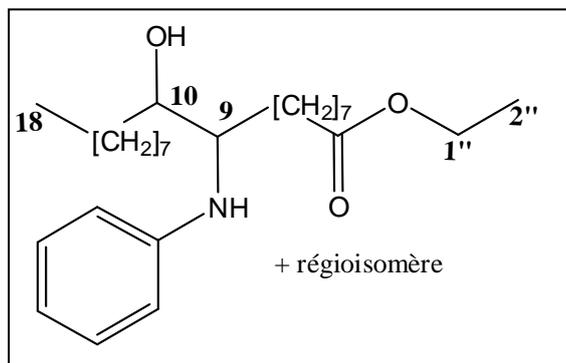
5,10-5,28 (m; 1H; H-1) ; 4,42-4,50 (m ; 2H ; H-3' ; H-6a) ; 3,46-4,35 (m ; 12H ; CH<sub>2</sub>(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); H-1'ab ; H-3; H-4' ; H-5 ; H-5' ; H-6b ; H-6'ab ; H-9'') ; 3,25-3,42 (m ; 3H; H-2 ; H-4' ; H-10'') ; 2,32-2,4 (m ; 4H ; H-2'' et H-2''') ; 1,25-1,70 (m ; 59H ; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,92-0,96 (t ; 6H; J=6Hz ; H-18'' et H-18''')

**RMN <sup>13</sup>C (MeOD; 100MHz)**

175,9 (C=O) ; 98,7 (C-2') ; 94,4 (C-1) ; 81,1 (C-5') ; 78,5 (C-3') ; 76,8 (C-10'') ; 75,9 (C-3) ; 75,8 (C-4') ; 74,8 (C-2) ; 72,5 (C-4) ; 72,3 (C-9'') ; 71,2 (C-5) ; 67,3 (C-1') ; 66,8 (C-CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)) ; 63,1 (C-6) ; 61,8 (C-6') ; 35,63 (C-2'') ; 24,0-33,3 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,7 (C-18'' et C-18''')

**SM** : (haute résolution) m/z [M-Na]<sup>+</sup> masse calculée = 957,6485 masse mesurée = 957,6515

***N*-benzène, *N*-(9-(10-hydroxy) octadecanoate d'éthyle (25)(méthode B)**



**Rdt** : 64%

**Rf** : 0,55 (Pentane/AcOEt : 9/1)

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)**

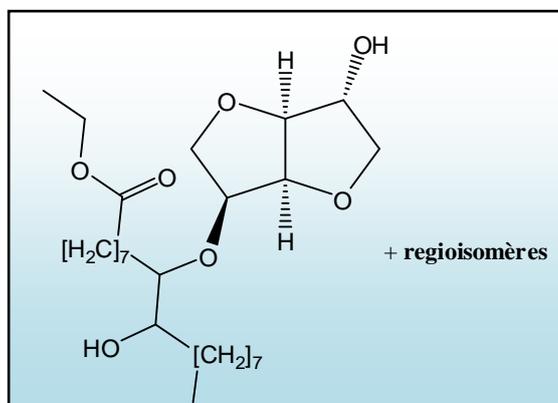
7,12-7,17 (m ; 2H ; H-3' et H-5') ; 6,62-6,75(m; 3H ; H-2' ; H-4' ; H- 6'); 4,12 (q ; 2H ; J = 7,1Hz ; H-1'') ; 3,50-3,65 (m ; 2H ; H-9(regio1) ou H-10(regio2)) ; 3,22-3,30 (m ; 2H ; H-10(regio1) ou H-9(regio2)) ; 2,28 (t; 2H; J= 7,6Hz; CH<sub>2</sub> (α OCO) ) ; 1,2-1,61 (m; 29H; H-2'' et CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 0,87(t ; 3H ; J = 6,9 ; H-18')

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz)**

173,9 (C=O) ; 148,5 (C-1') ; 129,3 (C-3' et C-5') ; 117,1 (C-4') ; 113,2 (C-2' et C-6') ; 73,3 (C-9 (regio 1) ou C-10 (regio 2)) ; 60,2 (C-1'') ; 58,1 (C-10(regio 1) ou C-9 (regio2)); 34,1 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 22,6-30,9 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 14,1-14,2 (C-2''et C-18)

**SM** : (basse résolution) m/z [M+H]<sup>+</sup> masse calculée = 420,6 masse mesurée = 420,3

**5-O-(9'-(10'-hydroxy) octadecanoate d'éthyle) isosorbide (27) (méthode C)**



**Rdt :** 43%

**Rf :** 0,4 (Dichloromethane/Acétone/Methanol: 90/5/5)

**RMN <sup>1</sup>H (MeOD, 400MHz)**

4,61/4,65/4,69 (m ; 1H ; H-4 (regio1/2/3)) ; 4,38-4,42(m; 1H ; H-3); 4,18-4,30 (m ; 2H ; H-2 et H-5) ; 4,13 (q ; 2H ; J = 7,2Hz ; H-1'') ; 3,82-3,98 (m ; 3H ; H-1 et H-6a) ; 3,43-3,60 (m; 2H; H-9'et H-6b); 3,15-3,20 (m ; 1H ; H-10') ; 2,32 (t; 2H; J= 7,2Hz; CH<sub>2</sub> (α OCO) ) ; 1,3-1,75 (m; 26H; CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 1,26 ( t ; 3H ; J=7,2 Hz ; H-2'') ; 0,92 (t ; 3H ; J = 6,8Hz ; H-18')

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz)**

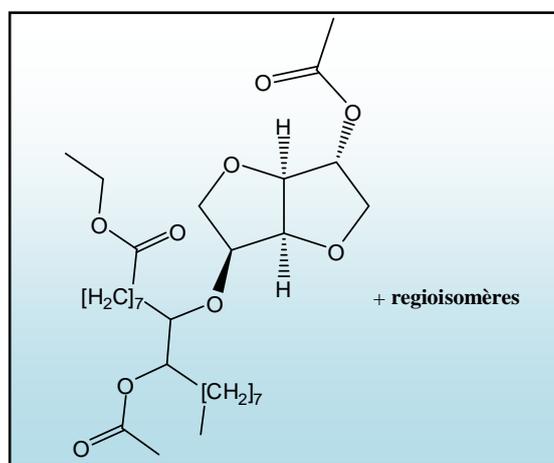
175,4 (C=O) ; 89,6-89,4-89,1 (C-3) ; 84,7 (C-2) ; 84,06 (C-10') ; 81,6 (C-5) ; 81,5 (C-4) ; 76,6 (C-1) ; 73,2 (C-9') ; 71,6 (C-6) ; 61,3 (C-1'') ; 35,1 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 23,7-33,0 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyl)); 14,4-14,5 (C-2''et C-18)

**SM :** (haute résolution) m/z [M+H]<sup>+</sup> masse calculée =473,3473 masse mesurée = 473,3465

## 21) Acétylation du 5-O-(9'-(10'-hydroxy) octadecanoate d'éthyle) isosorbide et régioisomères

0,149 mg de mélange d'éthers d'isosorbide **27** (0,31mmol ; 1éq.) est dissout dans 3 mL de pyridine puis est rajouté 4mL d'anhydride acétique à 0°C. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20h. Le solvant est ensuite co-évaporé avec du toluène sous pression réduite. Les monoéthers diacétylés **28** sont isolés par chromatographie sur gel de silice (Pentane/AcOEt : 9/1 puis 8/2) avec un rendement de 83% (huile jaune-pâle).

### 5-O-(9'-octadecanoate d'éthyle) isosorbide-2, 10'-dioate de diméthyle (**28**)



**Rf** : 0,88 (Pentane/AcOEt: 8/2)

#### RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)

5,06-5,25 (m ; 1H ; H-2) ; 4,56-5,03(m; 1H ; H-10') ; 4,47-4,52 (m ; 1H ; H-4) ; 4,4-4,5 (m; 1H; H-3); 4,07(q ; 2H ; J = 7,2Hz ; H-1'') ; 4,0-4,2 (m; 2H, H-5 et H-1a); 3,74-3,99 (m ; 2H ; H-1b et H-6a) ; 3,41-3,51 (m; 1H; H-6b); 3,21-3,4 (m; 1H; H-9') ; 2,25 (t; 2H; J= 7,5Hz;  $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO) ); 2,3 (s large; 6H;  $\text{CH}_3(\text{Ac})$ ); 1,2-1,71 (m; 29H; H-2'' et  $\text{CH}_2$  (chaîne alkyl)); 0,82(t ; 3H ; J = 6,8 Hz; H-18')

#### RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz)

173,8-170,9-170,0 (C=O) ; 85,8 (C-3) ; 80,8 (C-5) ; 80,6 (C-9') ; 80,3 (C-4) ; 78,7 (C-2) ; 84,06 (C-10') ; 73,7 (C-9') ; 73,5 (C-1) ; 69,8 (C-6) ; 60,1 (C-1'') ; 34,3 ( $\text{CH}_2$  ( $\alpha$  OCO) ) ; 22,9-32,1 ( $\text{CH}_2$  (chaîne alkyl)); 21,1-21,4 (C- $\text{CH}_3$  (Ac)) ; 14,4-14,5 (C-2'' et C-18)

**SM** : (haute résolution) m/z  $[\text{M}+\text{H}]^+$  masse calculée = 557,3684 masse mesurée = 557,3702

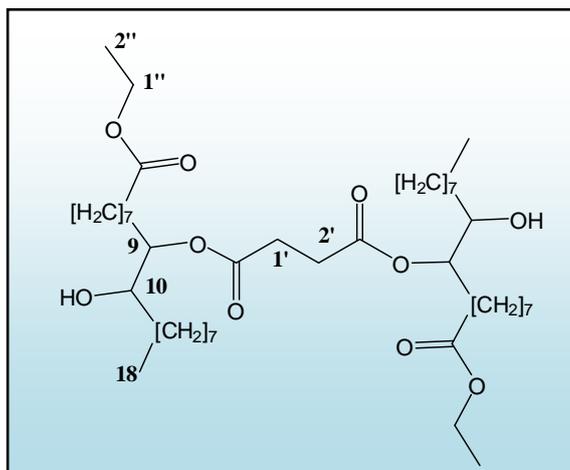
## 22) Ouverture d'époxyde gras par des diacides

### 22.a) par l'acide succinique

0,25g d'acide succinique (2,1mmol ; 1éq.) et 1,38g d'oléate d'éthyle époxydé **1** (4,2mmol ; 2éq.) sont mélangés à 180°C sous agitation. La dissolution progressive de l'acide succinique et le changement de couleur du mélange, qui vire de l'incolore au roux sont observés.

Après 2h d'agitation, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le brut est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un gradient d'éluion allant de Pentane/AcOEt : 9/1 à 7/3. Les tétraesters **34** sont obtenus avec 71% de rendement (huile jaune).

### butane-1,4-dioate de di-9-(10-(hydroxy)-octadecanoate d'éthyle) (**34**)



**Rf** : 0,6 (Dichloromethane/Acetone/Methanol : 90/5/5)

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)**

4,76-4,83 (m ; 2H ; H-9) ; 4,08 (q ; 4H ; J = 7,2Hz ; H-1'') ; 3,42-3,55 (m ; 2H ; H-10) ; 2,54-2,65 (m ; 4H ; H-1' et H-2') ; 2,24 (t ; 4H ; J = 7,6Hz ; CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 1,18-1,73 (m ; 58H ; H-2'' et CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,83 (t ; 6H ; J = 6,9 Hz ; H-18)

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz)**

175,2-173,8 (C=O) ; 77,7 (C-9) ; 72,8 (C-10) ; 61,2 (C-1'') ; 35,0 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 23,7-34,5 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 14,6 (C-2'' et C-18)

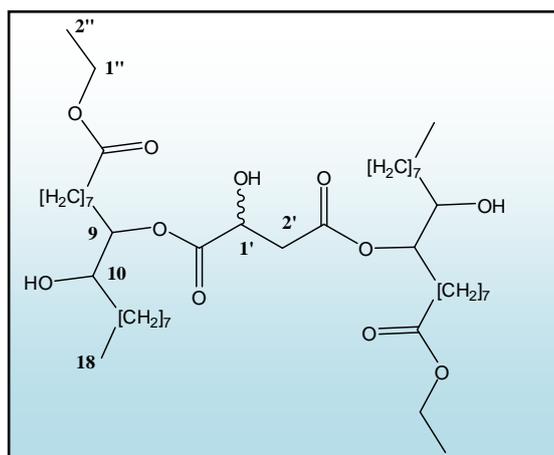
**SM** : (haute résolution) m/z [M+Na]<sup>+</sup> masse calculée = 793,5800 masse mesurée = 793,5812

## 22.b) par l'acide malique

0,5g d'acide malique (3,7mmol ; 1éq.) et 1,82g d'oléate d'éthyle époxydé **1** (5,6 mmol ; 1,5éq.) sont mélangés à 120°C sous agitation. La dissolution progressive de l'acide malique et le changement de couleur du mélange, qui vire de l'incolore au roux sont observés.

Après 1h d'agitation, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le brut est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un gradient d'élution allant de Pentane/AcOEt : 9/1 à 7/3. Les tétraesters **35** sont obtenus avec 33% de rendement (huile jaune).

### 2-hydroxy-, butane-1,4-dioate de di-9-(10-hydroxy-octadecanoate d'éthyle) (35)



**Rf** : 0,51 (Pentane/AcOEt : 7/3)

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)**

4,86-5,01 (m ; 2H ; H-9) ; 4,50-4,63(m; 1H ; H-1') ; 4,13 (q ; 4H ; J = 8Hz ; H-1'') ; 3,48-3,66 (m ; 2H ; H-10) ; 2,80-3,00 (m; 2H; H-2') ; 2,31 (t; 4H; J= 7,6Hz; CH<sub>2</sub> (α OCO) ) ; 1,2-1,74 (m; 58H; H-2'' et CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,88 (t ; 6H ; J = 6,9Hz ; H-18)

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz)**

174,2 (C=O) ; 77,64-78,42-78,68-79,45 (C-9) ; 72,62 (C-10) ; 68,02 (C-1') ; 60,61 (C-1'') ; 39,76 (C-2') ; 34,74 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 23,07-33,77 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 14,64 (C-2'' et C-18)

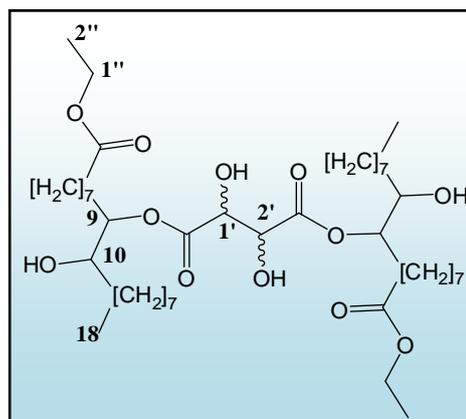
**SM** : (haute résolution) m/z [M+H]<sup>+</sup> masse calculée = 787,5930 masse mesurée = 787,5909

## 22.c) par l'acide tartrique

0,5g d'acide tartrique (3,3mmol ; 1éq.) et 2,17g d'oléate d'éthyle époxydé **1** (6,6 mmol ; 2 éq.) sont mélangés à 120°C sous agitation. La dissolution progressive de l'acide tartrique et le changement de couleur du mélange, qui vire de l'incolore au roux sont observés.

Après 1h d'agitation, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le brut est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un gradient d'élution allant de Pentane/AcOEt : 9/1 à 7/3. Les tétraesters **36** sont obtenus avec 51% de rendement (huile jaune).

### 2,3-dihydroxy-, butane-1,4-dioate de di-9-(10-(hydroxy)-octadécanoate d'éthyle) (**36**)



**Rf** : 0,34 (Pentane/AcOEt :7/3)

#### RMN <sup>1</sup>H (MeOD, 300MHz)

4,85-4,96 (m ; 2H ; H-9) ; 4,46-4,62 (m; 2H ; H-1' et H-2') ; 4,13 (q ; 4H ; J = 8Hz ; H-1'') ; 3,5-3,64 (m ; 2H ; H-10) ; 2,31 (t; 4H; J= 7,6Hz; CH<sub>2</sub> (α OCO) ) ; 1,2-1,8 (m; 58H; H-2'' et CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)) ; 0,84 (t ; 6H ; J = 6,9Hz ; H-18)

#### RMN <sup>13</sup>C (MeOD, 75MHz)

174,2 (C=O) ; 80,06 (C-9) ; 75,32 (C-1' et C-2') ; 73,36 (C-10); 61,79 (C-1'') ; 35,57 (CH<sub>2</sub> (α OCO)) ; 24,2-33,51 (CH<sub>2</sub> (chaîne alkyle)); 14,9 (C-2'' et C-18)

**SM** : (haute résolution) m/z [M+H]<sup>+</sup> masse calculée = 803,5879 masse mesurée = 803,5846



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 
- <sup>1</sup> Tensamani K. R., *Les technologies de laboratoires*, **2007**, 5, 19-24
- <sup>2</sup> Schorsch G., *Actualité chimique* **2008**, n° 323-324, 6-8
- <sup>3</sup> Noiret N., Benvegna T. and Plusquellec D., *Actualite Chimique* **2002**, n°258-259, 70-75
- <sup>4</sup> Rico-Lattes I., *Actualité Chimique* **2007**, n° 305, 3-11
- <sup>5</sup> Menger F. M., Littau C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1451-1452
- <sup>6</sup> Menger F. M., Littau C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10083-10090.
- <sup>7</sup> Zana R., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **1996**, 1, 566-571
- <sup>8</sup> Xu Q., Wang L., Xing F., *J. Surfact. Deterg.*, **2011**, 14, 85-90
- <sup>9</sup> Schuur B., Wagenaar A., Heeres A., Heeres E. H. J., *Carbohydr. Res.*, **2004**, 339, 1147-1153
- <sup>10</sup> Castro M.J.L., Kovensky J., Cirelli A.F., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12711-12722.
- <sup>11</sup> van Doren H.A., Smits E., Pestman J.M., Engberts J.B., Kellogg R.M., *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 183-199.
- <sup>12</sup> Schmidt R.R., Jankowski K., *Liebigs Ann.*, **1996**, 867-879.
- <sup>13</sup> Pour revue : Morelli J. J., Szajer G., *J. Surfact. Deterg.*, **2000**, 3, 539-552
- <sup>14</sup> Yu Y., Zhao J., Bayly A.E., *Chin. J. Chem. Eng.*, **2008**, 16, 517-527
- <sup>15</sup> Larpent C. *Techniques de l'ingénieur.*, **1993**, 342, 1-15.
- <sup>16</sup> Wang P., Keller A.A., *Water Research*, **2009**, 43, 706-714
- <sup>17</sup> Nowicki J., Sokołowski A., Reksa D., *J. Surfact. Deterg.*, **2010**, 14, 179-184
- <sup>18</sup> Giardi C., Lapinte V., Charnay C., Robin J-J., *Reactive and Functional Polymers*, **2009**, 69, 643-649
- <sup>19</sup> Laurent P., Razafindralambo H., Wathelet B., Blecker C., Wathelet J.-P., Paquot M., *J. Surfact. Deterg.*, **2011**, 14, 51-63
- <sup>20</sup> Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B., "surfactants and Polymers in Aqueous solution", **2002**
- <sup>21</sup> Molinier V., thèse de doctorat, université Claude Bernard de Lyon 1, **2003**
- <sup>22</sup> Griffin, W. C., *J. Soc. Cosmetic Chemists.*, **1949**, 1, 311-326.
- <sup>23</sup> Scorzza C., Godé P., Martin P., Miñana-Pérez M, Salager J.L., Villa P. and Goethals G., *J. Surf. Deterg.*, **2002**, 5, 331-335

- 
- <sup>24</sup> Novales R., Papineau P, Sire A., Axelos M., « Des développements méthodologiques en imagerie à l'INRA, 'Caractérisation d'émulsions et de suspensions par analyse d'images vidéo' » *numéro spécial* **2009**.
- <sup>25</sup> Piispanen P. S., Persson M., Claesson P., and Norin T., *J. Surfact. Det.*, **2004**, 7, 147-159.
- <sup>26</sup> Marchal F., Nardello-Rataj V., Chailloux N., Aubry J-M., Tiddy G. J. T., *J. Coll. Int. Sci.*, **2008**, 321, 177-185
- <sup>27</sup> Rosen M. J., "Surfactants and interfacial phenomena", 3<sup>rd</sup> edition, **2004**,
- <sup>28</sup> Ahmad Khan I., Mohammad R., Sayem Alam Md, Kabir-ud-Din, *J. Surfact. Deterg.*, **2010**, 13, 179-188
- <sup>29</sup> Kirby A.J., Camilleri P., Engberts J.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1448-1457.
- <sup>30</sup> Rapport ADEME – AGRICE, "Tensioactifs et Oléagineux", novembre **2001**.
- <sup>31</sup> Rapport ADEME/Bio Intelligence Service/Aria Consult, "Segmentation des utilisations des agro-tensioactifs et de leurs marché potentiels" **2002**.
- <sup>32</sup> Alcimed (**2007**), Etude du marché actuel des bioproduits industriels et des biocarburants & évolutions prévisibles à 2015/2030.
- <sup>33</sup> Queneau Y. Chambert S. Besset C. and Cheaib R., *Carbohydr. Res.* , **2008**, 343, 1999–2009
- <sup>34</sup> Allen D.K. and Tao B. Y., *J. Surfact. Deterg.*, **1999**, 2, 383-390
- <sup>35</sup> Johansson I., Martin Svensson M., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **2001**, 6, 178-188
- <sup>36</sup> Böhme H. Th., Br. Patent GB 384230, **1932** et GB 393769, **1933**
- <sup>37</sup> Baron C. and Thompson T. E., *Biochim. Biophys. Acta*, **1975**, 382, 276
- <sup>38</sup> Oka H., Aimonio K., Tsuyutani S., Fujita T., Hashiba K., Eur. Patent EP 492397, Kao Corp., **1992**
- <sup>39</sup> Lüders H., Eur. Patent EP 252241, Hüls AG, **1987**
- <sup>40</sup> Balzer D. and Lüders H., Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides, *vol. 91, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**
- <sup>41</sup> Brown G. M., Dubreuil P., Ichhapotia F. M., Desnoyers J. E., *Can J. Chem.*, **1970**, 48, 2525-2531
- <sup>42</sup> Waltermo A., Claesson P. M., Johansson I. J., *Coll. Int. Sci.*, **1996**, 183, 506-514.
- <sup>43</sup> Hill K., Rhode O., *Fett-Lipid* **1999**, 101, 25-33.
- <sup>44</sup> Van Buuren A. R., Berendsen H. J. C., *Langmuir*, **1994**, 10, 1703-1713
- <sup>45</sup> Koenigs W. and Knorr E., *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1901**, 34, 957
- <sup>46</sup> Schmidt R.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, 25, 212
- <sup>47</sup> Vulfson E. N., Patel R., Law B. A., *Biotechnol. Lett.*, **1990**, 12, 397-402

- 
- <sup>48</sup> Drueckhammer D. G., Hennen W. J., Pederson R. L., Barbas C. F., Gautheron C. M., Krach T., Wong C.-H., *Synthesis*, **1991**, 499
- <sup>49</sup> Chahid Z., Montet D., Pina M., Graille J., *Biotechnol. Lett.*, **1992**, *14*, 281-284
- <sup>50</sup> Pezron I., Galet L., Clause D. J., *Coll. Int. Sci.*, **1996**, *180*, 285-289.
- <sup>51</sup> Mitsunobu O., *Synthesis*, **1981**, 1
- <sup>52</sup> Giacometti J., Milin C., Wolf N., Gomzi Z., *React. Kinet. Cata. Lett.*, **1996**, *59*, 235-240
- <sup>53</sup> Grant J., Cho J., Allen C., *Langmuir*, **2006**, *22*, 4327-4335.
- <sup>54</sup> Lempers E. L. M., Niemantsverdriet R. E., Martens R. *et al.*, brevet EP 97203592.7, **1997**.
- <sup>55</sup> Mackey L. N., Fereshtekhou S., Scheibel J. J., brevet US 5454425, **1994**.
- <sup>56</sup> Connor D. S., Fu Y.-C., Scheibel J. J., Patent U.S. 5510049, **1996**
- <sup>57</sup> Latsé P. Rico I., Garelli R., Lattes A., *J. Disp. Sci. Technol.*, **1991**, *12*, 227-237
- <sup>58</sup> Borch R.F., Berstein M.D., Durst H.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *93*, 2897-2904
- <sup>59</sup> Scheibel J. J., Connor D.S., Procter and Gamble, WO 9206984, **1992**
- <sup>60</sup> Scheibel J. J., Connor D.S., Severson R.G., Procter and Gamble, WO 9206073
- <sup>61</sup> Wilk K.A., Syper L., Burczyk B., Malizewska I., Jon M., Domagalska B. N., *J. Surfact. Deterg.*, **2001**, *4*, 155-161
- <sup>62</sup> Maugard T., Renaud-Simeon M., Petre D., Monsan P., *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 5185-5194
- <sup>63</sup> Lichtenthaler F.W., *Methods and reagents for green chemistry*, Wiley-Interscience, **2007**
- <sup>64</sup> Akoh C.C., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 319-323.
- <sup>65</sup> Liu X., Gong L., Xin J., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1999**, *147*, 37-40.
- <sup>66</sup> Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation. En ligne : <<http://www.mfc.co.jp>>, consulté le 13 juillet **2011**.
- <sup>67</sup> Ferrer M., Angeles Cruces M., Bernabé M., Ballesteros A.,P.,*Biotechnol. Bioeng.* **1999**, *65*, 10-16.
- <sup>68</sup> Armand V., Lououvel J., Pumain R., Heinemann U.. *Epilepsy Res.* **1998**, *32*, 345-355.
- <sup>69</sup> Redecker C., Altrup U., Hoppe D., Hense T., Kreier A . ,Rabe A., Düsing R., Speckmann E J. *Neuropharmacology*, **2000**, *39*, 267-281.
- <sup>70</sup> Puterka GJ., McKenzie C.L.,Hunter W.B.,Weathersbee A.A., *J. Econ. Entomol.* **2004**, *88*, 1233-1238.
- <sup>71</sup> Garti N., Aserin A., Fanun M., *Coll. Surf. A: Physicochem., Eng. Aspects*, **2000**, *164*, 27-38
- <sup>72</sup> Piccicto S., Blecker C., Brohée J-C., Mbampara A., Lognay G., Deroanne C., Paquot M., Marlier M., *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **2001**, *5*, 209-219

- 
- <sup>73</sup> Muller A-S., Gagnaire J., Queneau Y., Karaoglanian M., Maitre J-P., Bouchu A., *Coll. Surf. A : Physicochem and Engin. Aspects.*, **2002**, 203, 55-66
- <sup>74</sup> Fregapane G., Sarney D.B., Greenberg SG., Knight D J , Vulfson E.N., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1994**, 71, 87-91.
- <sup>75</sup> Fitremann J., Queneau Y., Maître J-P., Bouchu A., *Tet. Lett.*, **2007**, 48, 4111-4114
- <sup>76</sup> Thévenet S., Wernicke A., Belniak S., Descotes G., Bouchu A., Queneau Y., *Carbohydr. Res.*, **1999**, 318, 52-66
- <sup>77</sup> Chang S. W. and Shaw J. F., *New Biotechnology* , **2009**, 26, 109-116
- <sup>78</sup> Chauvin C., Plusquellec D., *Tet. Lett.*, **1991**, 32, 3495-3498
- <sup>79</sup> Chauvin C.K., Baczko, Banoub J., Thibault P., Plusquellec D., *Carbohydr. Res.*, **1995**, 269, 79-88,
- <sup>80</sup> Ke M. A., Hang Y.D., *Biotechnol. Lett.*, **1995**, 17, 1081-1084
- <sup>81</sup> Gulat R., Saxena R.K., Gupta R., Yadev R.P., Davidson W.S., *Process Biochem*, **2000**, 35, 459-464
- <sup>82</sup> Kim J.E., Han J.J., Yoon J.H., Rhee J.S., *Biotechnol. Bio. Eng.*, **1998**, 57, 121-125
- <sup>83</sup> Potier P., Bouchu A., Gagnaire J., Queneau Y., *Tet. Asym.*, **2001**, 12, 2409-24019
- <sup>84</sup> Huang D., Jiang X., Zhu H., Fu X., Zhong K., Gao W., *Ultrasonics Sonochemistry*, **2010**, 17, 352-355
- <sup>85</sup> Irvine J. C., Gilchrist H. S., *J. Chem. Soc.*, **1924**, 125, 1-10.
- <sup>86</sup> Gibbons J. P., Morrow L. R., brevet US 2931797, **1960**.
- <sup>87</sup> Mutschler J., Rausis T., Bourgeois J-M., Bastian C., Zufferey D., Vanessa I., Mohrenz V., Fischer F., *Green Chem.*, **2009**, 11, 1793-1800
- <sup>88</sup> Smith A., Nobmann P., Henahan G., Bourke P., Dunne J., *Carbohydr. Res.*, **2008**, 343, 2557-2566
- <sup>89</sup> Ronan Pierre, thèse de doctorat, Université Claude Bernard N° d'ordre 167-**2004**
- <sup>90</sup> Brimacombe J.S., Jones B.D., Stacey M., Willar J.J., *Carbohydr. Res.*, **1966**, 2, 167-169
- <sup>91</sup> Kuroda A., Aakura K., Yamawaki Y., Osanai, (Kanebo Ltd), Brevet JP 2003113364, **2003**
- <sup>92</sup> Huchel U, Schimdt C., Schimdt R.R., *Tet. Lett.*, **1995**, 36, 9457-9460
- <sup>93</sup> Hamann C.H., Fischer S., Polligkeit P., Wolf J., *Carbohydr. Chem.*, **1993**, 12, 173-190
- <sup>94</sup> Damez C., Bouquillon S., Harakat D., Hénin F., Muzart J., Pezron I, Komunjer L., *Carbohydr. Res.*, **2007**, 342, 154-162
- <sup>95</sup> Gagnaire J., Cornet A., Bouchu A., Descotes G., Queneau Y., *Coll. and Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects* , **2000**, 172, 125-138

- 
- <sup>96</sup> Salas J. J., Bootello M. A., Martinez-Force E., Garces R., “Tropical vegetable fats and butters: properties and new alternatives”, *OCL*, **2009**, *16*, 254-258
- <sup>97</sup> Montero de Espinosa L., Meier A.R.M., *Eur. Polym. J.*, **2011**,*47*, 837–852
- <sup>98</sup> PROLEA **2008**, «Statistiques des oléagineux et protéagineux»,
- <sup>99</sup> Burt, S., a review. *Int. J. Food Microbiol*, **2004**, *94*, 223–253.
- <sup>100</sup> Corma A., Iborra S., and Velty A., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502
- <sup>101</sup> Ballerini D., chapitre 3 : les ester d’huiles végétales : *Les biocarburants*, **2006**, 143-155
- <sup>102</sup> Cecchi G., Margnat J., Patent FR 2815254 B1, **2000**
- <sup>103</sup> Keng P.S., Basria M., Zakaria M.R., Abdul Rahman M.B., Ariff A.B., Abdul Rahman, R.N., Salleh A.B., *Ind. Crops Prod.*, **2009**, *29*, 37–44.
- <sup>104</sup> Veibel S. and Nielsen J. I., *Tetrahedron* , **1967**, *23*, 1723–1733
- <sup>105</sup> Bartschik F.,et coll. FR2736353, **1997**
- <sup>106</sup> Krogh K.A., Halling-Sorensen B., Mogensen B. B., Vejrup. K.V., *Chemosphere* , **2003**, *50*, 871–901
- <sup>107</sup> Knowles A., *Environmentalis*, **2008**, *28*, 35–44.
- <sup>108</sup> Petchmala A., Laosiripojana N., Jongsomjit B., Goto M. C., Panpranot J., Mekasuwandumrong O., Shotipruk A., *Fuel*, **2010** , *89* , 2387–2392
- <sup>109</sup> Rashid U., Anwar F., Moser B.R., Ashraf, S., *Biomass Bioenergy*, **2008**, *32*, 1202–1205.
- <sup>110</sup> Ting C-C., Chen C-C., *Measurement* , **2011**, *44*, 1337–1341
- <sup>111</sup> Erhan, S.Z., Asadauskas, S., *Ind. Crops Prod.* **2000**, *11*, 277–282.
- <sup>112</sup> Salimon J.,Salih N., Yousif E., *Journal of Saudi Chemical Society* . **2011**, *15*, 195–201
- <sup>113</sup> Campanella A., Rustoy E., Baldessari A., Baltanás M. A., *Biores. Technol.*, **2010**, *101*, 245–254
- <sup>114</sup> Hwang H-S. and Erhan S.Z., *J Am. Oil Chem. Soc.*, **2001**, *78*, 1179-1184
- <sup>115</sup> Plastic Europe, *Plastics – the Facts 2010*
- <sup>116</sup> Rabetafika H.N., Paquot M., Dubois P., *Biotechol. Agron. Soc. Environ.*, **2006**,*10*, 185-196
- <sup>117</sup> Kale G.,Rafael Auras R., Singh S. P., *J. Polym Environ* , **2006**, *14*, 317–334
- <sup>118</sup> Zhang N., Wang Q., Ren J., Wang L., *J. Mater. Sci*, **2009**, *44*, 250–256
- <sup>119</sup> Nair L. S., Laurencin T. C., *Prog. Polym. Sci*, **2007**, *32*, 762–798
- <sup>120</sup> Gunatillake P., Mayadunne R. and Adhikari R., *Biotechnology Annual Review*, **2006**, *12*, 301-347
- <sup>121</sup> ADEME : « Matériaux polymères biodégradables et applications », **2006**
- <sup>122</sup> Lligadas G., Ronda J.C., Galia M., Cadiz V., *Polymers* , **2010**, *2*, 440-453

- 
- <sup>123</sup> Lligadas G., Ronda J.C., Galia M., Meier M.A.R. Cadiz V., *J. Polym. Sci* , **2011**, *49*, 518-525
- <sup>124</sup> Guo A., Cho Y., Petrovic Z.S., *J. Polym. Sci*, **2000**, *38*, 3900-3903
- <sup>125</sup> Petrovic ZS, Javni I., Method vegetable oil-based polyols, patent WO 012344, **2006**
- <sup>126</sup> Ionescu M. *Polyols from renewable resources-oleochemical polyols* In: RAPRA technology Limited, **2005**, 435-475
- <sup>127</sup> Ionescu M., Petrovic Z.S., Wan X., *J.Am. Oil Chem. Soc.*, **2008**, *85*, 465-473
- <sup>128</sup> Petrovic et al., Patent US 6,107,433A, **2000**
- <sup>129</sup> Lligadas G., Ronda J.C., Galia M., Biermann U., Metzger *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2006**, *44*, 634-645
- <sup>130</sup> Petrovic et al., Patent US 6,686,435 B1, **2004**
- <sup>131</sup> Cramail H., Boyer A., Cloutet E., Bakhiyi R., Alfos C., Brevet 030076 A1, **2011**
- <sup>132</sup> Cramail H., Boyer A., Cloutet E., Palaskar D., Alfos C., Brevet 045546 A2, **2011**
- <sup>133</sup> Cramail H., Boyer A., Cloutet E., Gadenne B., Alfos C., Brevet 061452 A2, **2011**
- <sup>134</sup> Lu Y. and Larock R.C., *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 135-147
- <sup>135</sup> Martin D.P., Williams S. F., *Biochemical Engineering Journal*, **2003**, *16*, 97-105
- <sup>136</sup> Shih I.L., Shen M. H., Van Y. T., *Bioresour. Technol.*, **2006**, *97*, 1148-1159
- <sup>137</sup> Chen G .Q., Wu Q., *Biomaterials*, **2005**, *26*, 6565-6578
- <sup>138</sup> Lu Y., Chen S.C., *Adv. Drug Delivery Rev.*, **2004**, *56*, 1621-1633
- <sup>139</sup> Petersen K., Vaeggemose N.P., Bertelsen G., Lawter M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G., *Trends in food Sci. technol.*, **1999**, *10*, 52-68
- <sup>140</sup> Davis G., *Mater. Charact.*, **2003**, *51*, 147-157
- <sup>141</sup> Cirelli A. F., Ojeda C., Castro M.J.L., Salgot M., *Environ Chem Lett*, **2008**, *6*, 135-148
- <sup>142</sup> Szczepanek A. et coll., Patent US3459776, **1969**
- <sup>143</sup> Holmberg K., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* , **2001**, *6*, 148-159
- <sup>144</sup> Zerkowski A.J., Solaiman D.K.Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2006**, *83*, 621-628
- <sup>145</sup> Dierker M., Schafer H.J., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, **2010**, *112*, 122-136
- <sup>146</sup> James K., *Patent US 4104464*, **1978**
- <sup>147</sup> Holser R.A., *Indust. Crops Prod.*, **2008**, *27*, 130-132
- <sup>148</sup> Doll K. M., Erhan S. Z., *J. Surfact. Deterg.*, **2006**, *9*, 377-383
- <sup>149</sup> ADEME AGRICE n° 01.01.017, "Surfactant for bitumen emulsion"
- <sup>150</sup> Carrie M.J., Cilley W. A., Patent US 5,981,455, **1999**
- <sup>151</sup> Zilch K.T., Patent US 4, 820, 438, **1989**

- 
- <sup>152</sup> Behler A., Eierdanz H., Patent EP 355675, **1990**
- <sup>153</sup> Fabry B., Piorr R., Patent EP 334199, **1999**
- <sup>154</sup> Thèse de Nelly Chailloux-Lemarie, université de Lille 1, N° d'ordre 3517, **2004**
- <sup>155</sup> Parant B., « The non-ionic surfactants », **1999**
- <sup>156</sup> Parant B., « The cationic and amphoteric surfactants », **1997**
- <sup>157</sup> Parant B., « The anionic surfactants », **1995**
- <sup>158</sup> Besse P., Veschambre H., *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 8885-8927
- <sup>159</sup> Armstrong A., Ahmed G., Dominiguez-Fernandez B., Hayter B.R., Wailem J.S., *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 8610-8617
- <sup>160</sup> Prileschajew N., *Chem. Ber.*, **1909**, *42*, 4811
- <sup>161</sup> Aerts H.A.J., Jacobs P.A., *J. Amer. Oil Chem Soc.*, **2004**, *81*, 841-846
- <sup>162</sup> Jana N. K., Verkad J. G., *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 3787-3790
- <sup>163</sup> Mello R., Ciminale F., Fiorentino M., Fusco C., Prencipe T., Curci R., *Tet. Lett.*, **1990**, *31*, 6097-6100
- <sup>164</sup> Angelis Y., Zhang X., Orfanopoulos M., *Tet. Lett.*, **1996**, *37*, 5991-5994
- <sup>165</sup> Murray R. W., *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1193.
- <sup>166</sup> Curci R., Fiorentino M., Troisi L., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4758-4760.
- <sup>167</sup> Curci R., Dinoi A., Rubino M. F., *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 811-822.
- <sup>168</sup> Cremer D., Schmidt T., Gauss J., Radhakrishnan T. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 427.
- <sup>169</sup> Murray R.W., Singh M., Rath N.P., *Structural Chemistry*, **1999**, *10*, 419-427
- <sup>170</sup> Pour revue : Xia Q. H., Ge H-Q., Ye C-P., Liu Z-M., Su K-X., *Chem Rev.*, **2005**, *105*, 1603-1662
- <sup>171</sup> Sharpless K.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 464
- <sup>172</sup> Zhang W., Loebach J.L., Wilson S.R., Jacobsen E.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2801-2803
- <sup>173</sup> Irie R., Noda K., Ito Y., Matsumoto N., Katsuki T., *Tetrahedron Asym.*, **1991**, *2*, 481-494
- <sup>174</sup> Wang Z.-X., Tu W., Frohn M., Zhang J.-R., Shi., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11224-11235
- <sup>175</sup> Frohn M., Shi Y., *Synthesis*, **2000**, *14*, 1979-2000
- <sup>176</sup> Vega-Perez J.M., Perinan I., Veja-Holm M., Palo-Nieto C., Iglesias-Guerra F., *Tetrahedron*, **2011**, *61*, 7057-7065

- 
- <sup>177</sup> Brito A., Gomez M., Muller G., Teruel H., Clinet J.C., Moliner V., Dunach E., Maestro M.A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4278-4285
- <sup>178</sup> Brito A.J., Ladeira S., Teuma E., Royo E., Gomez M., *Applied Cat. A: General*, **2011**, 398, 88-95
- <sup>179</sup> Camblor M.A., Corma A., Esteve P., Martinez A., Valencia S., *Chem. Commun*, **1997**, 795
- <sup>180</sup> Gianotti E., Frache A., Coluccia S., Thomas J.M., Maschmeyer T., Marchese L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**; 483, 204-205
- <sup>181</sup> Du G., Tekin A., Hammond E. G., Woo K. L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2004**, 81, 477-480
- <sup>182</sup> Farias M., Martinelli M., Bottega D. P., *Applied Cat. A : General*, **2010**, 384, 213-219
- <sup>183</sup> Guidotti M., Ravasio N., Psaro R., Gianotti E., Coluccia S., Marchese L., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2006**, 250, 218-225
- <sup>184</sup> Guidotti M., Ravasio N., Psaro R., Gianotti E., Sgobba M., Grinberg S., *Cat. Lett.*, **2008**, 122, 53-56
- <sup>185</sup> Silva W. S. D., Lapis A.A.M., Suarez P.A.Z., Neto B. A.D., *J. Mol. Cat. B: enzymatic*, **2011**, 68, 98-103
- <sup>186</sup> Poli E., Clarens J-M., Pouilloux Y., *Catalysis Today*, **2011**, 164, 429-435
- <sup>187</sup> Shuangfei C., Lisheng W., *Chin. J. Chem. Eng.*, **2011**, 19, 57-63
- <sup>188</sup> Sepulveda J., Teixeira S., Schuchardt U., *Applied Catalysis A : General*, **2007**, 318, 213-217
- <sup>189</sup> Poli E., Clarens J.-M., Barrault J., Pouilloux Y., *Catalysis Today*, **2009**, 140, 19-22
- <sup>190</sup> Kockritz A., Blumenstein M., Martin A., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2008**, 110, 581-586
- <sup>191</sup> Miao S., Zhang S., Su Z., Wang P., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2010**, 48, 243-250
- <sup>192</sup> Stoll G. et al., Patent US 5,266,714, **1993**
- <sup>193</sup> Casper David, Patent WO 023798, **2006**
- <sup>194</sup> Doll K.M., Sharma B.K., Erhan S.Z., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 3513-3519
- <sup>195</sup> Sharma K.B., Doll K.M., Erhan Z.S., *Biores. Technol.*, **2008**, 99, 7333-7340
- <sup>196</sup> Doll K.M., Erhan S.Z., *Green Chem.*, **2008**, 10, 712-717
- <sup>197</sup> Schuster H., Rios A.L., Weckes P.P., Hoelderich W.F., *Applied cat. A: General*, **2008**, 348, 266-270
- <sup>198</sup> Gallo J.M.R., Teixeira S., Schuchardt U., *Applied Cat. A: general*, **2006**, 311, 199-203
- <sup>199</sup> Ozturk C., Mutlu H., Meier M.A.R., Kusefoglu S. L., *Eur. Polym. J.* **2011**, article in press

- 
- <sup>200</sup> Biswas A., Sharma B.K., Doll K.M., Erhan S., Willett J.L., Cheng H.N., *J. Agric. Food Chem.*, **2009**, *57*, 8136-8141
- <sup>201</sup> Zhu H.-P., Yang F., Tang J., He M.-Y., *Green Chem.*, **2003**, *5*, 38-39
- <sup>202</sup> Singh S., Kamboj R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 3106-3111
- <sup>203</sup> Falck JR., reddy K. Y., Haines D.C., Reddy K. M., Krishna M. U., Graham S., Murry B., Peterson A.J., *Tet. Lett.*, **2001**, *42*, 4131-4133
- <sup>204</sup> Dalley Jr. O. D., Prevost N. T., Strahan G. D., *J. Am. Oil Chem Soc*, **2009**, *86*, 1101-1114
- <sup>205</sup> Hwang H-S., Erhan S.Z., *Industr. Crops and Prod.*, **2006**, *23*, 311-317
- <sup>206</sup> Moser B. R., Erhan S. Z., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2006**, *83*, 959-963
- <sup>207</sup> Hwang H-S., Adhvaryu A., Erhan S., *J. Am. Oil Chem Soc*, **2003**, *80*, 811-815
- <sup>208</sup> Weckes P.P., Rios L.A., Hausmann H., Holderich W.F., *Applied Cat. A: General*, **2003**, *253*, 487-497
- <sup>209</sup> Weckes P.P., Rios L.A., Schuster H., Holderich W.F., *Applied Cat. A: General*, **2005**, *284*, 155-161
- <sup>210</sup> Alami E., Holmberg K., Eastoe J., *J. Coll. Interf. Sci.*, **2002**, *247*, 447-455
- <sup>211</sup> Alami E-O., Holmberg K., *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2003**, *13*, 13-46
- <sup>212</sup> Hedman B., Piispanen P., Alami E-O., Norin T., *J. Surfact. Deterg.*, **2003**, *6*, 47-53
- <sup>213</sup> Huynh C., Derguini-Boumecha F., Linstrumelle G., *Tet. Lett.*, **1979**, *17*, 1503-1506
- <sup>214</sup> Alexakis A., Jachiet D., Normant J.F., Norton J.R., *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 5607-5619
- <sup>215</sup> Dailey Jr. O. D., Prevost N. T., Strahan G. D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2009**, *86*, 1101-1114
- <sup>216</sup> Pierre R., Adam I., Fitremann J., Jérôme, Bouchu A., Courtois G., Barrault J., Queneau Y., *C. R. Chimie*, **2004**, *7*, 151-160
- <sup>217</sup> Danel M., Gagnaire J., Queneau Y., *J. Mol. Cat. A*, **2002**, *184*, 131-138
- <sup>218</sup> Villandier N., Adam I., Jérôme F., Barrault J., Pierre R., Bouchu A., Fitremann J., Queneau Y., *J. Mol. Cat. A*, **2006**, 67-77
- <sup>219</sup> Fitremann J., Maître J-P., Bouchu A., Queneau Y., *Tet. Lett.*, **2007**, *48*, 4111-4114
- <sup>220</sup> Gaertner, V. R. brevet US 3048577, **1962**.
- <sup>221</sup> Pierre R., thèse de doctorat, Université Claude Bernard N° d'ordre 167-**2004**
- <sup>222</sup> Gagnaire J., Toraman G., Descotes G., Bouchu D., Bouchu A., Queneau Y., *Tet. Lett.*, **1999**, *40*, 2757-2760
- <sup>223</sup> Hass H., Snell F. D., York W. C., Osipow L., Patent US 2893990, **1959**
- <sup>224</sup> Durand M., Zhu Y., Molinier V., Feron T., Aubry J.-M., *J. Surfact. Deterg.*, **2009**, *12*, 371-378

- 
- <sup>225</sup> Cammenga H.K., Zielasko B., *Thermochimica Acta*, **1996**, 271, 149-153
- <sup>226</sup> Lina B.A.R., Jonker D., Koziyanowski G., *Food Chem. Toxicol.*, **2002**, 40, 1375-1381
- <sup>227</sup> Lichtenthaler F.W., *Carbohydr. Res.*, **1998**, 313, 69-89
- <sup>228</sup> Harry-O’Kuru R.E. and coll., *Industr. Crops prod.*, **2002**, 15, 51-58
- <sup>229</sup> Harry-O’kuru R.E. and Carriere C.J., *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 52, 3214-3221
- <sup>230</sup> Grant D.F. and coll., *Chem. Phys.Lip.*, **2006**, 140, 75-87
- <sup>231</sup> Piazza G. J., Nunez A., Foglia T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2003**, 80, 901-904
- <sup>232</sup> Kolb H.C., VanNieuwehnze M.S., Sharpless K.B, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483-2547.
- <sup>233</sup> Greene T. W., Wuts P. G. M., protective groups in organic synthesis, 3<sup>rd</sup> edition, 1999
- <sup>234</sup> Alonso E., Ramon D. J., Yus M., *Tetrahedron*, **1997**, 53, 14355-14368
- <sup>235</sup> Gaertner R., patent US 3,048,577, **1962**
- <sup>236</sup> Gaertner R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1961**, 38, 410-418
- <sup>237</sup> Abenheim D., Loupy A., Munnier L., Tamion R., Marsais F., Queguiner G., *Carbohydr. Res.*, **1994**, 261, 255-266
- <sup>238</sup> Pour revue : Queneau Y., Jarosz S., Lewandowski B., Fitremann J., *Adv. Carbohydr Chem. Biochem.*, **2008**, 61, 217-292
- <sup>239</sup> Heathcock C. H., Ratcliffe R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 1746
- <sup>240</sup> Bindra J., grodski A., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 3240-3241
- <sup>241</sup> Czech B. P., Bartsch R. A., *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 4076-4078
- <sup>242</sup> Robinson M.W.C., Buckle R., Mabbett I., Grant G.M., Graham A.E., *Tet. Lett.*, **2007**, 48, 4723-4725
- <sup>243</sup> Leitaio A.J.L., Salvador A.R., Pinto R.M., Luisa M., Melo M.L.S., *Tet. Lett.*, **2008**, 49, 1694-1697
- <sup>244</sup> Cavdar H., Saracoglu N., *Tetrahedron*, **2009**, 65, 985-989
- <sup>245</sup> Fan R-H., Hou X-L., *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 1565-1567
- <sup>246</sup> Yuling L., Dagong G., Xiapong X., Shunjun J., *Chin. J. of Chem.*, **2009**, 27, 1558-1562
- <sup>247</sup> Willis E. D., Creary X., *Org. Synth.*, **2005**, 82, 166-167
- <sup>248</sup> Yang M-H., Yan G-B., Zheng Y-F., *Tet. Lett.*, **2008**, 49, 6471-6474
- <sup>249</sup> Cuomo F., Lopez F., Angelico R., Colafemmina G., Ceglie A., *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, **2008**, 64, 184-193
- <sup>250</sup> Fan R.-H., Hou X.-L., *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 1565-1567
- <sup>251</sup> Leroux C., Gaspard-Houghmane H., Dubac J., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 22-38
- <sup>252</sup> Gmouth S., Yang H., Vaultier M., *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2219

- 
- <sup>253</sup> Kobayashi S., Manabe K., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 209-217
- <sup>254</sup> Kobayashi S., Ogawa C., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 5954-5960
- <sup>255</sup> Kobayashi Shu, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 15-27
- <sup>256</sup> Chattopadhyay K., Kanti Das T., Majumdar A., Mazumdar S., *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, *91*, 116-124
- <sup>257</sup> Sugimoto K et coll., *J. Biosci. Bioengin.*, **2005**, *99*, 272-276
- <sup>258</sup> Fenouillot F., Rousseau A., Colomine G., Saint-Loup R., Pascault J.-P., *Progress in Polymer Science*, **2010**, *35*, 578-622
- <sup>259</sup> Tundo N., Arico F., Gauthier G., Rossi L., Rosamilia A. E., Bevinakatti H. S., Sievert R. L., Newman C. P., *ChemSusChem*, **2010**, *3*, 566-570
- <sup>260</sup> Abenhaïm D., Loupy A., Munnier L., Tamion R., Marsais F., Quéguiner G., *Carbohydr. Res.*, **1994**, *261*, 255-266
- <sup>261</sup> Durand M., Mouret A., Molinier V., Féron T., Aubry J.-M., *Fuel*, **2010**, *89*, 2729-2734
- <sup>262</sup> Zhu Y., Durand M., Molinier V., Aubry J.-M., *Green Chem.*, **2008**, *10*, 532-540
- <sup>263</sup> Lavergne A., Zhu Y., Molinier V., Pizzino A., Aubry J.-M., *J. Coll. Interf. Sci.*, **2011**, *360*, 645-653
- <sup>264</sup> Trombotto S., Violet-Courtens E, Cottier L. and Queneau Y., *Topics in Catalysis* , **2004**, *27*, 31-37
- <sup>265</sup> Byun H-S., He L., Bittman R., *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 7051-7091
- <sup>266</sup> Kim M.B., Sharpless K.B., *Tet. Lett.*, **1989**, *30*, 655-658
- <sup>267</sup> Gao Y., Sharpless K.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, *119*, 7538
- <sup>268</sup> He L., Byun H-S., Bittman R., *Tet. Lett.*, **1998**, *39*, 2071-2074
- <sup>269</sup> Massonneau V., Charriere B., Rhône-Poulenc Santé, Brevet EP 0343053, **1989**
- <sup>270</sup> Serra C., Ferras J., Vilarrasa J., *Tet. Lett.*, **1999**, *40*, 9111-9113.
- <sup>271</sup> Gupta P., Naidu S.V., Kuma P., *Tet. Lett.*, **2004**, *45*, 9641-9643
- <sup>272</sup> Kandula S.V., Kuma P., *Tet. Lett.*, **2003**, *44*, 1957-1958
- <sup>273</sup> Kumar B.M., Bae S.J., Seomoon G., *Tet. Lett.*, **1998**, *39*, 6921-6922.
- <sup>274</sup> Nichols C.J., Simpkins N.S., *Tet Lett.*, **2004**, *45*, 7469-7473
- <sup>275</sup> Fanton E., Fayet C., Gedas J., *Carbohydr. Res.*, **1997**, *298*, 85-92
- <sup>276</sup> Bazin H. G., Polat T., Linhardt R. J., *Carbohydr. Res.*, **1998**, *308*, 189-205
- <sup>277</sup> Mcdonald F.E., Vadapally P., *Tet. Lett.*, **1999**, *40*, 2235-2238
- <sup>278</sup> Doll K. M., Erhan S. Z., *Green Chem*, **2008**, *10*, 712-717
- <sup>279</sup> Selifonov S., patent WO2007062158, **2007**

- 
- <sup>280</sup> Altenbach H-J., Jakob B., Lange K., Ihizane R., Schneider M.P, Yilmaz Z., Nandi S., *J. Surfact. Deterg.*, **2010**, *13*, 399-407
- <sup>281</sup> Nandi S., Altenbach H-J., Jakob B., Lange K., Ihizane R., Schneider M.P., *Org Lett.*, **2011**, *13*, 1980-1983
- <sup>282</sup> Novotny M., Hrabalek A., Janusova B., Novotny J., Vavrova K., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, *19*, 344-347
- <sup>283</sup> Zana R., *Coll. Surf. A : physicochem. Eng. Aspects*, **1997**, *123-124*, 27-35
- <sup>284</sup> Robb I. D., "specialist Surfactants", Ed. Blackie Academic & Professional: U.K., **1997**, 1-6
- <sup>285</sup> Gibbs J.W., "Collected Works", **1948**, *1*, 219 - Yale University Press.
- <sup>286</sup> Fernandez A.M, Held U., Willing A., Breuer W H., *Prog. Org. Coat.*, **2005**, *53*, 246–255
- <sup>287</sup> Matsumura S., Imai K., Yoshikawz S, Kawada. K., Uchibori T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1990**, *67*, 996-1001.
- <sup>288</sup> Rondel Caroline, thèse **2009**, Université de Toulouse
- <sup>289</sup> Tanford C, "The hydrophobic effect", 2nd Ed., Wiley, New York, **1980**.
- <sup>290</sup> Garofalakis G., Murray B. S., *Colloid Surface B*, **2001**, *21*, 3-17
- <sup>291</sup> Ladmiral V., Melia E., Haddleton D. M., *Eur. Polym. J.*, **2004**, *40*, 431-449.
- <sup>292</sup> Narain R., Jhurry D., Wulff G., *Eur. Polym. J.*, **2002**, *38*, 273-280
- <sup>293</sup> Bernard J., Hao X., Davis T. P., Barner-Kowollik C, Stenzel M. H., *Biomacromolecules*, **2005**, *7*, 232-238.
- <sup>294</sup> Barros M. T., Petrova K. T, *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, 295-301
- <sup>295</sup> Narain R., Armes S. P, *Biomacromolecules*, **2003**, *4*, 1746-1758
- <sup>296</sup> Muthukrishnan S., Mori H., Müller A. H. E., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 3108-3119.
- <sup>297</sup> Jhurry D. and Deffieux A., *Eur. Polym. J.*, **1997**, *33*, 1577-1582.
- <sup>298</sup> Zlatanovic A., Lava C., Zhang W., Petrovic Z. S., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **2003**, *42*, 809-819
- <sup>299</sup> Petrovic Z. S., Zhang W., Javni I, *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 713-715

**TITRE**

NOUVEAUX AGROTENSIOACTIFS GLYCOLIPIDIQUES :  
SYNTHESE, PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET APPLICATION EN  
POLYMERISATION

**RESUME**

Conscients de la raréfaction progressive et l'augmentation continue du coût du pétrole et aussi des volumes importants des tensioactifs produits et éliminés chaque année, l'industrie chimique s'intéresse de plus en plus aux ressources issues de la biomasse. Cependant, dans le marché européen des tensioactifs, la part des produits d'origine végétale par rapport aux dérivés pétrochimiques est estimée à seulement 20%. Compte-tenu de ces enjeux, de nouvelles stratégies de synthèse pour produire des tensioactifs ayant des structures originales issus d'agro-ressources sont nécessaires. Dans le cadre d'une collaboration de recherche, l'ITERG (Pessac) et l'ICBMS (équipe COB-INSA) de Lyon se sont associées pour développer la synthèse de nouveaux glycolipides amphiphiles obtenus par fonctionnalisation d'huiles végétales époxydées. Les enjeux synthétiques ont concerné la compétition entre les deux fonctions réactives des huiles époxydées (ester et époxyde) et la multifonctionnalité des sucres et autres polyols utilisés comme substrats nucléophiles. Plusieurs séries de composés originaux ont été préparées, et leurs propriétés physico-chimiques ont été évaluées en regard des applications industrielles visées. Parmi les produits synthétisés, quelques uns ont également été évalués en tant que monomères biosourcés.

**ABSTRACT**

Aware of the irreversible scarcity and graving increase in oil prices, as well as large amounts of surfactants produced and disposed of each year, the chemical industry more and more focuses on resources from biomass. However in Europe, plant derived from plants only represent 20%. New strategies to produce surfactants with novel structures derived produced of the surfactants from agricultural resources are thus synthetic challenges.. As part of a research collaboration, ITERG (Pessac) and ICBMS (COB-INSA in Lyon) have joined forces to develop the synthesis of new amphiphilic glycolipids obtained by functionalization of epoxidized vegetable oils. Synthetic issues concerned the competition between the two reactive groups of epoxidized oils (ester and oxirane) and multifunctionality of sugars and other polyols used as nucleophilic substrates. Several series of novel compounds were prepared and their physicochemical properties were assessed for targeted industrial applications. Among the synthesized products, some were also evaluated as biobased monomers.

**DISCIPLINE**

Chimie

**MOTS-CLES**

Tensioactifs dérivés de sucres, polyols, huiles époxydées, époxyde, ester, époxydation, transestérification, hydrolyse, ouverture d'époxyde, diacides carboxyliques, propriétés physico-chimiques, polymérisation.

**LABORATOIRE**

Laboratoire de chimie organique et bioorganique de l'INSA de LYON  
Institut de Chimie et Biochimie Moléculaire et Supramoléculaire  
UMR5246 CNRS-UCBL-INSA  
Bâtiment Jules Verne, 20 Avenue Albert Einstein, 69621, Villeurbanne, France