

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

ECOLE DOCTORALE : SCIENCES POUR L'ENVIRONNEMENT GAY LUSSAC

Secteur de Recherche : Chimie Appliquée

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS

Présentée par :

Ayman KARAM

Maître ès Sciences

Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits

Directeur de thèse : **Joël BARRAULT**

Co-directeur de thèse : **François JEROME**

Soutenue le 29 avril 2010 devant la Commission d'Examen

JURY

Mme. Rachida ZERROUKI :	Professeur, LCSN, Université de Limoges	Président
Mme. Sandrine BOUQUILLON :	Professeur, Université de Reims	Rapporteurs
Mme. Nadine ESSAYEM :	Chargé de Recherche CNRS, IRCELYON, Villeurbanne	
M. Antoine PICCIRILLI :	Directeur de Recherche, VALAGRO, Poitiers	Examineurs
M. Jean-Paul DOULIEZ :	Directeur de Recherche, INRA de Nantes	
Mme. Sabine VALANGE :	Maître de Conférences, LACCO, Université de Poitiers	
M. Joël BARRAULT :	Directeur de Recherche CNRS, LACCO, Université de Poitiers	
M. François JEROME :	Chargé de Recherche CNRS, LACCO, Université de Poitiers	

REMERCIEMENT

Ces travaux ont été réalisés au Laboratoire de catalyse en Chimie Organique (LACCO, UMR 6503 C.N.R.S-Université de Poitiers) à l'ENSIP, sous la direction de Messieurs François JEROME et Joël BARRAULT. Ces travaux de thèse ont été financés par l'Université d'Al Baath à Homs en Syrie et ont été effectués en collaboration avec l'INRA de Nantes, l'Institut des Matériaux CICECO de l'Université d'Aveiro au Portugal et le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles de l'Université de Limoges (LCSN).

Je suis très honoré que Madame Sandrine BOUQUILLON, professeur à l'Université de Reims et Madame Nadine ESSAYEM, Chargée de Recherche C.N.R.S., Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), Villeurbanne aient accepté la charge de rapporter ce travail.

Mes remerciements vont pareillement à Monsieur Antoine PICCIRILLI, Directeur de Recherche, VALAGRO, Poitiers, Monsieur Jean-Paul DOULIEZ, Directeur de Recherche INRA de Nantes et Madame Sabine VALANGE, Maître de Conférences, Université de Poitiers d'avoir acceptés d'examiner mon travail. Je remercie également Madame Rachida ZERROUKI, Professeur à l'Université de Limoges d'avoir présidé ce jury.

S'il m'est donné de présenter ce mémoire, c'est Monsieur Joël BARRAULT, Directeur de recherches C.N.R.S à l'Université de Poitiers, que je suis redevable. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je ne saurais oublier Monsieur François JEROME, Chargé de recherche C.N.R.S. François, ma maman a prié pour moi disant que le Dieu t'envoie des anges pour t'aider, et je pense que c'est toi cet ange. Je te remercie d'avoir dirigé ce travail. Je suis très reconnaissant pour le temps que tu m'as consacré et pour ta patience. Tu as toujours su faire partager ta compétence scientifique ainsi que ton dynamisme et ton optimisme dans le travail.

Je remercie également tous les permanents du LACCO/ENSIP ainsi que les doctorants, les stagiaires et les techniciens pour leur aide précieuse, leur disponibilité et leur amitié.

J'associe à ces remerciements Prof. Yanlong GU, Dr. Ghizlane KHARCHAFI, Dr. Nicolas VILLANIER, Mathieu DELAMPLE, Rodolphe DE SOUSA et Julien SOUQUET-GRUMEY doctorants au LACCO à l'Université de Poitiers qui ont contribué à l'avancement de ces travaux. Je veux leur exprimer ici toute ma profonde reconnaissance pour la contribution scientifique qu'ils ont apporté à ce travail et pour leur disponibilité.

Je ne manquerai pas également d'associer à ces remerciements tous les collègues de bureau Pierrick GAUDIN, Ruben PALACIO, Alina MACIUCA, Valentin GOUJARD, Stefano CASCIATO et Céline GUERIN, avec qui j'ai passé des bons moments.

J'adresse mes remerciements aux ami(e)s Syrien(ne)s de Poitiers pour leur soutien et leur présence au moment de ma soutenance.

Et enfin, j'adresse une reconnaissance infinie à ma famille en Syrie (mes parents, mes frères et mes sœurs) et en particulier à mes parents pour m'avoir permis de continuer mes études à l'étranger. Je tiens de remercier mon épouse Batoul pour son aide et son soutien pendant ma thèse et au moment de la soutenance et je ne saurais oublier ma petite fille Zéna qui ne me laisse pas dormir à la nuit de soutenance.

دعم هذا البحث ماليا من قبل جامعة البعث في مدينة حمص – سورية وأجري في مختبر الوساطة في الكيمياء العضوية (الوحدة 6503 من مركز الوطني للبحوث العلمية في جامعة بواتيه) في المدرسة الوطنية العليا للمهندسين في بواتيه, تحت إشراف السيد فرانسوا جيروم والسيد جويل بارو, وبالتعاون مع المعهد الوطني للبحوث الزراعية في مدينة نانت, معهد المواد سيسيكو في جامعة افيرو – برتغال و مختبر كيمياء المواد الطبيعية في جامعة ليموج.

يشرفني جدا قبول, السيدة ساندرين بوكيون برفسورة من جامعة رانس والسيدة نادين الصايم باحثة في المركز الوطني للبحوث العلمية, معهد بحوث الوساطة والبيئة في ليون, فيلربان, مهمة فحص النتائج العلمي لهذا العمل.

كل شكري أيضا للسيد أنطوان بيدشيري, مدير أبحاث في فالاغرو – بواتيه, وللسيد جان-بول دوليز, مدير أبحاث في المعهد الوطني للبحوث الزراعية, وللسيدة سابين فالانج, مدرسة في جامعة بواتيه لقبولهم فحص أبحاثي. أشكر أيضا السيدة رشيدة زيروكي, برفسورة في جامعة ليموج لترأسها لجنة الفحص.

شكري الجزيل للسيد جويل بارو, مدير أبحاث في المركز الوطني للبحوث العلمية في جامعة بواتيه لاستقباله لي في مختبره وإتاحة المجال لي لتقديم هذه الأطروحة.

وبالتأكيد أنني لن أستطيع أن أنسى فرانسوا جيروم أستاذي المشرف المباشر والذي أظن أنه ملاك الذي دعت والدتي الله أن يرسله لي لمساعدتي, فرانسوا, أشكرك لتوجيهك لي وصبرك. شاركتني دائما خبرتك العلمية وديناميكيتك وتفاؤلك في العمل.

أشكر أيضا كل العاملين في مختبر الوساطة في الكيمياء العضوية في المدرسة الوطنية العليا للمهندسين في بواتيه وطلاب الدكتوراه والمنتدبين والتقنيين من أجل مساعدتهم وسعة صدرتهم وصادقتهم.

و أشكر أيضا البروفسور يانلونغ غو, الدكتورة غزلان خرفشي, الدكتور نيكولا فيلانديه, ماتيو دولامبل, غودولف دوسوزا, جوليان سوكة-غرومي طلاب دكتوراه في مختبر الوساطة في الكيمياء العضوية في جامعة بواتيه الذين ساهموا في تقدم هذا البحث.

ولن أنسى أيضا شكر كل أصدقاء المكتب بيريك غودان, روبن بلاسيو, دكتورة الينا ماشيوكا, الدكتور فلانتان غوجار, الدكتور استيفانو كاشياتو و الدكتورة سيلين غيران الذين قضيت معهم لحظات جميلة.

أوجه كل الشكر لأصدقائي السوريين في بواتيه من اجل مساندهم لي.

وأخيرا, أوجه فائق شكري وامتناني لعائتي في سورية وبشكل خاص لوالدي لدعمهم لي طوال فترة دراستي في فرنسا. وفي النهاية الشكر كل الشكر لزوجتي بتول لمساعدتها ودعمها لي ولن أنساكي زينة صغبرتي المشاغبة في تلك الليلة التي لم تدعيني أنام فيها رغم أنها ليلة سبقت يوم دفاعي.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
Introduction Générale.....	1
Première partie : Partie Bibliographique	4
A. Introduction	5
B. Production du glycérol : origine naturelle	5
C. Applications.....	7
D. Conversion du glycérol : verrou scientifique	8
1 Oxydation du glycérol.....	9
1.1 Introduction	9
1.2 Catalyseurs	10
2 Hydrogénolyse du glycérol	12
2.1 Introduction	12
2.2 Réaction catalytique	12
2.3 Catalyseur.....	13
2.3.1 Nickel	13
2.3.2 Cuivre	14
2.3.3 Rhodium.....	15
2.3.4 Ruthénium	17
3 Déshydratation du glycérol	18
3.1 Catalyseur.....	18
3.2 Déshydratation du glycérol en acroléine.....	20
3.2.1 Catalyseur.....	20
3.2.2 Mécanisme de la réaction sur SiW/SiO ₂	20
4 Acétalysation du glycérol.....	21
5 Ethérisation du glycérol.....	22
5.1 Addition nucléophile du glycérol à des oléfines	22
5.1.1 Catalyse	23
5.2 Ethérisation du glycérol par des alcools	24
5.2.1 Généralisation du procédé.....	25
5.3 Ethérisation du glycérol en polyglycérol.....	28
5.3.1 Catalyseur.....	28
a) Polymérisation du glycérol en présence de catalyseur basique homogène.....	30
b) Réaction en présence de catalyseur basique hétérogène.....	31

- Solides microporeux	31
- Solides mésoporeux	31
6 Les monoglycérides.....	32
7 Réaction d'estérification	33
7.1 Estérification du glycérol par l'acide acétique (Acétylation).....	34
7.1.1 Acétylation du glycérol en présence d'acide de Brønsted supportés sur silice.....	34
7.1.2 Acétylation du glycérol en présence hétéropolyacide supporté sur silice.....	35
7.2 Estérification du glycérol par des acide gras.....	35
7.3 Transestérification des esters méthylique des acides gras avec glycérol.....	38
7.4 Glycérolyse les huiles végétales.....	45
7.5 Estérification et transestérification de polyglycérols par des acides gras	46
E. Conclusion	48
Références Bibliographiques.....	50
Deuxième partie : Partie Résultats	54
Chapitre I Conception de Catalyseurs Solides pour l'Estérification Sélective du Glycérol par des Acides Gras Hydroxylés.....	55
Section I : Résultats et discussion	57
1 Introduction bibliographique.....	58
1.1 Contexte général :.....	58
1.1.1 La cutine :.....	58
2 Contexte économique et environnemental	60
3 Objectif et verrou scientifique.....	61
4 Réaction modèle.....	62
4.1 Catalyseurs homogènes	62
4.2 Catalyseurs hétérogènes	63
4.2.1 Catalyseurs organosiliciques	63
a) Par la méthode de greffage.....	64
b) Par dépôt d'une couche de composé organique sur la surface de support.....	64
c) Par co-condensation de deux précurseurs silicique.....	65
1. Préparation du catalyseur HMS-SO ₃ H	66
2. Préparation du catalyseur SBA-15-SO ₃ H.....	67
4.2.2 Caractérisation des solides	68
4.2.3 Test Catalytique :	70

4.2.4 Comparaison à d'autres catalyseurs solides	72
4.2.5 Généralisation du Procédé.....	74
5 Autre réaction modèle	76
6 Conclusions et Perspectives	76
Section II : Partie Expérimentale	76
1 Préparation des catalyseurs siliciques	77
1.1 Greffage de silice KG-60-SO ₃ H.....	77
1.2 Préparation du catalyseur HMS-SO ₃ H	77
1.3 Préparation du catalyseur SBA-15-SO ₃ H.....	78
2 Caractérisation des catalyseurs préparés	78
2.1 Mesure de la surface spécifique (BET), de la distribution de la taille des pores et du volume poreux.....	78
2.2 Diffraction des Rayons X.....	81
2.3 Analyse élémentaire	81
2.4 Capacité d'échange de protons H ⁺	81
3 Test catalytique :	83
3.1 Origine des réactifs :	83
3.2 Mode opératoire de préparation des monoglycérides	83
3.3 Sélective estérification d'acide maléique avec dicyclopentadiène.	83
3.4 Caractérisation de produits.....	83
3.4.1 Chromatographie en phase gazeuse	83
a) Préparation des échantillons : silylation.....	84
3.4.2 Analyses élémentaires	85
3.4.3 Spectroscopie Infrarouge.....	85
3.4.4 Spectroscopie RMN	85
3.4.5 Point de fusion :.....	85
4 Analyse des différents produits obtenus.....	86
Références Bibliographiques.....	90
Chapitre II Conception de Catalyseurs Solides Acides Stables en Phase	
Aqueuse : Conversion de la Glycérine	92
Section I : Résultats et discussion	93
1 Contexte général.....	94
2 Periodic Mesoporous Organosilica : état de l'art.....	94

3	Réaction modèle	98
3.1	Catalyse	99
3.1.1	Catalyse homogène	99
3.1.2	Catalyseur hétérogène	100
a)	Préparation des catalyseurs Ph-PMO-SO ₃ H	100
b)	Caractérisation de Ph-PMO-SO ₃ H	101
1.	Diffraction des rayons X	101
2.	Porosimétrie par adsorption d'azote	102
3.	Analyse thermogravimétrique	103
4.	NMR du solide	104
c)	Autres catalyseurs acides	106
3.2	Test catalytique	106
3.3	Stabilité des catalyseurs siliciques	108
3.4	Généralisation du Procédé	112
4	Transposition à la glycérine	114
5	Conclusion	116
Section II : Partie Expérimentale		117
1	Préparation des catalyseurs	118
1.1	Préparation des catalyseurs siliciques de type HMS-SO ₃ H et SBA-15-SO ₃ H	118
1.2	Préparation des catalyseurs organosiliciques de type Ph-PMO-SO ₃ H	118
2	Test catalytique	119
2.1	Préparation des dérivés bis(indolyl)méthane	119
2.2	Test de recyclage dans l'eau	119
2.3	Ethérisation du glycérol avec 1-phényle-1propanol	119
2.4	Test de recyclage dans la glycérine	120
3	Caractérisation des produits	120
3.1	Spectroscopie RMN	120
3.2	Spectroscopie Infrarouge	120
3.3	Spectrométrie de masse	120
4	Analyse des différents produits obtenus	120
Références Bibliographiques		126
Chapitre III Le Glycérol : Un Nouveau Solvant Vert pour la Catalyse		128
Section I : Résultats et discussion		129

1	Contexte général.....	130
2	Objectif et verrou scientifique.....	131
3	Catalyse dans le glycérol.....	132
3.1	Réaction modèle.....	132
3.2	La catalyse.....	134
3.3	Catalyse micellaire.....	135
3.3.1	Préparation de l'AP.....	136
a)	Oxydation de l'HEC.....	136
b)	Greffage des amines grasses par amination réductrice.....	137
3.3.2	Caractérisation de l'aminopolysaccharide :.....	138
a)	Calcul du degré de substitution en dodécylamine (DSNH) :.....	138
b)	Caractéristique des différents APs :.....	139
c)	La microscopie à contraste de phase:.....	140
3.3.3	Activité catalytique.....	141
3.3.4	Généralisation du procédé.....	142
3.3.5	Recyclage du catalyseur AP-1:.....	144
3.4	Autre réaction modèle.....	146
4	Conclusion.....	147
Section II : Partie Expérimentale		148
1	Préparation des APs.....	149
1.1	Étape 1 : Oxydation de l'hydroxyéthylcellulose (HEC).....	149
1.2	Étape 2: Amination réductrice d'HEC oxydée.....	150
2	Caractérisation des aminopolysaccharides.....	150
3	Tests catalytiques :.....	152
3.1	Origine des réactifs :.....	152
3.2	Ouverture catalytique des époxydes avec des acides carboxyliques.....	152
3.3	Recyclage du catalyseur :.....	152
3.4	Mode opératoire de la réaction de Knoevenagel.....	153
3.5	Mode opératoire de la réaction d'Henry.....	153
3.6	Mode opératoire de l'addition de Michael.....	153
4	Caractérisation de produits.....	153
4.1	Chromatographie en phase gazeuse.....	153
4.2	Analyses élémentaires.....	153

4.3	Spectroscopie Infrarouge.....	153
4.4	Spectroscopie RMN	153
4.5	Point de fusion :.....	154
4.6	Spectrométrie de masse à haute résolution	154
4.7	Dosage GC	154
5	Analyse des différents produits obtenus.....	154
	Références Bibliographiques.....	166
	COCLUSION GENERALE	167

INTRODUCTION GENERALE

Depuis un demi-siècle, l'industrie chimique puise dans les sources de carbone fossile, pétrole, gaz naturel et charbon, l'essentiel des matières premières indispensables à son développement. Cependant, l'épuisement inéluctable des réserves pétrolières mais également la prise de conscience des politiques et des consommateurs sur les problèmes environnementaux engendrés par l'exploitation du carbone fossile (émission de gaz à effet de serre) ont suscité un intérêt croissant pour les matières premières renouvelables issues de la biomasse.

Les importants progrès réalisés ces dernières années notamment dans le domaine de la biologie et de l'agriculture (sélection des plantes et modification par génie génétique) laissent prévoir de grands changements dans l'industrie chimique grâce à l'introduction de ces nouvelles matières premières d'origine végétale d'ores et déjà baptisées « or vert ». L'utilisation des agroressources à des fins industrielles sera sans aucun doute l'un des grands défis du XXI^{ème} siècle tant sur le plan non énergétique avec la mise à disposition de « biosynthons » organiques pour l'industrie chimique que sur le plan énergétique en contribuant à la substitution des carburants d'origine fossile.

De nombreuses molécules organiques telles que des polysaccharides, des acides (ou esters) gras, du glycérol et bien d'autres molécules encore, peuvent être extraites de la biomasse. Cependant, dans le domaine de la chimie fine, le développement de procédés industriels basés sur le végétal repose sur deux verrous essentiels que sont la maîtrise parfaite de la sélectivité des réactions mises en jeu et l'impact environnemental du procédé. En effet, les molécules organiques issues de la biomasse sont, dans la plupart des cas, polyfonctionnelles et la conception de catalyseurs hautement sélectifs est devenue un enjeu scientifique majeur afin de limiter la formation parasite de produits secondaires et autres déchets.

Le choix du glycérol, ou 1,2,3-propanetriol, comme source de matière première renouvelable pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifique. Depuis maintenant plusieurs années, les chimistes portent une attention toute particulière à l'utilisation des huiles végétales comme source de matière première pour la production de biodiesel, lubrifiants, tensioactifs, solvants, polymères, etc... Le glycérol est le principal co-produit de l'industrie des huiles végétales et le développement rapide de l'oléochimie conduit à une augmentation importante de la production de glycérol (rythme moyen : 3,75%/an depuis 1992). A titre d'exemple, la production annuelle de

glycérol était de 600 000 tonnes en 1992 et a atteint 1,5 millions de tonnes en 2008. Par conséquent, l'industrie chimique doit rapidement trouver une alternative à cette surproduction de glycérol de manière à permettre un développement industriel plus serein des huiles végétales.

Ce mémoire de thèse s'inscrit dans cette optique avec pour objectif principal la **conception de catalyseurs solides stables capables de convertir sélectivement le glycérol en produit de plus haute valeur ajoutée**. Ce mémoire est divisé en deux grandes parties :

- 1) Une première partie présente l'apport des catalyseurs organosiliciques, point d'orgue de cette thèse, dans la chimie du glycérol.
- 2) La deuxième partie contient trois chapitres :
 - a. Le premier chapitre a pour objectif de montrer que la forte hydrophilie de surface des catalyseurs organosiliciques peut être favorablement mise à profit pour contrôler des réactions de polymérisation impliquant le glycérol.
 - b. Dans le deuxième chapitre, nous discuterons sur la conception de catalyseurs stables en phase aqueuse et capables de convertir directement la glycérine brute.
 - c. Enfin, dans un troisième chapitre, nous montrerons que le glycérol peut également être considéré non plus comme un réactif mais comme un solvant vert prometteur pour la catalyse.

PREMIERE PARTIE :
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

A. Introduction

Le glycérol (propane-1,2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Le glycérol est un liquide sans couleur, inodore, non-toxique, visqueux et très hygroscopique. Le nom du glycérol est dérivé du grec « *glykys* » qui signifie « goût sucré ». Le glycérol a été découvert en 1779 par le chimiste suédois **Carl W Scheele**. En 1823, le chimiste français **Eugène Chevreul** a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides. Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels. Le Tableau 1 regroupe les propriétés physico-chimiques du glycérol. ¹

Tableau 1 : Propriétés Physico-chimiques du glycérol			
Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule brute	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	T° fusion	18,2 °C
Masse molaire	92,0938 g·mol ⁻¹	T° ébullition (760 mm Hg)	290 °C
Composition molaire	C 39,13 %, H 8,76 %, O 52,12 %	Densité	1,262
pKa ^{2,3}	14,32±0,1, 13,68±0,2	Viscosité à 20 °C	1,49 (mPa.s)

B. Production du glycérol : origine naturelle

Industriellement, le glycérol est un sous-produit de l'industrie des savons et du biodiesel (100 Kg de glycérol sont produits pour 1 tonne de savon⁴ ou de biodiesel⁵) (Figure 1).

Le glycérol produit industriellement, possède généralement une pureté de 75-90%. En effet, de l'eau et des sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol.^{6,7,8} Le Tableau 2 montre quelques données sur la composition du glycérol (ou glycérine) produit par l'industrie du biodiesel.

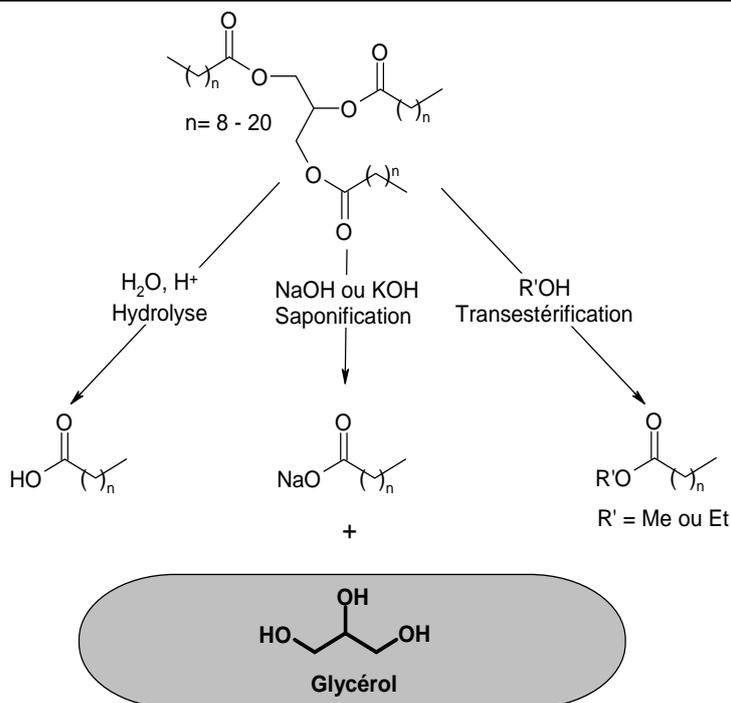


Figure 1 : Obtention du glycérol à partir des huiles végétales

Tableau 2 : Composition du glycérol brut issu la production de biodiesel

Matières	Pourcentage massique(%)
Glycérol	77-90
Produit organique	0,1-13,5
Cendres	3,5-7
Humidité	0,1-13,5
Propylène glycol	0,2-1,35
Méthanol	0,01-3,0
Sulfate	0,01-1,04
Phosphate	0,02-1,45
Acétate	0,01-6,0
Sodium	0,04-2,0
Potassium	0,003-4
Calcium	<0,065
Magnésium	<0,055
Fer	<0,03
Manganèse	<0,00005

Les procédés de purification du glycérol nécessitent (1) la suppression des sels résiduels (2), l'élimination du méthanol provenant du procédé de méthanolyse des huiles végétales et (3) l'élimination de l'eau. Ces procédés sont très coûteux en énergie et font intervenir des étapes de distillation, d'échanges ioniques (en utilisant des zéolites ou des résines échangeuses d'ions), d'adsorption sur charbon actif, de précipitation, de cristallisation ou bien encore de dialyse⁸. Certaines techniques de séparation impliquent également l'utilisation du vide.

C. Applications

Le marché annuel mondial du glycérol (1,5 M.tonnes en 2008) est intimement lié au degré de pureté de la glycérine. En Europe le glycérol trouve principalement des applications dans l'industrie pharmaceutique (18%). Ensuite, environ 11% de la production de glycérol est destinée au domaine de l'alimentaire. La transformation du glycérol en polyglycérol représente la plus grande part du marché européen avec environ 14% (Figure 2). Le glycérol trouve également des applications dans divers secteurs tels que dans le domaine des soins personnels (bains de bouche, soins de la peau, soins des cheveux, savons, etc...), les plastiques, les peintures, la cellophane ou encore la nitroglycérine⁸.

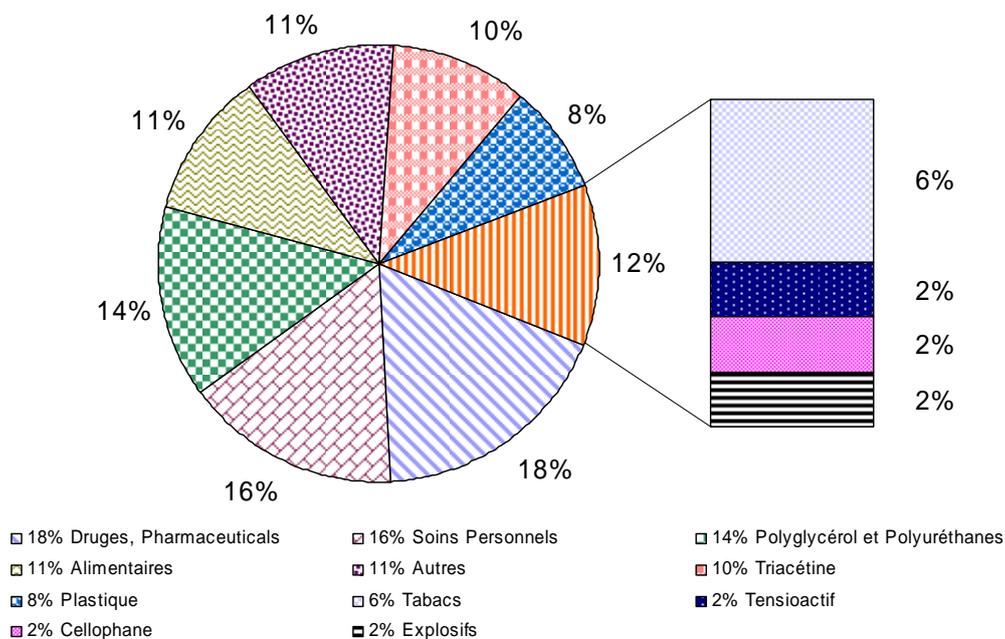


Figure 2 : Applications traditionnelles du glycérol

L'utilisation du glycérol dans les procédés de chimie fine est aujourd'hui devenue un axe de recherche majeur. Ainsi, par analogie à la chimie du propylène, de nombreux travaux ont récemment vu le jour pour la conversion du glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée. Le schéma 12 regroupe les principales transformations réalisées à partir du glycérol (Figure 3).^{9,10,11}

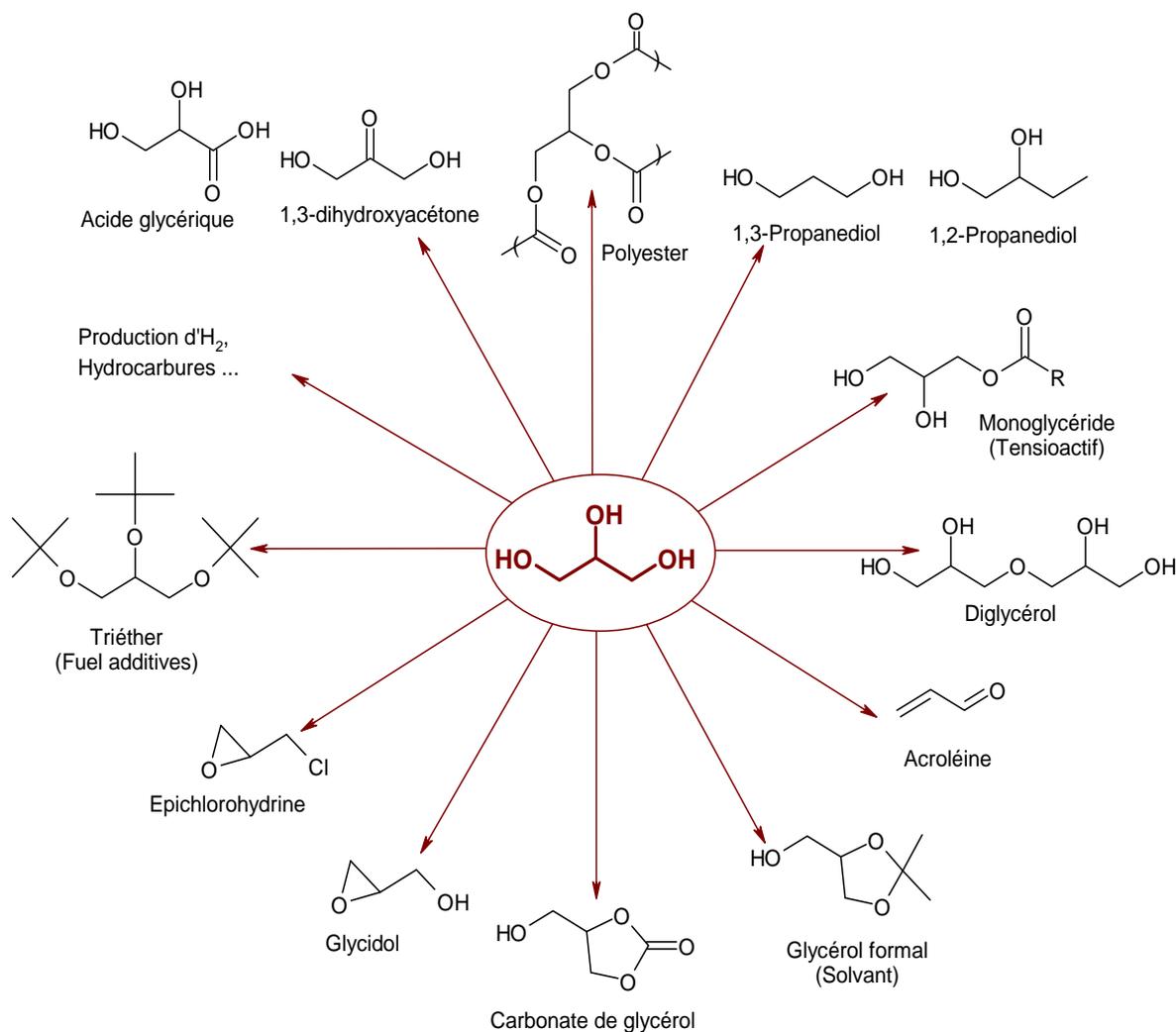


Figure 3 : Glycérol et chimie organique

D. Conversion du glycérol : verrou scientifique

Le choix du glycérol, ou 1,2,3-propantriol, comme source de matière première pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifique. Cependant, l'utilisation du glycérol en chimie organique est relativement complexe et nécessite de vaincre de nombreux obstacles liés à (i) la présence de trois groupes

hydroxyles avec des pKa similaires (14,32, 14,68)^{2,3} conduisant à la formation parasite de sous produits, (ii) la viscosité importante du glycérol posant des problèmes de transfert de matière et (iii) la forte hydrophilie de la molécule de glycérol qui rend difficile son interaction avec la plupart des composés organiques. Pour surmonter ces obstacles, les procédés classiques de la chimie organique impliquent de nombreuses étapes de protection-déprotection afin de transformer sélectivement le glycérol en produit de plus haute valeur ajoutée^{12,13}. Cependant, ces procédés ne sont pas viables d'un point de vue économique et environnemental en raison de la production importante de déchets. Dans ce contexte, la catalyse peut jouer un rôle primordial en offrant aux chimistes de nombreux outils lui permettant de contrôler plus aisément la sélectivité des réactions étudiées. En particulier, dans ce domaine, la catalyse hétérogène apparaît comme une solution de choix depuis que de nombreux groupes ont clairement montré que la structure moléculaire et/ou la texture des matériaux catalytiques pouvaient influencer directement sur la sélectivité des réactions mises en jeu.^{14,15}

Dans la partie bibliographique qui suit, nous discuterons principalement de l'apport des supports siliciques, point d'orgue de cette thèse, pour la préparation de catalyseurs solides actifs, sélectifs et stables pour la conversion du glycérol en molécules de plus haute valeur ajoutée. La possibilité (1) de moduler à façon la porosité et la texture des surfaces siliciques, (2) de fonctionnaliser aisément des surfaces siliciques avec des catalyseurs organiques ou minéraux et (3) de contrôler de manière très fine la dispersion et la localisation de sites catalytiques en surface de la silice, font des matériaux siliciques des supports de choix pour la catalyse hétérogène

1 Oxydation du glycérol

1.1 Introduction

L'oxydation du glycérol (Figure 4) est une réaction complexe qui peut conduire à un grand nombre d'adduits oxygénés tels que la 1,3-dihydroxyacétone, l'acide glycérique, l'acide hydroxypyruvique, l'acide mesoxalique, l'acide tartronique, etc... (Figure 4).

Ces produits, en particulier l'acide tartronique et l'acide mésoxalique, sont utilisés comme agents de chélation en chimie fine. La 1,3-dihydroxyacétone est principalement utilisée dans les crèmes cosmétiques comme auto-bronzant.

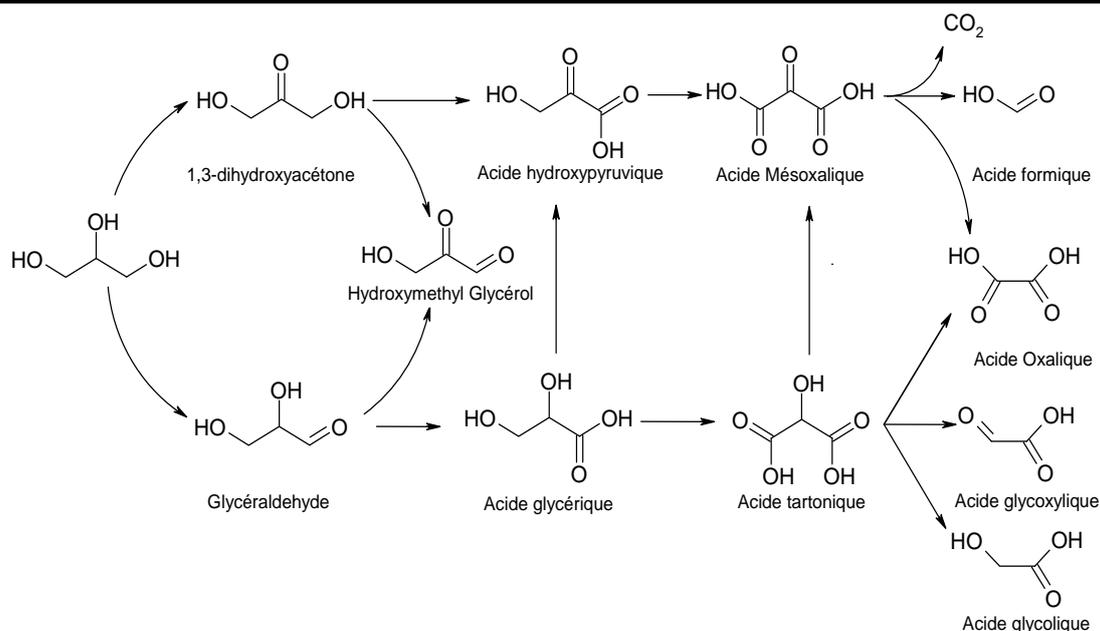


Figure 4: Oxydation du glycérol

En règle générale, l'oxydation du glycérol est réalisée en présence d'agents oxydants forts tels que le permanganate de potassium, l'acide nitrique ou l'acide chromique. Cependant, ces procédés sont onéreux et génèrent des quantités importantes de déchets.^{16,17} Dans le cadre d'une chimie éco-compatible, des agents moins onéreux et plus propres (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène) ont été récemment envisagés.

1.2 Catalyseurs

La Figure 4 résume la structure des différents produits oxygénés pouvant être formés à partir du glycérol. Afin de contrôler de manière plus fine la sélectivité de la réaction, des catalyseurs hétérogènes ont été spécialement conçus.^{16,18,19} Ces catalyseurs hétérogènes peuvent être spécifiques, soit de l'oxydation des groupements hydroxyles primaires du glycérol pour former l'acide glycérique et l'acide tartronique, soit de l'oxydation du groupement hydroxyle secondaire, pour conduire à la 1,3-dihydroxyacétone, l'acide hydroxypyruvique et l'acide mésoxalique.

McMorn *et al.* ont étudié l'oxydation partielle du glycérol en présence de catalyseurs siliciques poreux en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Les résultats ont montré que quelles que soient les conditions de réaction (température, rapport molaire glycérol/peroxyde d'hydrogène), les catalyseurs siliciques contenant du Ti, V, Fe conduisent majoritairement à l'oxydation totale du glycérol en acide formique (Tableau 3).¹⁸

Tableau 3: Oxydation du glycérol par H₂O₂

Catalyseur	Diamètre des pores (nm)	Température (°C)	Conversion en Glycérol (%)	Sélectivité (%)		
				Ester Formique	Acide glycolique	Autres*
Sans	-	20	0	-	-	-
		70	6,2	19	19	62
Silice-Ti**	0,5	20	0	-	-	-
		70	34,8	52	6	42
Silice-Fe**	0,5	20	0	-	-	-
		70	31,9	55	3	42
Silice-V**	0,5	20	33,9	68	22	10

* Les autres produits incluent les acétals, ** silices sont préparées par co-condensation

De manière surprenante, les auteurs ont remarqué qu'une augmentation de la taille des pores du catalyseur conduisait à une augmentation significative de la sélectivité de la réaction en glycéraldéhyde et 1,3-dihydroxyacétone (Tableau 4).

Tableau 4 : Oxydation du Glycérol en Présence de catalyseur à base de Ti

Catalyseur	Diamètre de Pores (nm)	Conversion en Glycérol (%)	Sélectivité (%)			
			Ester Formique	Glycéraldéhyde	1,3-Dihydroxyacétone	Autres*
Silice-Ti	0,5	35	51	0	0	49
MCM-41-Ti	3,0	10	85	15	trace	trace
EP-50sf**	5,0	15	53	47	trace	trace
EP-50lyo***	15,0	22	37	37	9	17

* Les autres produits incluent Acide glycolique, ** Silice-Ti séchée au four. *** Silice-Ti séchée par lyophilisation

La variation de la sélectivité avec la taille des pores est ici un résultat assez surprenant qui n'a pas été clairement expliqué par les auteurs. Néanmoins, en première approximation, il est possible que la nature des sites catalytiques (Ti) diffère en fonction de la méthode de préparation du catalyseur pouvant conduire ici à des sélectivités de réaction différentes.

Ciriminna *et al.* ont également montré que le glycérol peut être totalement converti en acide mésoxalique avec une sélectivité de 98%, à pH 10 en présence de NaOCl comme oxydant, de Br⁻ et de **TEMPO** (2,2,6,6-TetraMéthylPiperidine-1-Oxyl) à 2 °C. La réaction

est terminée après deux heures d'agitation ce qui correspond à un TOF de 70 h^{-1} . Suite à ces travaux, les auteurs ont montré que le dépôt de TEMPO sur une phase silicique microporeuse (greffée par amination réductrice)²⁰ (Figure 5),²¹ conduit majoritairement à la formation d'acide mésoxalique. L'activité du TEMPO immobilisé sur silice est plus faible ($\text{TOF}=4 \text{ h}^{-1}$). En outre, l'hétérogénéisation du TEMPO sur silice a permis de le séparer aisément du mélange réactionnel et de le recycler dans l'eau¹⁹.

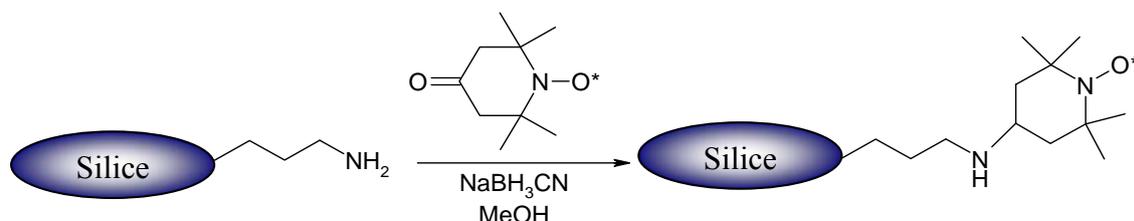


Figure 5 Préparation de Si-TMPO

2 Hydrogénolyse du glycérol

2.1 Introduction

L'hydrogénolyse du glycérol est une réaction chimique permettant de substituer un groupe hydroxyle par un atome d'hydrogène.

Dans le cas du glycérol, son hydrogénolyse en 1,2- et 1,3- propanediol représente un enjeu industriel important (Figure 6). En effet, ces deux diols représentent deux intermédiaires importants que ce soit pour remplacer l'éthylène glycol dans le cas du 1,2-propanediol ou bien dans l'industrie des polymères pour le 1,3-propanediol. Le 1,3-propanediol est particulièrement recherché et est utilisé dans la synthèse des fibres SORONA[®] de DuPont ou CORTERRA[®] de Shell, des polyesters possédant des propriétés particulièrement remarquables et qui sont d'ores et déjà considérés comme le «nouveau nylon».^{22,23}

2.2 Réaction catalytique

Les 1,2- et 1,3-propanediol peuvent être obtenus par hydrogénolyse sélective du glycérol en présence de catalyseurs métalliques supportés. La sélectivité est ici la clé de cette réaction. En effet, en plus du 1,2- et 1,3- propanediol, de l'éthylène glycol ainsi que de l'acide lactique peuvent également être formés. Les paramètres influant sur la sélectivité de la

réaction sont essentiellement la nature du catalyseur métallique ainsi que le pH du milieu réactionnel.

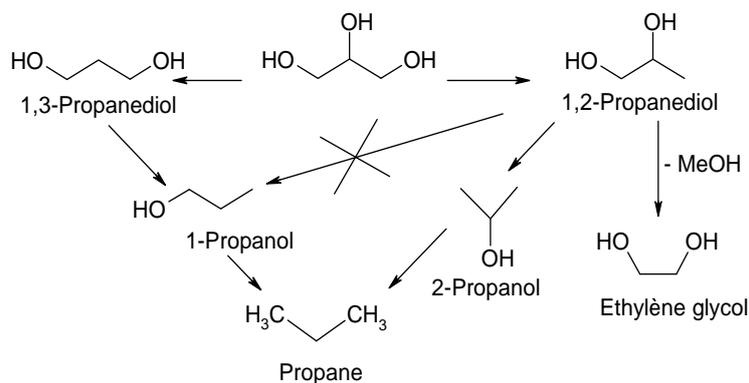


Figure 6 : Hydrogénolyse catalytique du glycérol

Dans ce domaine, plusieurs catalyseurs métalliques supportés sur silice ont été rapportés dans la littérature.

2.3 Catalyseur

2.3.1 Nickel

A. Marinoiu *et al.* ont étudié l'hydrogénolyse du glycérol en présence de nickel supporté sur (i) silice, (ii) un mélange de silice et d'alumine et (iii) un charbon (2,5-2,75 % massique), à 170-250 °C et sous pression d'H₂ (8-25 bar). Les auteurs ont montré que le catalyseur Ni/Silice-Alumine (Ni/SiO₂-Al₂O₃) est le plus actif. En effet, 30% de conversion en glycérol et 98% de sélectivité en 1,2- propanediol ont été obtenues. Cette forte activité du catalyseur Ni/SiO₂-Al₂O₃ peut-être liée à l'acidité plus importante du support favorisant ainsi la déshydratation du glycérol. La taille des particules de Ni joue également un rôle sur l'activité du catalyseur. En effet, A. Marinoiu *et al.* ont montré que l'augmentation de la taille des particules de nickel abaisse l'activité du catalyseur (Tableau 5).²⁴

Tableau 5 : Relation entre la taille des particules de Ni et l'activité catalytique

Catalyseur	Taille des particules de Ni (nm)	Conversion en Glycérol (%)
Ni/C	18,8	< 2
Ni/SiO ₂	14,7	< 2
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	8,6	30

2.3.2 Cuivre

F. Cui *et al.* ont décrit la synthèse du 1,2-propanediol en présence de catalyseurs CuO/SiO₂. Sous pression d'H₂ (80 bar) et à 190 °C, un rendement de 95% en 1,2- propanediol a été obtenu²⁵. Dans un autre brevet, Cui *et al.*, ont préparé un catalyseur mixte CuO-CeO₂ déposé sur silice (CuO- CeO₂/SiO₂). En utilisant ce catalyseur à 190 °C et sous pression d'H₂ (40 bar), une conversion totale en glycérol a été obtenue après 12 heures de réaction. Dans ces conditions, une sélectivité en 1,2- propanediol de 97% a été obtenue²⁶.

Z. Huang *et al.*, ont synthétisé deux types d'oxyde de cuivre déposé sur silice selon deux méthodes : 1) la première consiste en une méthode de précipitation-gel de Cu(NO₃)₂ sur silice en présence de soude (CuO-PG/SiO₂) et 2) la deuxième est une méthode d'imprégnation d'une silice non poreuse avec une solution aqueuse de Cu(NO₃)₂ (CuO-IM/SiO₂). A 180 °C, 64-90 bar d'H₂, 5% massique de catalyseur, les auteurs ont remarqué que le catalyseur CuO-PG/SiO₂ est plus actif (TOF=1,49 h⁻¹) que le catalyseur CuO-IM/SiO₂ (TOF=0,34 h⁻¹). Dans le cas de CuO-PG/SiO₂, une conversion en glycérol de 19% a été observée avec une sélectivité de 98% en 1,2-propanediol. Notons qu'après réduction chimique du catalyseur (la taille des particules de cuivre diminue alors de 19,6 nm à 9,0nm), les auteurs ont observé une augmentation de la conversion de 19 à 74% avec une sélectivité en 1,2-propanediol de 95%. La plus forte activité du catalyseur CuO-PG/SiO₂ a été attribuée à la fois à la meilleure dispersion du cuivre sur la surface silicique, et à la petite taille de particules de cuivre (3,5 nm) que dans le cas du catalyseur CuO-PG/SiO₂.²⁷

Z. Huang *et al.* ont également étudié l'effet du sodium résiduel (provient de l'utilisation de NaOH lors de la préparation du catalyseur) sur l'activité catalytique du catalyseur CuO-PG/SiO₂ et sur la sélectivité de la réaction. Ils ont notamment montré que le sodium résiduel a un effet négatif sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs, telles que la surface BET, la dispersion du cuivre ainsi que sur l'adsorption des réactifs. Par conséquent, la conversion et la sélectivité de la réaction sont généralement diminuées avec l'augmentation de la teneur en sodium.²⁸

De manière à orienter cette fois-ci la sélectivité de la réaction en 1,3-propanediol, le groupe de L. Huang a étudié des catalyseurs bifonctionnels contenant du cuivre et du H₄SiW₁₂O₄₀ (STA) supportés sur silice. Les catalyseurs résultants sont de formule générale : xCu-ySTA/SiO₂ (x la tenure massique en Cuivre et y la tenure massique en STA). Un test catalytique a été réalisé en utilisant le catalyseur 10Cu-20STA/SiO₂ à 190 °C et sous pression

d'H₂ (3,6 bar). Cette réaction a lieu en phase gaz. Une conversion de 83% en glycérol a été observée avec une sélectivité de 19% en 1,3-propanediol. Suite à ces travaux, les mêmes auteurs ont tenté de déterminer le mécanisme de la réaction (Figure 7). En utilisant un catalyseur de type 10Cu/SiO₂ (absence de STA), le 1,2-propanediol et l'acétol ont été majoritairement formés. Ce résultat confirme que le cuivre n'est pas capable de déshydrater le glycérol en 3-hydroxypropanal, intermédiaire réactionnel pour la formation de 1,3-propanediol. Inversement, en utilisant le catalyseur 30STA/SiO₂, l'acroléine est le produit principal, et le 1,3-propanediol n'a pas été détecté. Ces résultats montrent que le STA est capable de déshydrater le glycérol en 3-hydroxypropanal mais ne permet pas son hydrogénation en 1,3-propanediol. Les auteurs ont donc conclu que, dans le cas de catalyseur 10Cu-20STA/SiO₂, la phase STA permet la déshydratation du glycérol en 3-hydroxypropanal alors que le cuivre permet quant à lui l'hydrogénation du 3-hydroxypropanal en 1,3-propanediol.²⁹

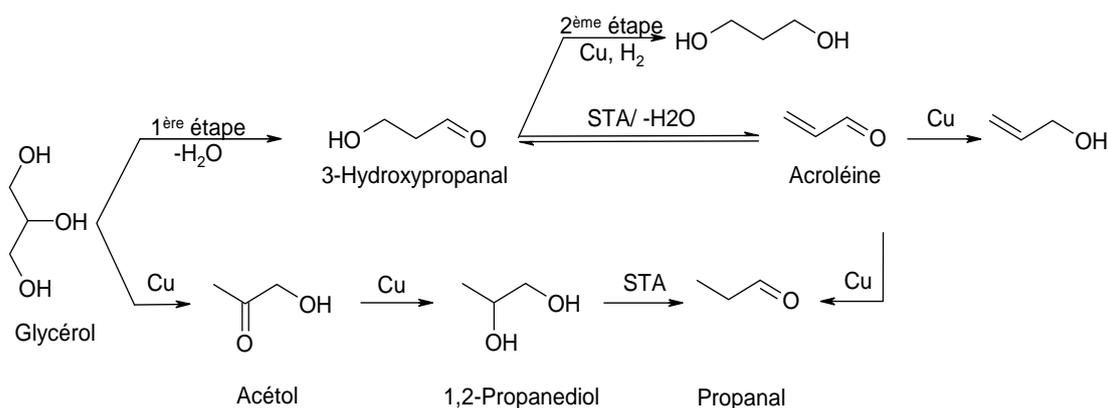


Figure 7 : Hydrogénolyse catalytique du glycérol en présence du catalyseur Cu-STA/SiO₂

2.3.3 Rhodium

I. Furikado *et al.* ont rapporté l'hydrogénolyse du glycérol sur Rh/SiO₂. Cette réaction a été effectuée sous pression d'H₂ (80 bar), à 120 °C, en présence de 3,75% massique du catalyseur et au départ d'une solution aqueuse de glycérol à 20% massique. Dans ces conditions, une conversion en glycérol de 7% avec une sélectivité en 1,2-propanediol (26%), 1,3-propanediol (10%), 1-Propanol (42%) et 2-Propanol (13%) ont été obtenues. En rajoutant 300 mg d'Amberlyst 15 (catalyseur acide, 7% massique par rapport au glycérol) au milieu réactionnel, les auteurs ont observé une augmentation de la conversion du glycérol de 7% à 14% avec une sélectivité constante en 1,2- et 1,3-propanediol.³⁰

Le groupe de K. Tomishige ont étudié l'addition de particules métalliques comme le Re sur le catalyseur Rh/SiO₂, et ont regardé leur impact sur l'activité catalytique et la sélectivité de la réaction. Une solution aqueuse de 20% en glycérol a été utilisée. A 120 °C et sous pression d'H₂ (80 bar), une conversion en glycérol de 38% a été obtenue avec une sélectivité en 1,2- et 1,3-propanediol de 64%. Ces résultats sont bien meilleurs que ceux obtenus précédemment au départ de Rh/SiO₂ (une conversion de 8% en glycérol avec une sélectivité en 1,2- et 1,3-propanediol de 46%). En effet, en présence du catalyseur Rh-ReO_x/SiO₂, les réactions de dégradation, donnant lieu à la formation d'éthylène glycol, d'éthanol, de méthane et de méthanol, sont supprimées (la sélectivité en produits de dégradation est inférieur à 0,6% avec Rh-ReO_x/SiO₂ contre 6% dans le cas de Rh/SiO₂). Il est également intéressant de souligner que la sélectivité en 1,3-propanediol est augmentée de 8% (obtenu avec Rh/SiO₂) à 20% en utilisant le catalyseur Rh-ReO_x/SiO₂.³¹

Le groupe de K. Tomishige a montré que l'effet de l'addition de Re sur le catalyseur Rh/SiO₂ est optimal lorsque le rapport Re/Rh = 0,5. En effet, ils ont observé une diminution de l'activité catalytique lorsque le rapport Re/Rh est supérieur à 0,5. Ce phénomène est peut-être lié, d'après les auteurs, à une synergie importante entre le Re et le Rh (Figure 8).³²

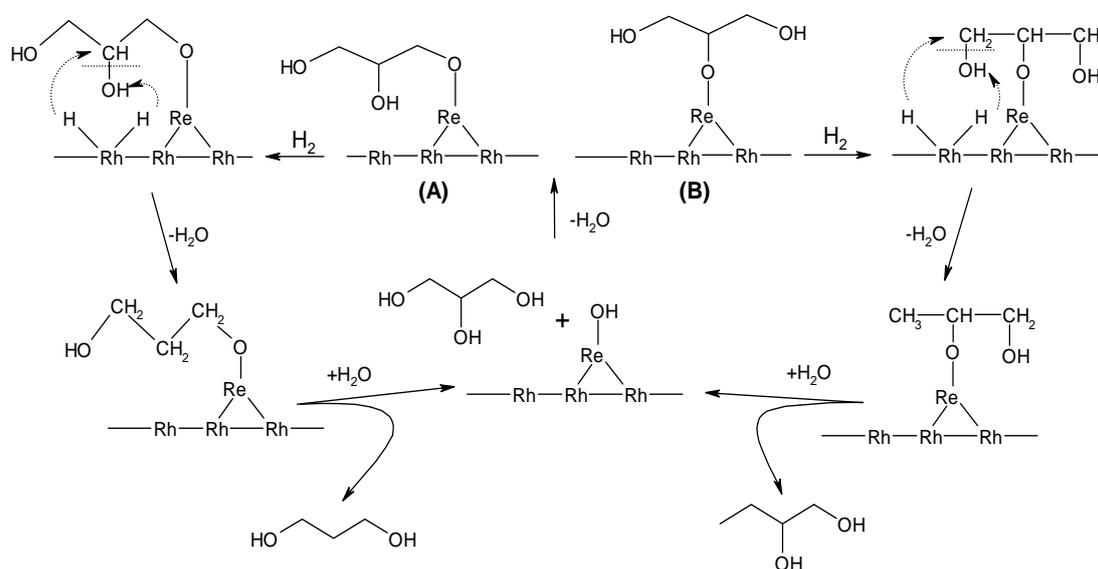


Figure 8 : Hydrogénolyse du glycérol en 1,2- et 1,3-Propanediol Rh-ReO_x/SiO₂.

L'adsorption du glycérol aurait lieu sur les atomes de Re conduisant à deux types d'alcoxydes (A) et (B). Les atomes d'hydrogène adsorbés quant à eux sur la surface des particules de Rh permettent l'hydrogénolyse du glycérol soit en 1,2- propanediol ou soit en 1,3- propanediol.

2.3.4 Ruthénium

J. Feng *et al.* ont étudié l'effet du support sur l'activité des catalyseurs à base de ruthénium sur la réaction d'hydrogénolyse du glycérol.³³ Plusieurs supports ont été utilisés tels que TiO₂, SiO₂, NaY, γ -Al₂O₃ et un charbon actif. Une solution aqueuse de 20% en glycérol a été utilisée, en appliquant les conditions réactionnelles suivantes : rapport massique glycérol/Ru=300, pression d'H₂ de 50 bar, 180 °C et 12 heures de réaction. Malheureusement, le catalyseur Ru/SiO₂ s'est avéré faiblement actif conduisant à seulement 3% de conversion en glycérol. Cette faible activité du catalyseur Ru/SiO₂ a été attribuée, par J. Feng *et al.*, à une taille de particules de ruthénium très élevée (26,7 nm).

E.S. Vasiliadou *et al.* ont préparé des catalyseurs Ru/SiO₂, Ru/ZrO₂, Ru/ γ -Al₂O₃ (5% massique) par une méthode d'imprégnation en utilisant deux types de précurseurs : RuCl₃.xH₂O et Ru(NO₃)₃. Les catalyseurs ont été séchés à 120 °C puis calcinés à 500 °C pendant 3 heures. Des tests catalytiques ont été effectués à 240 °C, sous une pression de 80 bar d'H₂, et en présence de 0,6% massique de catalyseur. Le catalyseur Ru/ γ Al₂O₃ s'est avéré être le plus actif (TOF=5591 h⁻¹). En revanche, les catalyseurs siliciques au Ru sont moins actifs (TOF=996 h⁻¹ Ru(NO₃)₃/SiO₂, TOF=1166 h⁻¹ RuCl₃/SiO₂). Ce résultat peut-être lié aux différences d'acidité et/ou aux différentes tailles de particules métalliques des catalyseurs. La sélectivité en 1,2-propanediol (65% Ru (NO₃)₃/SiO₂, 55% RuCl₃/SiO₂) est plus élevée sur les catalyseurs siliciques. Cette sélectivité plus élevée est liée à la formation sélective de l'acétol, qui hydrogénolyse ensuite facilement sur les catalyseurs siliciques pour produire du 1,2-propanediol. Notons également que le propanol, résultant de l'hydrogénolyse du 1,2-propanediol, n'est pas observé sur les catalyseurs siliciques contrairement aux catalyseurs Ru/ZrO₂ et Ru/ γ Al₂O₃.³⁴

L. Ma *et al.* ont montré qu'à 160 °C, et sous pression d'hydrogène de 80 bar, l'addition de particules de Re sur le catalyseur Ru/SiO₂ (avec un rapport Re/Ru=1) augmente son activité (52% de conversion en glycérol contre 2% de conversion dans le cas de Ru/SiO₂) la sélectivité de la réaction en 1,2- et 1,3-propanediol est de 57%. Cette plus forte activité a été attribuée à un phénomène de synergie entre les particules de Ru et de Re. Cet effet de synergie peut être expliqué par la présence de deux sites sur la surface de catalyseur : 1) des sites d'hydrogénation et 2) des sites acides. Par conséquent, les espèces oxyde de rhénium agissent comme un catalyseur acide favorisant l'étape de déshydratation du glycérol, alors que les particules de Ru favorisent l'hydrogénation de ces espaces déshydratés en propanediol.³⁵

3 Déshydratation du glycérol

Deux produits importants peuvent être produits directement par déshydratation du glycérol : l'acroléine et le 3-hydroxypropionaldéhyde. L'acroléine est un produit chimique important utilisé comme matière première pour la production d'acide acrylique, de produits pharmaceutiques, etc... L'application directe la plus importante de l'acroléine est son utilisation dans la chimie des polymères et comme herbicide pour contrôler notamment la croissance des plantes aquatiques. Le 3-hydroxypropionaldéhyde est quant à lui un précurseur de nombreux produits chimiques, tel que le 1,3-propanediol. Il est notamment utilisé pour la production de polymères.³⁶

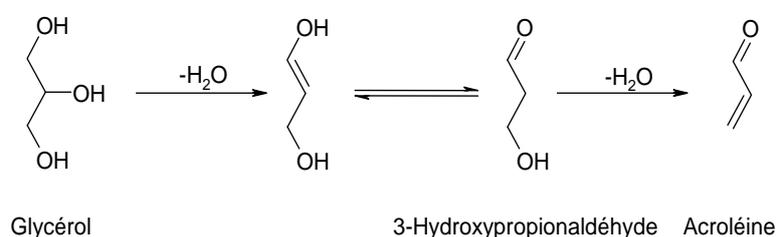


Figure 9 : Déshydratation du glycérol

Une déshydratation durable et rentable du glycérol en acroléine offrirait une alternative de choix aux processus pétrochimiques actuellement basés sur l'utilisation l'oxyde de propylène.¹⁶

3.1 Catalyseur

Les catalyseurs les plus connus dans la déshydratation du glycérol sont les hétéropolyacides (HPAs). Un HPA est une catégorie d'acide composé d'une combinaison particulière d'hydrogène et d'oxygène avec certains métaux. Les HPAs sont connus pour être des catalyseurs actifs dans des réactions d'oxydo-réduction et dans des réactions nécessitant la présence d'acides. Pour être considéré comme un HPA, les composés doivent contenir:

1. un métal (M) comme le tungstène, le molybdène ou de vanadium, appelé l'atome périphérique.
2. de l'oxygène.
3. un élément (X) généralement du bloc P du tableau périodique, tels que le silicium, le phosphore ou l'arsenic.
4. des atomes d'hydrogène échangeable (responsable de l'acidité de ces matériaux)

En raison de la possibilité de combiner différents atomes additifs M et différents éléments X, il existe de nombreux HPAs. Deux des groupes les plus connus possèdent une structure de type Keggin, $H_nXM_{12}O_{40}$ (Figure 10), ou Dawson, $H_nX_2M_{18}O_{62}$ (Figure 10).^{37,38}

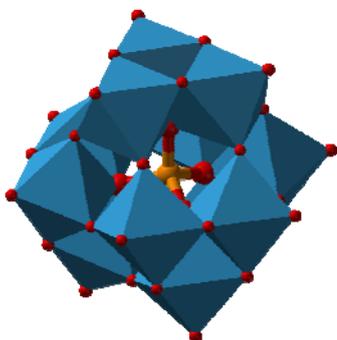


Figure 10 : Structure Keggin, $H_nXM_{12}O_{40}$

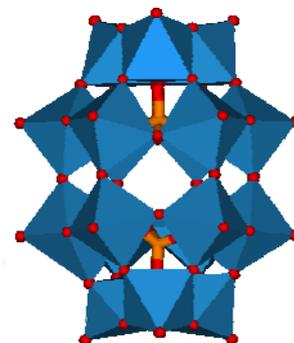


Figure 11 : Structure Dawson, $H_nX_2M_{18}O_{62}$

En raison de leur forte acidité de Brønsted, de leur stabilité à haute température et également de leur haute solubilité dans les solvants polaires comme l'eau et les alcools, les HPAs de type Keggin sont utilisés en catalyse acide homogène et hétérogène.³⁹ Malgré un potentiel d'oxydation plus faible, les HPAs à base de tungstène sont plus utilisés que ceux à base de molybdène, en raison de leur plus forte acidité et de leur plus grande stabilité.^{38,40} Les catalyseurs HPAs supportés sur silice sont capables de promouvoir des réactions en phase aqueuse. Dans cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la conversion du glycérol en acroléine en présence de catalyseurs de type HPAs supportés sur silice.

3.2 Déshydratation du glycérol en acroléine

3.2.1 Catalyseur

A. Thomas *et al.* ont comparé des catalyseurs de type $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ (PW) et $H_4SiW_{12}O_{40}.24H_2O$ (SiW) purs ou supportés sur silice. Par une étude RMN 1H , les auteurs ont montré que le catalyseur SiW est plus stable que le catalyseur PW à 300-500 °C et que l'acidité du catalyseur SiW/SiO₂ est également supérieur.⁴¹

Le catalyseur SiW présente une sélectivité élevée en acroléine (59%) à 27% de conversion en glycérol. Cependant, ce type de catalyseur est faiblement actif en raison d'une faible surface spécifique (<5 m²g⁻¹).³⁹

De manière à augmenter la porosité du catalyseur et favoriser ainsi l'accessibilité des sites actifs, H. Atia *et al.* ont supporté le SiW sur une silice poreuse possédant un diamètre de

pores de 1,6 nm. Dans ce cas, la conversion en glycérol est fortement élevée et atteindre 80% à 275 °C. En outre, la sélectivité en acroléine reste faible (21%).⁴²

Afin d'augmenter la sélectivité de la réaction, le SiW a été supporté sur une silice poreuse possédant un diamètre de pores plus important de 6 nm. Le catalyseur SiW/SiO₂ s'est avéré plus actif et plus sélectif (conversion totale en glycérol avec une sélectivité en acroléine est de 74%).⁴³

E. Tsukuda *et al.*, ont réalisé la déshydratation du glycérol sur un lit fixe contenant un catalyseur silicique poreux de type SiW/SiO₂, sous pression atmosphérique et à 275-325 °C (en phase gazeuse). Ce catalyseur SiW/SiO₂ possède de diamètre de pore de 10 nm. Dans ce cas, ce catalyseur s'est avéré le plus actif et le plus sélectif à 275 °C (sélectivité en acroléine supérieur à 85% à conversion totale). Cette plus forte activité a été attribuée par les auteurs à une taille de cristallites de SiW plus élevée et à une accessibilité accrue des sites catalytique.⁴⁴

3.2.2 Mécanisme de la réaction sur SiW/SiO₂

Le mécanisme de la réaction fait intervenir le caractère acide du catalyseur. Lorsque le groupe hydroxyle secondaire du glycérol est protoné (Figure 12), une molécule d'eau est éliminée du glycérol conduisant à la formation du 3-hydroxypropanal. Ce dernier, hautement instable, subit une deuxième réaction de déshydratation pour conduire à l'acroléine. En revanche, lorsqu'un des groupes hydroxyles primaires du glycérol est protoné, l'acétol ou l'hydroxyacétone est majoritairement formé.⁴⁴ Le contrôle de la sélectivité de la réaction repose donc ici sur la capacité du catalyseur à protoner soit l'hydroxyle primaire soit l'hydroxyle secondaire du glycérol.

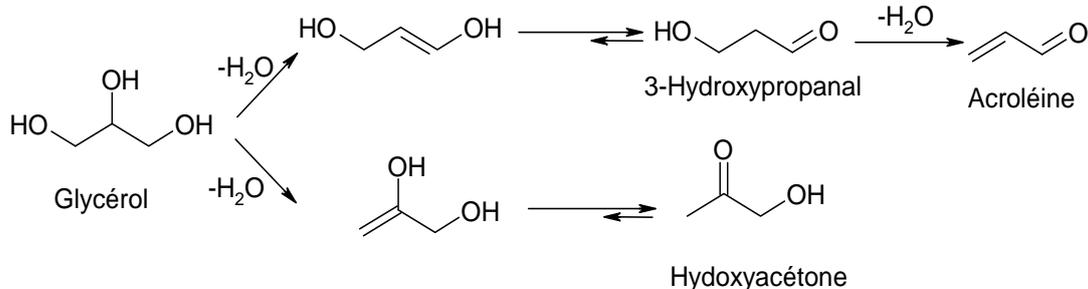


Figure 12 : Réaction possibles sur SiW/SiO₂

4 Acétalysation du glycérol

L'acétalysation du glycérol avec des aldéhydes ou des cétones conduit aux dérivés dioxan-5-ol (acétal à cinq ou six chaînons, Figure 13). Il s'agit d'une réaction importante permettant la synthèse de nombreux intermédiaires chimiques (cosmétiques, additifs alimentaires, produits pharmaceutiques, détergents, industries de laque, accélérateurs d'allumage et additifs antidétonants dans les moteurs à combustion, etc...). Les acétals cycliques à six chaînons sont également des précurseurs potentiels pour la production de 1,3-dihydroxyacétone et de 1,3-propanediol.⁴⁵

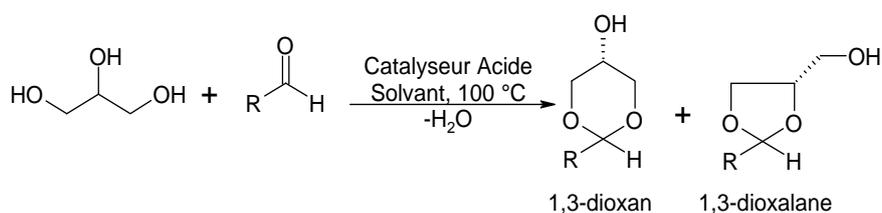


Figure 13 : Acétalysation du glycérol par des Aldéhydes

S.B. Umbarkar *et al.* ont réalisé la réaction d'acétalysation du glycérol avec le benzaldéhyde en présence de catalyseur hétérogène à 100 °C dans le toluène. Le catalyseur utilisé est de l'oxyde de molybdène supporté sur une silice mésoporeuse ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$). Cette réaction a été réalisée en utilisant des catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (10% massique par rapport au glycérol) avec différentes teneurs molaires en MoO_3 (1%, 5%, 10%, 15%, 20%). Des conversions en benzaldéhyde de 38% et de 45% ont été obtenues en utilisant respectivement 1% de MoO_3 sur SiO_2 (Surface Spécifique 583 m^2/g) et 10% de MoO_3 sur SiO_2 (Surface Spécifique 284 m^2/g). Au départ d'un catalyseur contenant 20% de MoO_3 sur SiO_2 (Surface Spécifique 180 m^2/g), la conversion a été augmentée à 72%. Dans tous les cas, la sélectivité pour les acétals à six et cinq chaînons est respectivement de 60% et 40%. Les résultats montrent logiquement que l'activité des catalyseurs augmente avec l'augmentation du teneur en MoO_3 .

La caractérisation détaillée des catalyseurs montre la présence d'entités variées bien dispersées comme $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, des espèces de polymolybdate et des nanoparticules de l'oxyde de molybdène localisées à l'intérieure des pores du catalyseur.⁴⁵

Le catalyseur 20% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ a été utilisé au départ d'autres dérivés aldéhydiques. Des conversions élevées jusqu'à 78% ont été obtenues avec des aldéhydes aliphatiques associées à une sélectivité élevée (jusqu'à 66% pour les cycles à six et 34% pour les cycles à cinq chaînons). Dans le cas des aldéhydes aromatiques, des conversions plus faibles

(comprises entre 20% et 60%) mais des sélectivités très élevées en faveur des cycles à 6 chaînons ont été obtenues (jusqu'à 100%). Notons qu'avec les aldéhydes α,β -insaturés, des conversions encore plus faibles ont été observées (10%).

5 Ethérification du glycérol

5.1 Addition nucléophile du glycérol à des oléfines

Il a été montré qu'un mélange d'éthers de glycérol avec 30-40% de produits aromatiques contenus dans le diesel, réduit de manière significative l'émission de particules d'hydrocarbures, de monoxyde de carbone, et d'aldéhydes.^{11,46,47}

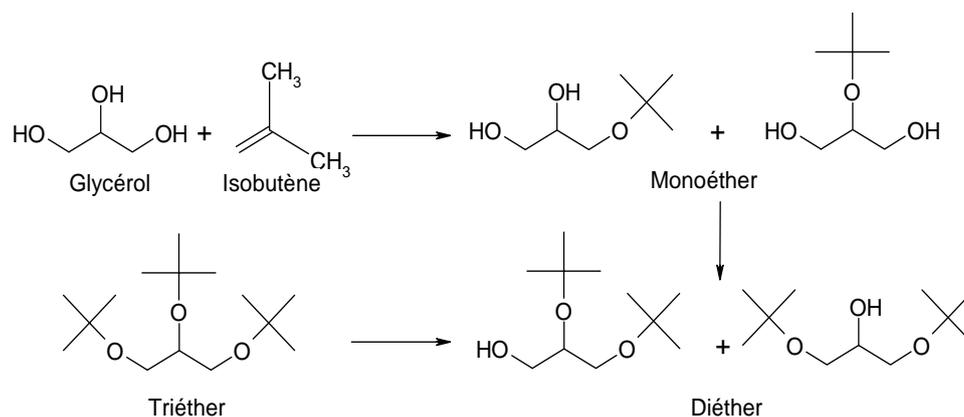


Figure 14 : La réaction d'éthérification du glycérol avec l'isobutène

La Figure 14 représente la réaction d'éthérification du glycérol avec l'isobutène (IB) conduisant aux différents éthers *tert*-butylique de glycérol (ETBG). Lorsque le glycérol s'éthérifie avec l'isobutène, une partie ou l'ensemble des groupes hydroxyles du glycérol peut réagir. Ainsi, suivant l'avancement de la réaction, il peut se former: deux monoéthers (METBG) (3-*tert*-butoxy-1,2-diol et 2-*tert*-butoxy-1,3-propanediol), deux diéthers (DETBG) (2,3-di-*tert*-butoxy-1-propanol et le 1,3-di-*tert*-butoxy-2-ol) et un triéther (TETBG) (1,2,3-tri-*tert*-butoxy propane). La réaction d'oligomérisation de l'isobutène en C8, C12 et C16 est également observée comme réaction parasite.⁴⁶ Le MEGTB est soluble dans l'eau et la formation de ce produit doit donc être évitée avant incorporation des EGTB dans le diesel. La formation des oligomères d'isobutène doit également être limitée car elle peut conduire à la formation de dépôts indésirables dans le moteur pendant la combustion.⁴⁷

5.1.1 Catalyse

L'éthérisation du glycérol avec l'isobutène a été étudiée par le groupe de J.A. Melero en utilisant comme catalyseur différentes silices mésoporeuses de type SBA-15 fonctionnalisées par des sites sulfoniques (SBA-SO₃H). Des silices fonctionnalisées par des groupes acides propylsulfonique (Pr-SBA-SO₃H) et arylsulfonique (Ar-SBA-SO₃H) ont été préparées par la méthode de co-condensation. Une comparaison entre l'activité de Pr-SBA-SO₃H et Ar-SBA-SO₃H a été effectuée en utilisant des conditions réactionnelles déjà optimisées (75 °C, rapport molaire IB/glycérol=4). Une conversion totale en glycérol a été obtenue en présence d'Ar-SBA-SO₃H, après un peu plus d'une heure de réaction. Le catalyseur Pr-SBA-SO₃H est moins actif puisque la conversion en glycérol est de 90% après 4 heures de réaction. La plus faible activité du catalyseur Pr-SBA-SO₃H a été attribuée par les auteurs à la plus faible acidité des ses groupes sulfoniques. Notons que, le catalyseur Ar-SBA-SO₃H est également plus sélectif en DEG TB et TETBG (92% à conversion totale). J.A. Melero *et al.*⁴⁸ ont montré que la force des sites acides d'Ar-SBA-SO₃H est supérieure à celles du catalyseur Pr-SBA-SO₃H expliquant ainsi la plus forte activité.

En présence de catalyseurs siliciques, aucune formation de sous produits résultant de l'oligomérisation de l'isobutène n'a été détectée. Cette propriété des catalyseurs siliciques représente un avantage important pour une utilisation directe des ETBGs comme additifs diesel. Dans le but de tester la stabilité à long terme du catalyseur Ar-SBA-SO₃H, le catalyseur a été récupéré par filtration en fin de réaction, lavé avec de l'éthanol et de l'acétone, séché puis a été réutilisé tel quel. Les auteurs ont observé lors du quatrième cycle catalytique, une légère perte d'activité.⁴⁷

Récemment, notre laboratoire a montré que l'addition nucléophile du glycérol sur d'autres oléfines tels que le norbornylène et le dicyclopentadiène peut également avoir lieu de manière très sélective en présence de silices fonctionnalisées par des groupes sulfonique (Figure 15). Dans des conditions optimisées, ces silices sulfoniques ont permis de convertir avec succès le norbornylène et le dicyclopentadiène en monoéthers de glycérol avec des rendements respectifs de 89% et 64%.⁴⁹

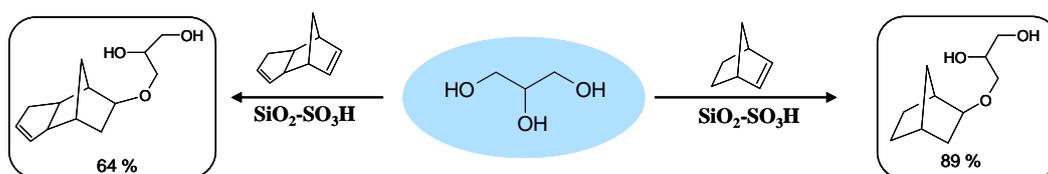


Figure 15 : Addition nucléophile du glycérol sur des oléfines

5.2 Éthérification du glycérol par des alcools

Les ETBGs peuvent être également obtenus par une réaction d'éthérification du glycérol avec l'alcool *tert*-butylique (ATB). F. Frusteri *et al.* ont étudié l'utilisation de l'ATB à la fois comme réactif et comme solvant ce qui a permis de limiter des problèmes de transfert de matière lié à la forte viscosité du glycérol.⁵⁰ Plusieurs catalyseurs supportés sur silice ont été employés tels que :

- l'acide tungstophosphorique supporté sur silice (AWP/SiO₂) (15% massique en HPW, capacité d'échange d'H⁺ = 0,74 mmol/g, diamètre de pores 12,4 nm),
- un mélange d'AWP et de césium supporté sur silice (Cs-AWP/SiO₂) (0,5% massique en Cs, capacité d'échange d'H⁺ = 0,81 mmol/g, diamètre de pores 15,5 nm),
- une résine Nafion[®] (Résine échangeuse d'ion entièrement fluorée, cette résine est fortement acide grâce à la présence de groupes sulfonique, stables chimiquement et thermiquement,⁵¹ capacité d'échange d'H⁺ = 0,31 mmol/g, diamètre de pores 3,5 nm).

A 70 °C, 1 bar, un rapport molaire ATB/glycérol égale à 4, et en présence de 1,2% massique de catalyseur par rapport au glycérol, 54% de conversion en glycérol a été observée avec le catalyseur Cs-AWP/SiO₂. En présence des autres catalyseurs, les conversions sont plus faibles et comprises entre 8% et 15%. La différence d'activité entre ces catalyseurs est principalement liée à (i) la capacité d'échange des protons et à (ii) l'accessibilité des sites actifs.

S. Pariente *et al.* ont rapporté l'éthérification du glycérol avec l'éthanol (Figure 17) en présence de silice sulfonique préparée par une méthode de greffage présentée dans la Figure 16. Le catalyseur possède 0,15 mmolH⁺/g, une surface spécifique de 280 m².g⁻¹, et un diamètre de pore 14 nm.

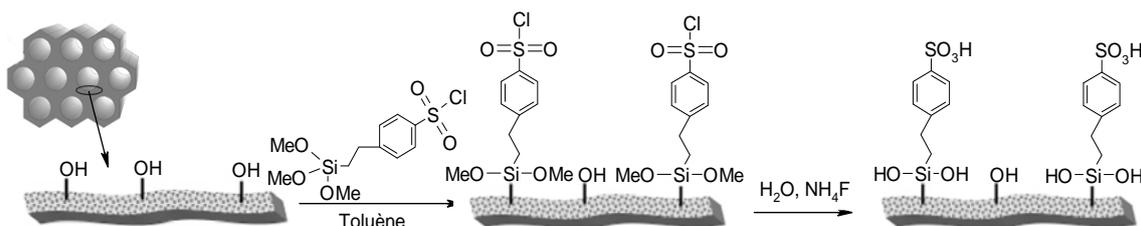


Figure 16 : Fonctionnalisation d'une silice poreuse par des groupes sulfoniques

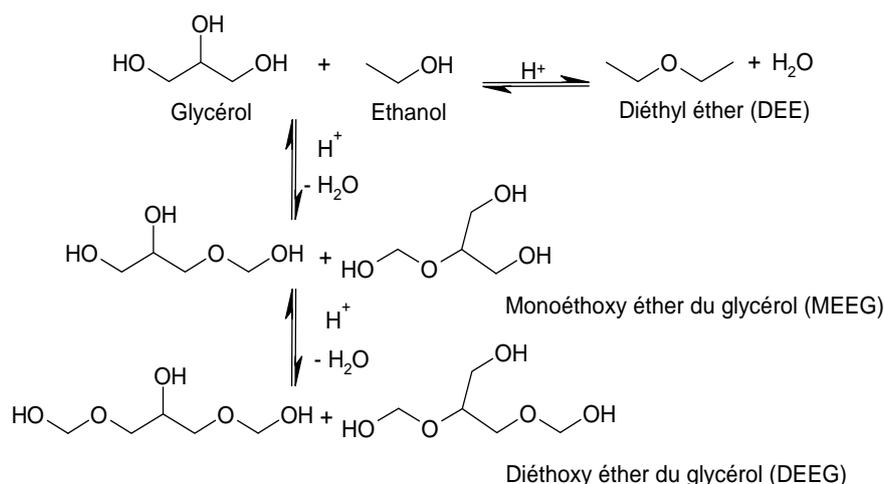


Figure 17 : Ethérification du glycérol avec l'éthanol

Des tests catalytiques ont été réalisés à 160°C et à 200 °C, avec un rapport molaire éthanol/glycérol de 9 et en présence de 3,5% massique de catalyseur par rapport au glycérol. A 160 °C, le catalyseur (SiO₂-SO₃H) a conduit principalement à la formation de diéthyl éther (DEE). Ce résultat s'explique par le fait que la réaction de dimérisation de l'éthanol est thermodynamiquement plus favorable que la réaction d'éthérification avec le glycérol. A 200 °C, une conversion élevée en glycérol (68%) a été obtenue avec une sélectivité en monoéthoxy éther du glycérol (MEEG) de 75% et en diéthoxyéther de glycérol (DEEG) de 25%.⁵²

5.2.1 Généralisation du procédé

Notre équipe a récemment étudié l'éthérification du glycérol avec le 1-phényl-1-propanol. La réaction a été effectuée en présence de 1,7% molaire d'H⁺ greffés sur silice, à 80 °C et avec un rapport molaire glycérol/alcool benzylique de 4,2.⁴⁹

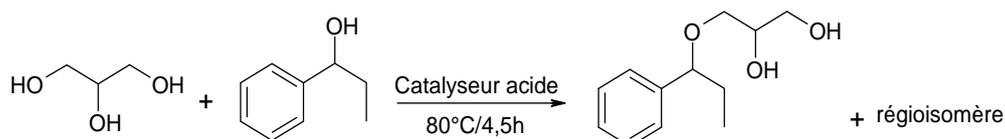


Figure 18 : Ethérification catalytique du glycérol avec le 1-phényl-1-propanol

Le catalyseur organosilicique SiO₂-SO₃H s'est avéré beaucoup plus actif que les catalyseurs homogènes et hétérogènes classiques tels que l'acide méthanesulfonique ou

paratoluène sulfonique, une résine échangeuse d'ions de type Amberlyst 16, un charbon sulfoné ou bien encore une zéolithe de type HFAU (Tableau 6).

Tableau 6 : Divers catalyseurs acides solides utilisés dans la réaction d'éthérisation du glycérol

Catalyseur	Rdt. monoéthers de glycérol(%)	Catalyseur	Rdt. monoéthers de glycérol(%)
SiO ₂ -SO ₃ H	96	Charbon-SO ₃ H	12
CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃ H	64	Amberlyst 16	12
CH ₃ -SO ₃ H	60	Zéolithe HFAU	18

Cette forte activité des dérivés organosiliciques est probablement liée à leur grande affinité pour le glycérol. Une fois que le carbocation du 1-phényl-1-propanol est formé à la surface du catalyseur SiO₂-SO₃H, ce dernier réagit très rapidement avec le glycérol et des vitesses de réaction très élevées ont été obtenues.

L'utilisation du catalyseur SiO₂-SO₃H a ensuite été généralisée à d'autres alcools de manière à montrer l'importance de ce procédé catalytique. De nombreux alcools benzyliques ont été couplés avec succès au glycérol et des rendements compris entre 76 et 96% ont été obtenus (Tableau 7, entrées 1-5). Ce procédé tolère également la présence d'alcools fonctionnels tels que des alcools propargyliques ou allyliques. En effet, les monoéthers alkyl de glycérol résultants ont été synthétisés avec des rendements de 70 à 83% et aucune destruction des insaturations n'a été observée (Tableau 7, entrées 6-8). L'éthérisation du glycérol avec des alcools gras est une réaction industrielle importante car elle conduit à la formation de dérivés amphiphiles extrêmement stables. Pour cette raison, notre équipe a également étudié l'éthérisation catalytique du glycérol avec le dodécanol. Malheureusement, aucune réaction n'a été observée dans ce cas (Tableau 7, entrée 9). Cependant, lorsqu'un alcool allylique gras ou l'exo-norborneol sont utilisés, les éthers de glycérol correspondants ont été obtenus avec 61% et 83 % de rendement offrant ainsi un nouvel accès à des tensioactifs beaucoup plus robustes que les monoglycérides (Tableau 7, entrées 10, 11). La plus forte acidité des alcools benzyliques et allyliques est liée à la stabilisation du carbocation formé (Figure 19).

Tableau 7 : Ethérisation catalytique du glycérol avec divers alcools

Entrée	Alcools	Temps (h)	Rdt (%)
1		2,5	85
2		2,0	94
3		8,0	89
4		2,0	96
5		19	76
6		48	83
7		7	70
8		4	82
9		48	0
10		5	83
11		39	61

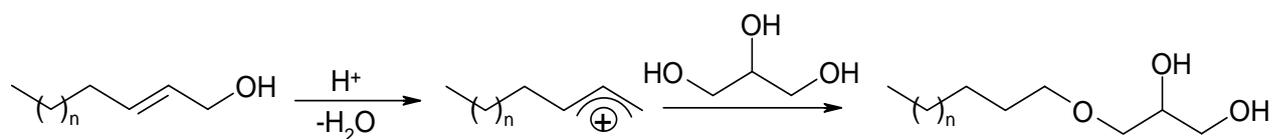


Figure 19 : Etat de transition de l'alcool allylique

Par la suite, R. Luque *et al.* ont comparé l'activité catalytique de plusieurs types de catalyseurs tels que le Starbon[®] acide (cellulose partiellement calcinée puis sulfonée), une silice poreuse de type HMS fonctionnalisée par des groupes acide sulfoniques (HMS-SO₃H), une zéolithe beta-25 et de l'APTS. Des tests catalytiques ont été effectués en utilisant des conditions réactionnelles déjà optimisées, à 110-120 °C, rapport molaire alcool benzylique/glycérol=3, microonde (300 W) (Figure 20).

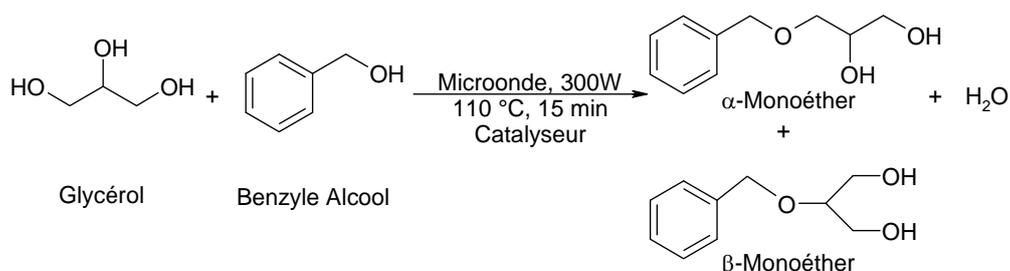


Figure 20 : Ethérification du glycérol avec l'alcool benzylique

Une conversion totale en glycérol a été obtenue, dans le cas des catalyseurs SiO₂-SO₃H et Starbon[®]-SO₃H. Par contre, dans le cas de la zéolithe beta-25 et de l'APTS, des conversions respectives de 29% et 72% ont été obtenue. Dans tous les cas, 100% de sélectivité en monoéthers a été obtenue.⁵³

5.3 Ethérification du glycérol en polyglycérol

La conversion sélective du glycérol en polyglycérol (PG) et en esters de polyglycérol (EPG) est une réaction importante conduisant à divers agents tensioactifs biodégradables très largement utilisés en industrie. Par exemple, les méthacrylates de polyglycérol sont utilisés pour le traitement du bois afin d'améliorer sa stabilité¹⁶.

5.3.1 Catalyseur

Les polyglycérols peuvent être obtenus par oligomérisation du glycérol. Généralement, la réaction est effectuée en présence de catalyseurs homogènes ou hétérogènes acides ou basiques.

La réaction de polymérisation du glycérol en milieu basique est réalisée par un mécanisme de type S_N2, la base permettant d'augmenter la nucléophilie de l'atome d'oxygène du glycérol (Figure 21).

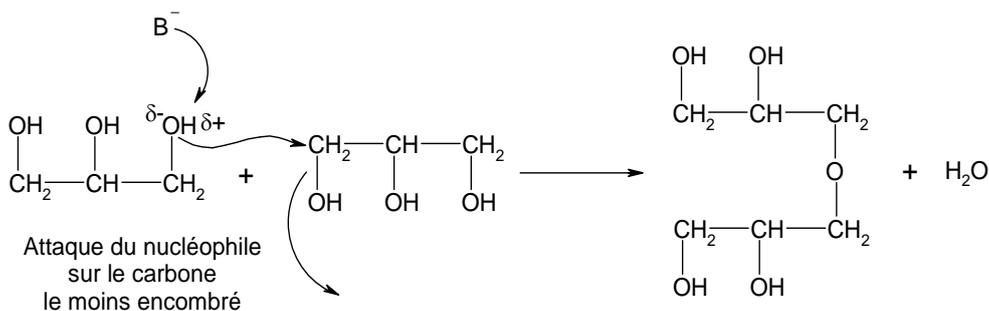


Figure 21 : Polymérisation du glycérol en milieu basique par le mécanisme S_N2

Par contre, en catalyse acide, la polymérisation du glycérol est réalisée par un mécanisme de type S_N1 (Figure 22).

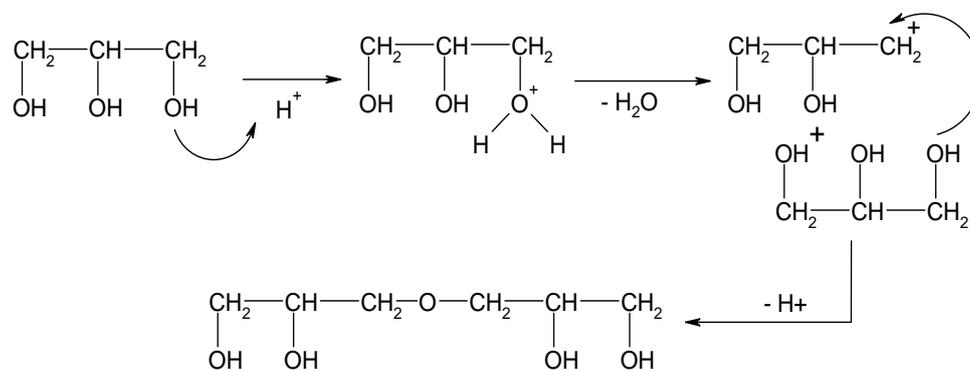


Figure 22 : Polymérisation du glycérol en milieu acide par le mécanisme S_N1

La polymérisation du glycérol est généralement réalisée en milieu basique à des températures comprises entre 200 et 270 °C (Figure 23). Notons que quel que soit le type de catalyse envisagée, à 200 °C, l'acroléine peut également être formée en tant que sous produit.⁵⁴

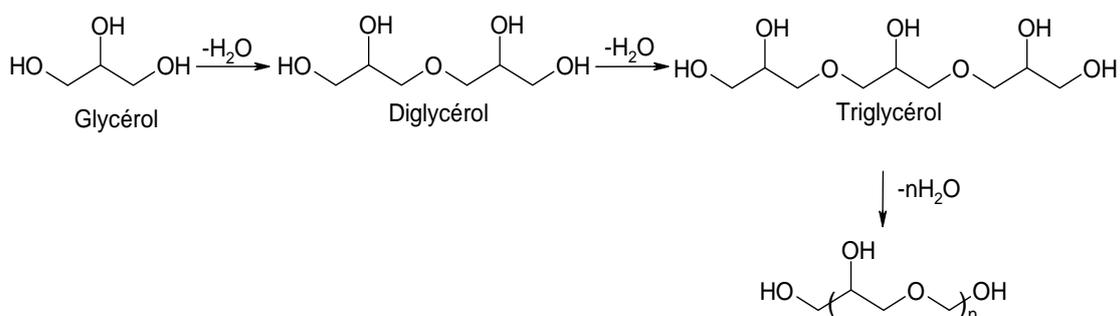


Figure 23 : Ethérification du glycérol en polyglycérols linéaires

La réaction de la polymérisation du glycérol conduit généralement à la formation de di-, jusqu'à décaglycérol. De plus, différents régioisomères (linéaires, branché, cycliques) peuvent se former (Figure 24).

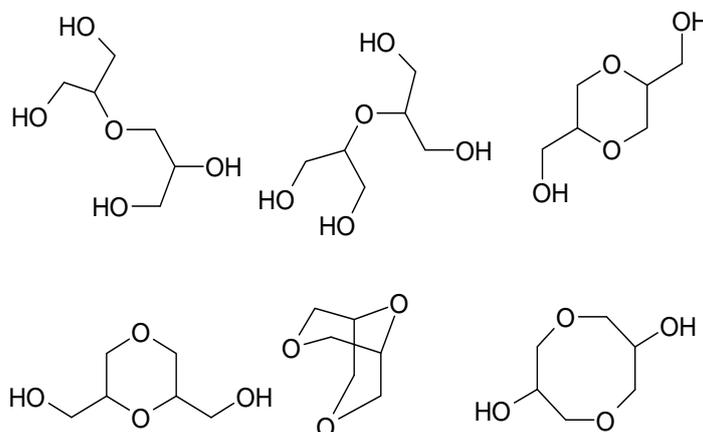


Figure 24 : Ethérification du glycérol en diglycérol cycliques et branchés

a) Polymérisation du glycérol en présence de catalyseur basique homogène

L'utilisation, par exemple, de Na_2CO_3 comme catalyseur homogène conduit à une conversion élevée en glycérol (94%). Cependant la sélectivité de la réaction est faible (27% diglycérol, 31% triglycérol, 21% tetraglycérol).⁵⁵

De plus, la purification des différents oligoglycérols est complexe et nécessite de plusieurs étapes de filtration et de neutralisation. Dans le but d'augmenter la sélectivité de la réaction, des catalyseurs hétérogènes ont été étudiés.^{56,57}

b) Réaction en présence de catalyseur basique hétérogène

- Solides microporeux

Dans le cas des solides microporeux, Clacens *et al.*⁵⁴⁻⁵⁸ ont observé une conversion totale du glycérol en présence de 20% massique de zéolithe β ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$), à 200 °C, après deux heures de réaction. Cependant, des réactions secondaires, liées à la présence de sites acides, ont lieu (déshydratation du glycérol). Par conséquent, à conversion totale, seulement 54% de rendement en di- et triglycérol ont été obtenus.⁵⁹ J.M. Clacens *et al.* ont ensuite modifié des zéolithes 13X par échange ou par imprégnation avec du césium nommées respectivement Cs-Xe et Cs-Xi. Les catalyseurs de type Cs-Xe et Cs-Xi sont moins actifs

(conversion environ 51% et 36% respectivement après 8 heures de réaction) par comparaison avec le carbonate de sodium (94%). Cette baisse d'activité est liée entre autre à la difficile accessibilité des sites catalytiques⁵⁷. Par contre, la sélectivité de la réaction en présence des zéolithes modifiées Cs-Xe et Cs-Xi est beaucoup plus élevée (83% et 88% di-, 17% et 12% tri respectivement) que la sélectivité en présence du catalyseur homogène de type Na₂CO₃ (27% di-, 31% tri, 21% tetraglycérol).

- Solides mésoporeux

De manière à favoriser l'accessibilité des sites catalytiques, J.M. Clacens *et al.* ont étudié l'activité catalytique de matériaux mésoporeux possédant des tailles de pores supérieures à celle des zéolithes (compris entre 2 et 10 nm)⁶⁰.

Tout d'abord, des silices mésoporeuses de type MCM-41 ont été rendues basiques par l'incorporation dans la structure de ces matériaux de différents éléments de type Li, Mg, Cs et Mn, Co, La. Dans le cas de l'utilisation de L/MCM-41 (L=Li, Cs, Co), de faibles conversions (comprises entre 15-25%) ont été obtenues après 24 heures de réaction. Ces faibles conversions sont liées aux faibles teneurs massiques des éléments (Li, Cs, Co) incorporés dans la structure des MCM-41. En outre, les catalyseurs de type M/MCM-41 (M=Mg, Mn, La), sont plus actifs puisque la conversion du glycérol est de 90% en présence de La et Mn, et de 65 % en présence de Mg après 24 heures de réaction. Ce résultat est, bien entendu, lié à une teneur massique en élément M (M= Mg ou Mn) plus élevée dans ce cas (les réactions étaient réalisées en présence de 5% massique des catalyseurs, rapport molaire Si/M=20). En revanche, la sélectivité en di- et triglycérol est faible (65% di-, 25% triglycérol). Dans ce cas, la faible sélectivité est attribuée aux propriétés déshydratantes des éléments incorporés, qui conduisent également à la formation parasite d'acroléine.

De manière à augmenter la sélectivité et la stabilité des catalyseurs, Clacens *et al.* ont incorporé des éléments de type Li, Na, Cs, Mg et La dans des matériaux aluminosiliciques mésoporeux. Ces catalyseurs sont moins actifs (conversion en glycérol environ 80% après 24 heures de réaction) que le catalyseur homogène de référence (Na₂CO₃), mais plus sélectifs en diglycérol et triglycérol (80-90%). Comme précédemment, les solides imprégnés avec du lanthane ou du magnésium sont les plus actifs mais forment des quantités importantes d'acroléine. Les solides imprégnés avec du césium présentent les plus grandes sélectivités en

diglycérol (>90%), malgré leur plus faible activité. Une caractérisation de ces catalyseurs après réaction a malheureusement mis en évidence leur instabilité.

6 Les monoglycérides

Les monoglycérides (MGs) et les esters de polyglycérol (EPGs) sont constitués d'une tête hydrophile et une queue hydrophobe, ce qui leur confère des propriétés tensioactives. Les MGs et leurs dérivés ont de larges applications et sont utilisés comme émulsifiants et tensioactifs biodégradables dans les domaines de l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

Les MGs peuvent être synthétisés selon trois voies de synthèse (Figure 25).⁶¹

- 1- Une réaction d'estérification directe du glycérol avec des acides gras.
- 2- Une réaction de glycérolyse des huiles végétales (triglycérides)
- 3- Une réaction de transestérification des esters méthyliques d'acides gras avec le glycérol.

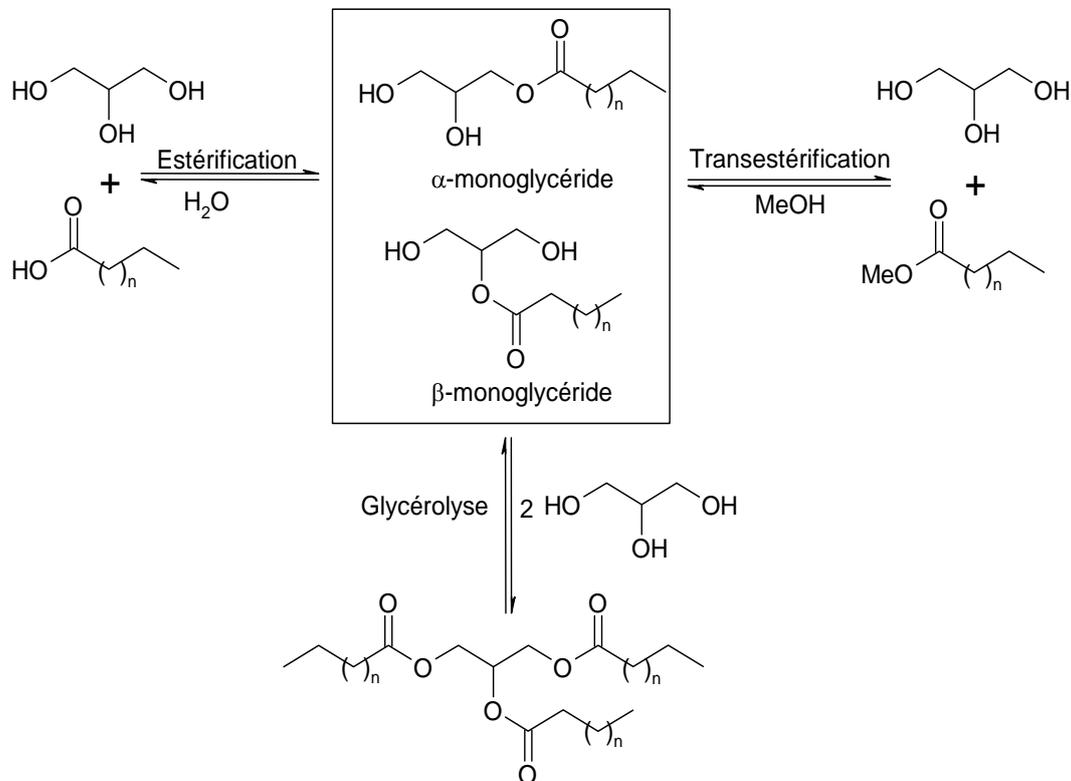


Figure 25 : Différentes routes pour la synthèse des monoglycérides

Dans les trois cas, les processus industriels utilisent généralement des catalyseurs homogènes acides ou basiques.

7 Réaction d'estérification

L'estérification est généralement effectuée en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, phosphorique, ou des acide sulfoniques.

En présence d'un catalyseur homogène, le milieu réactionnel doit être neutralisé en fin de réaction. Ces procédés génèrent beaucoup de déchets, notamment des sels. Ainsi, des techniques de purification complexes et coûteuses sont nécessaires pour isoler les monoglycérides avec des puretés supérieures à 80%.⁶¹ De manière à faciliter la séparation des MGs du catalyseur, divers catalyseurs hétérogènes ont été synthétisés spécifiquement pour cette réaction.^{62,63}

7.1 Estérification du glycérol par l'acide acétique (Acétylation)

Le glycérol peut être estérifié par l'acide acétique pour produire du monoacétate de glycérol (monoacétine) qui est utilisé comme solvant ou additif alimentaire.⁶⁴ Le diacétate de glycérol (diacétine) est quant à lui utilisé comme matière première pour la production de polyesters biodégradables.⁶⁵ Le triacétate de glycérol (triacétine) est également utilisé comme un additif antidétonant pour l'essence.⁶⁶

Le Figure 26 représente la réaction d'estérification du glycérol avec l'acide acétique. Il est important de souligner que le monoacétine et le diacétine peuvent co-exister sous la forme de deux régioisomères en fonction de la position du groupement acétyl dans la molécule de glycérol.

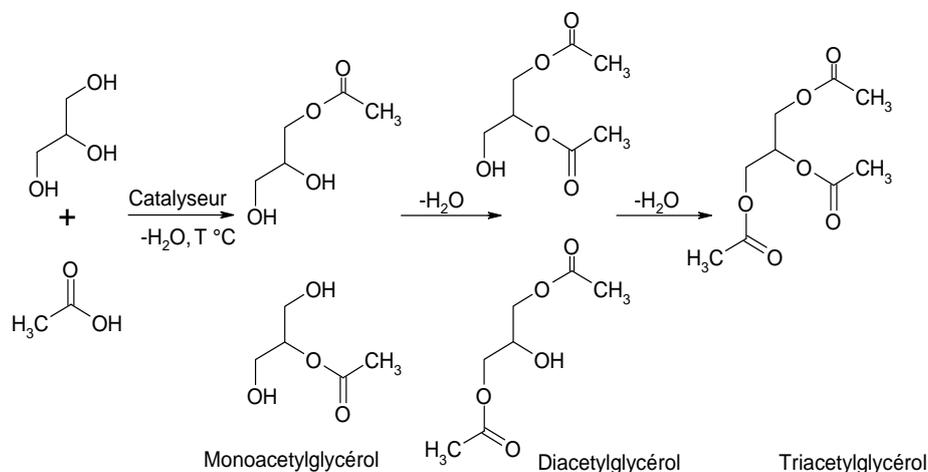


Figure 26 : Réaction d'estérification du glycérol par l'acide acétique

X. Liao *et al.* ont réalisé la réaction sans catalyseur. Après 4 heures d'agitation d'un mélange glycérol/acide acétique (rapport molaire de 6) et à 105 °C. Une conversion en glycérol de 65% a été obtenue avec une sélectivité en triacétine de 3%.⁶⁷

7.1.1 Acétylation du glycérol en présence d'acide de Brønsted supportés sur silice

Melero J.A. *et al.* ont étudié la réaction d'estérification du glycérol par l'acide acétique en présence de silices mésoporeuses de type SBA-15-SO₃H. Le but de cette étude était ici de polyesterifier le glycérol avec l'acide acétique. En effet, dans ces travaux l'application ciblée était l'utilisation de la triacétine dans les carburants. Un test catalytique a été effectué à 150 °C, en présence de 4% massique de catalyseur SBA-15-SO₃H, et un rapport molaire acide acétique/glycérol de 9. Dans ces conditions, le diacétine et triacétine ont été obtenus avec une sélectivité de 93% pour une conversion en glycérol de 69%.

7.1.2 Acétylation du glycérol en présence hétéropolyacide supporté sur silice

Dans le but de transformer le glycérol en mono-, di- et triacétine, P. Ferreira *et al.* ont étudié l'estérification du glycérol avec l'acide acétique en présence d'acide dodecatungstophosphorique (H₃PW₁₂O₄₀) immobilisée sur silice (PW/SiO₂). Des tests catalytiques ont été réalisés en présence de 0,2 g (10% massique par rapport au glycérol) de PW/SiO₂, à 120 °C, et avec un rapport molaire acide acétique/glycérol de 16. Après 7 h de réaction, la conversion du glycérol est de 87%, avec une sélectivité de 36% en monoacétine, 59% en diacétine, et 4% en triacétine.⁶⁵

7.2 Estérification du glycérol par des acide gras

En 1998, W.M. Van Rhijn *et al.* ont étudié pour la première fois l'activité de silices mésoporeuses (MCM-41 ou HMS) fonctionnalisées par des sites sulfoniques dans l'estérification sélective du glycérol par des acides gras.^{63,68}

Différents matériaux siliciques ont été préparés selon différentes méthodes :⁶⁹

- 1- Par greffage direct de groupes sulfoniques sur des silices pré-synthétisées de type KG-60 ou MCM-41 (**KG-60-SO₃H_g**) et (**MCM-SO₃H_g**).
- 2- par une méthode de co-condensation (**HMS-SO₃H**).
- 3- par dépôt de groupes sulfoniques sur la surface d'une MCM-41 pré-synthétisées (**MCM-SO₃H_s**).

L'activité catalytique de ces quatre catalyseurs a été comparée à celles d'autres catalyseurs solides tels que la zéolithe H-USY et une résine échangeuse d'ion de type Amberlyst-15. Les tests catalytiques ont été réalisés en utilisant un rapport molaire glycérol/acide laurique égale à 1, en présence de 5% massique de catalyseur et à 100 °C. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Estérification catalytique du glycérol en présence des catalyseurs homogènes et hétérogènes

Entrée	Catalyseur	<i>t</i> (h)	Conversion (%)	Rendement (%) monoglycéride
1	KG-60-SO ₃ H _g	10	> 90	51
2	HMS-SO ₃ H	10	80	52
3	MCM-SO ₃ H _g	24	70	47
4	MCM-SO ₃ H _s	24	75	53
5	H-USY	24	58	36
6	Amberlyst 15	12	70	44
7	APTS	4	75	44

Parmi les quatre catalyseurs préparés, KG-60-SO₃H_g est le plus actif, suivi du catalyseur HMS-SO₃H. Les activités des catalyseurs MCM-SO₃H_g et MCM-SO₃H_s sont plus faibles (Tableau 8, entrées 2, 3, 4). Ces résultats suggèrent que la diffusion de l'acide laurique dans les pores des catalyseurs siliciques préparés par la méthode de greffage (MCM-41-SO₃H) est plus difficile que dans le cas du catalyseur mésoporeux HMS-SO₃H préparé par la méthode de co-condensation. Ce phénomène a été attribué par les auteurs à un blocage significatif de l'entrée des pores du catalyseur lors de la méthode de greffage direct (Figure 27). En effet, dans le cas du processus de co-condensation (HMS-SO₃H), il est bien établi que les sites catalytiques sont répartis de manière plus homogène à l'intérieur des pores rendant

ainsi (1) plus accessibles les sites catalytiques et (2) plus aisée la diffusion des réactifs à l'intérieur de la charpente poreuse du catalyseur.

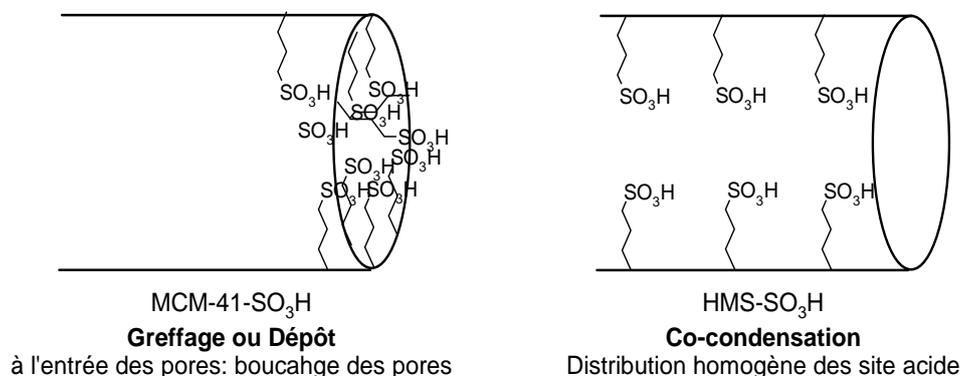


Figure 27 : Différence de dispersion des sites catalytiques entre les méthodes de greffage et de dépôt et la méthode de co-condensation

Dans tous les cas, les catalyseurs siliciques, qu'ils soient poreux ou non, sont plus sélectifs que le catalyseur homogène de référence (acide *para*-toluène sulfonique APTS). En effet, un rendement en monoglycéride de 51% a été obtenu pour une conversion en acide gras de 90% contre 44% de rendement à seulement 75% de conversion avec APTS (Tableau 8, les entrées 1-4 et 7). Les auteurs ont suggéré que cette activité supérieure des catalyseurs siliciques provenait de leur plus forte interaction avec la phase glycérol. Par conséquent, la concentration en glycérol sur la surface des catalyseurs siliciques est plus grande que dans le cas de l'APTS limitant ainsi la formation de di-et triglycérides.⁶¹

D'autres tests catalytiques ont été réalisés cette fois-ci en utilisant l'acide oléique avec un rapport molaire glycérol/acide oléique de 1 et en présence de 5% massique de KG-60-SO₃H_g. Une conversion de 68% a été obtenue après 23 heures de réaction, tandis que la sélectivité en monoglycéride est de 45%. Cette baisse d'activité du catalyseur par comparaison à ce qui était observé avec l'acide laurique a été attribuée à la diffusion plus difficile de l'acide oléique à l'intérieur des pores.⁶⁹

Dans le but d'améliorer à nouveau la dispersion des groupes -SO₃H dans les pores du catalyseur, I. Díaz *et al.* ont préparé un catalyseur silicique mésoporeux à partir d'un mélange de plusieurs tensioactifs possédant différentes longueurs de chaîne hydrocarbonées tels que la *n*-dodécylamine (C₁₂A) et le cetyltriméthylammonium bromide (C₁₆TAB). Cette méthode de synthèse conduit à une meilleure répartition des sites sulfoniques sur la surface de la silice accompagnée d'une distribution plus étroite de la taille des pores. Comme attendu, ces

catalyseurs se sont avérés beaucoup plus sélectifs conduisant à 75% de sélectivité en monoglycérides à 90% de conversion en acide laurique contre seulement 40% de sélectivité à 96% de conversion pour un catalyseur classique de type MCM-41-SO₃H présenté précédemment.^{70,71}

De manière à favoriser une meilleure diffusion des acides gras à l'intérieur des pores du catalyseur, la surface du catalyseur MCM-41-SO₃H (obtenue par la méthode de co-condensation) a été rendue hydrophobe par greffage de groupes méthyltriméthoxysilane conduisant au catalyseur Me-MCM-41-SO₃H.⁷² La présence de groupes méthyle sur la surface du catalyseur MCM-41-SO₃H conduit à une baisse de l'hydrophilie de surface. Cette baisse de l'hydrophilie de surface du catalyseur a été mise en évidence par analyse thermogravimétrique (ATG) en se basant notamment sur la quantité initiale d'eau adsorbée sur le catalyseur. Comme attendu, l'activité catalytique a été multipliée par un facteur de trois lorsque la surface catalytique a été rendue plus hydrophobe.^{73,74} Ces résultats confirment les observations du groupe de Jacobs⁶⁸ basées sur le fait que la diffusion des acides gras dans les pores d'une silice est principalement gouvernée par des interactions hydrophobes et non par l'encombrement stérique de la charpente mésoporeuse du catalyseur (Figure 28).

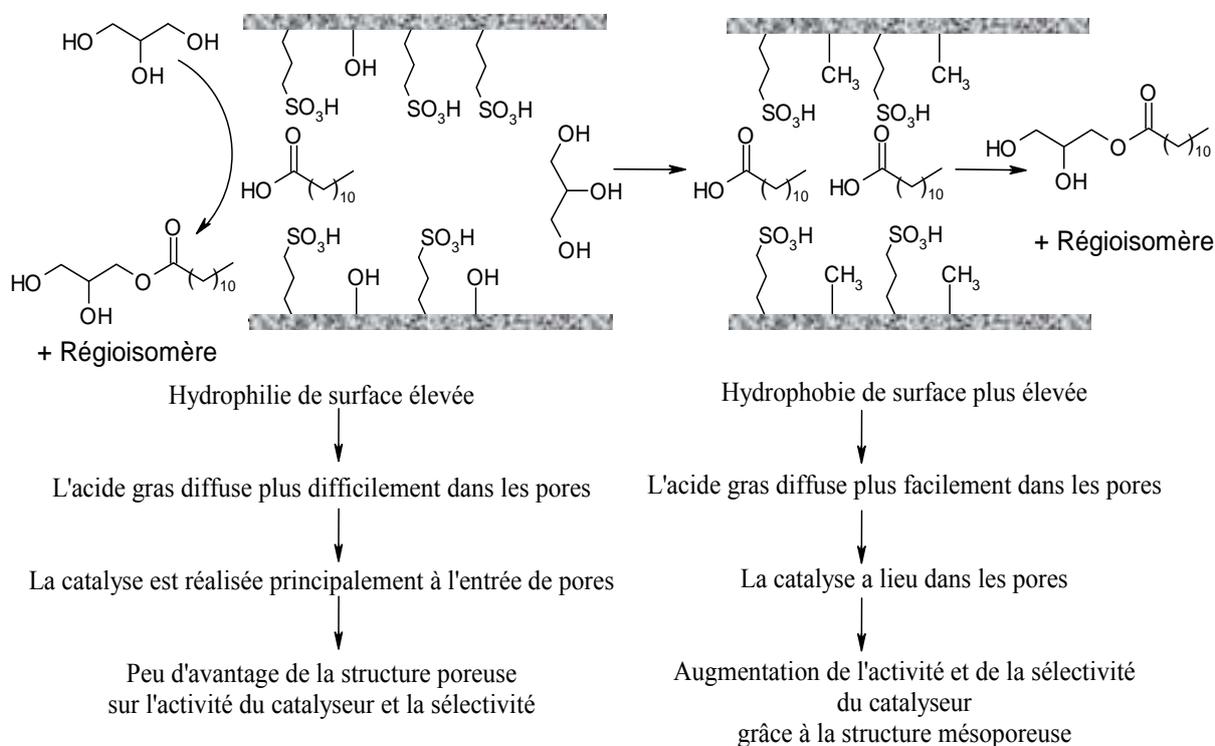


Figure 28 : Effet de l'hydrophobie de surface du catalyseur silicique sur l'activité du catalyseur et la sélectivité en monoglycérides

7.3 Transestérification des esters méthylique des acides gras avec glycérol

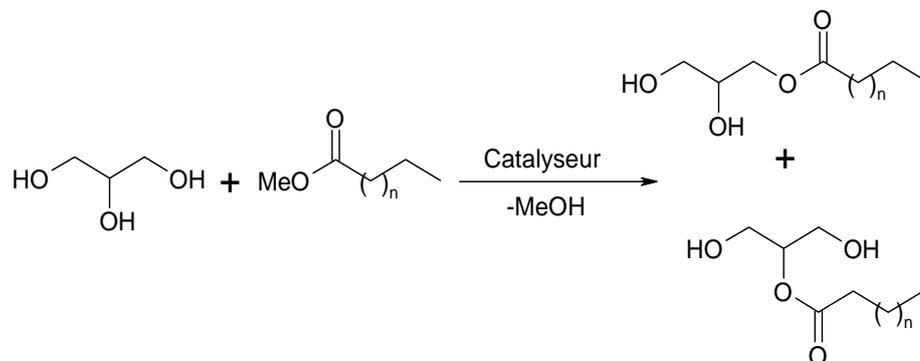


Figure 29 : Réaction de transestérification d'un ester d'acide gras avec le glycérol

La transestérification d'un ester méthylique avec le glycérol nécessite l'utilisation d'un catalyseur (Tableau 9, entrée 1).^{75,76}

Dans la littérature, de nombreux catalyseurs hétérogènes ont été testés dans la réaction de transestérification du glycérol avec des esters méthyliques. Banquart *et al.*⁷⁵ ont étudié l'activité catalytique de divers oxydes métalliques tels que ZnO, MgO, La₂O₃, CeO₂ dans la réaction de transestérification du stéarate de méthyle avec le glycérol à 220 °C, en présence de 2,7 % massique de catalyseur et avec un rapport molaire glycérol/stéarate de méthyle de 1.

Tableau 9 : Activité catalytique et sélectivité de divers oxydes dans la réaction de transestérification

Entrée	Catalyseur	Basicité (μmol/g)	Conversion %	Sélectivité			Sélectivité en mono à 80% de conversion
				Mono (%)	Di (%)	Tri (%)	
1	sans	-	2,5	100	0	0	-
2	Na ₂ CO ₃	-	80	40	50	10	40
3	CeO ₂	345	82	42	52	6	42
4	La ₂ O ₃	80,6	97	28	61	11	40
5	MgO	202	86	42	52	6	37
6	ZnO	21	18	80	20	0	

Parmi les différents oxydes étudiés, l'oxyde de lanthane est le catalyseur le plus actif. Le Tableau 9 montre que l'oxyde de lanthane (entrée 4) conduit à 97% de conversion en stéarate de méthyle et à 28% de sélectivité en monoglycérides. Cependant, quel que soit le catalyseur utilisé, aucune différence de sélectivité en monoglycéride n'est observée puisqu'à 80% de conversion, les catalyseurs La_2O_3 , MgO et CeO_2 (Tableau 9, entrées 3-5) conduisent respectivement à 40%, 37% et 42% de sélectivité. Notons que dans le cas de La_2O_3 , une production importante d'acroléine liée à la présence de sites acides est également observée. D'autre part, au contact de l'air, La_2O_3 réagit rapidement avec le CO_2 , conduisant à la formation inévitable de carbonate de lanthane qui se solubilise progressivement dans le milieu réactionnel. Par conséquent, même s'ils sont moins actifs, les catalyseurs de type MgO semblent plus appropriés en raison de leur stabilité plus élevée.

Dans le but d'augmenter la sélectivité en monoglycérides tout en gardant une activité catalytique élevée, Barrault *et al.* ont dispersé du MgO sur des silices mésoporeuses.⁷⁷ Parmi les supports poreux, l'Al-MCM-41 (support aluminosilicique mésoporeux) a été choisi grâce à sa forte stabilité à température élevée. La réaction de transestérification des esters méthyliques avec le glycérol a été réalisée à 220°C et en présence de catalyseur MgO -AlMCM-41. Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau 10:

Tableau 10 : Transestérification des esters méthyliques avec le glycérol

Esters méthylique	sans pré-imprégnation		avec pré-imprégnation	
	Temps (h)	Sélectivité à 80% de conversion (%)	Temps (h)	Sélectivité à 80% de conversion (%)
Laurate de méthyle	20	13	4	45
Myristate de méthyle	33	8	13	55
Stéarate de méthyle	40	1	26	15

Les résultats obtenus à partir d'un rapport glycérol/ ester = 1, montrent que le support solide mésoporeux a ici un effet inhibiteur sur la sélectivité de la réaction. En effet, à 80% de conversion, quel que soit l'ester utilisé, la sélectivité en monoglycéride est très faible (inférieure à 13%), nettement inférieure à celle obtenue avec Na_2CO_3 (40%) ou avec MgO (37%) (Tableau 9). Considérant, comme dans les cas précédents, que l'activité de MgO -

AlMCM-41 est fortement dépendante de la vitesse de diffusion des esters méthyliques à l'intérieur des pores du catalyseur, les auteurs ont émis l'hypothèse que le processus catalytique devait intervenir sur la surface externe du catalyseur. Des calculs basés sur le volume poreux du catalyseur MgO-AlMCM-41 ont montré qu'environ 20% de glycérol sont piégés dans les pores. Par conséquent, sur la surface externe du catalyseur, l'ester méthylique est en excès par rapport au glycérol, conduisant ainsi à une polyestérification du glycérol.

De manière à surmonter ce problème, une imprégnation préalable de l'ester méthylique sur le catalyseur a été réalisée dans le but de favoriser sa diffusion à l'intérieur de la structure poreuse. A 80% de conversion, cette pré-imprégnation a permis d'augmenter la sélectivité en monoglycéride d'acide laurique et monoglycéride d'acide myristique de 13 et 8% à 45 et 55% (supérieure à celle obtenue avec un catalyseur homogène). Soulignons toutefois que dans le cas de l'octadécanoate de méthyle, la pré-imprégnation du catalyseur par l'ester méthylique a peu d'influence sur la sélectivité de la réaction en raison de la forte hydrophobicité de cet ester.

Les auteurs ont par la suite modifié la taille des pores du catalyseur de manière à influencer sur la sélectivité de la réaction. Différents supports solides avec différents diamètres de pore 3,4 ; 3,6 et 4,1 nm ont été préparés de manière à tenter de limiter, par effet stérique, la polyestérification du glycérol. Ces différents catalyseurs ont été étudiés en transestérification du laurate de méthyle avec le glycérol (rapport glycérol/ester : 2 et à 220°C, pré-imprégnation préalable de l'ester méthylique). En présence d'un catalyseur possédant des tailles de pores de 3,4 nm de diamètre, une sélectivité de 76% à conversion totale en laurate de méthyle a été obtenue après 5 heures de réaction.⁷⁷

Sur la base de ces résultats, et dans le but de montrer l'effet de hydrophilie de surface des catalyseurs hétérogènes sur l'activité du catalyseur et la sélectivité en monoesters, Jérôme *et al.* ont étudié le greffage de guanidine (7-méthyle-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène) (Me-TBD) (Figure 30) sur des silices hydrophiles et des supports hydrophobes, ici le polystyrène⁷⁸.

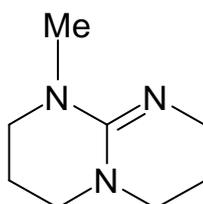


Figure 30 : (7-méthyle-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène) (Me-TBD)

Le premier catalyseur solide résultant du greffage d'entités **TBD** sur un squelette polystyrénique est disponible sur le marché et connu sous le nom de **PS-TBD**. Ce catalyseur est un polystyrène « crosslinked » avec 2% de divinylbenzène et fonctionnalisé par 2,6 mmol de sites basiques **TBD** par gramme de solide (Figure 31).⁷⁹

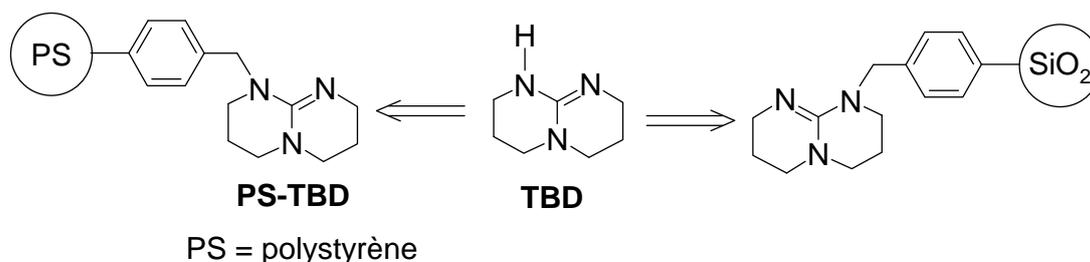


Figure 31 : Greffage de TBD sur silice et polystyrène

Les catalyseurs hybrides organiques-siliciques ont été quant à eux synthétisés et obtenus par greffage d'entités **TBD** sur deux types de silice pré-fonctionnalisée (Figure 32).⁸⁰ La première d'entre elle, **KG-Cl**, a été obtenue par greffage direct de triméthoxy[4-(chlorométhyl)phényl]silane sur les silanols de surface d'une silice commerciale (KG-60). La deuxième, **HMS-Cl**, a quant à elle, été obtenue par une réaction de copolymérisation entre le tétraéthoxysilane et le triméthoxy[4-(chlorométhyl)phényl]silane.

Ensuite, les entités catalytiques **TBD** ont été greffées sur les silices **KG-Cl** et **HMS-Cl** par attaque nucléophile sur la position benzylque conduisant respectivement aux deux silices **KG-TBD** et **HMS-TBD** (Figure 32).

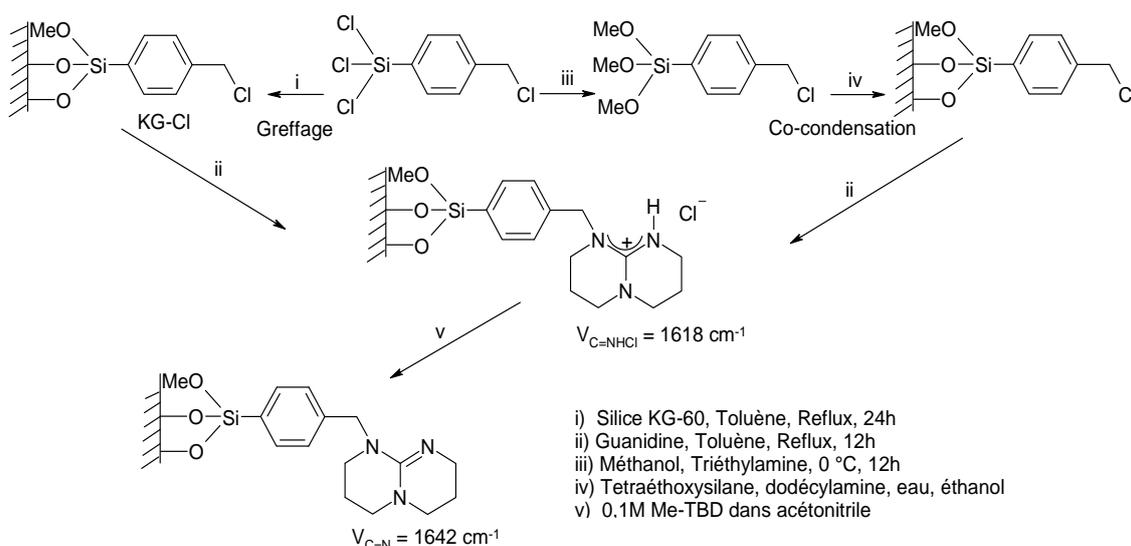


Figure 32 : Synthèse des catalyseurs hybrides **KG-TBD** et **HMS-TBD**

L'activité de ces catalyseurs solides a été évaluée dans la réaction de transestérification de divers esters méthyliques gras **2a-d** par le glycérol (Figure 33). Cette réaction a été réalisée à 110°C dans le DMSO en présence de 10 % molaire de site **TBD** greffée. De manière à montrer l'influence directe du catalyseur solide sur le déroulement de la réaction, tous les essais ont été réalisés au départ d'un mélange équimolaire de glycérol et d'un ester méthylique.

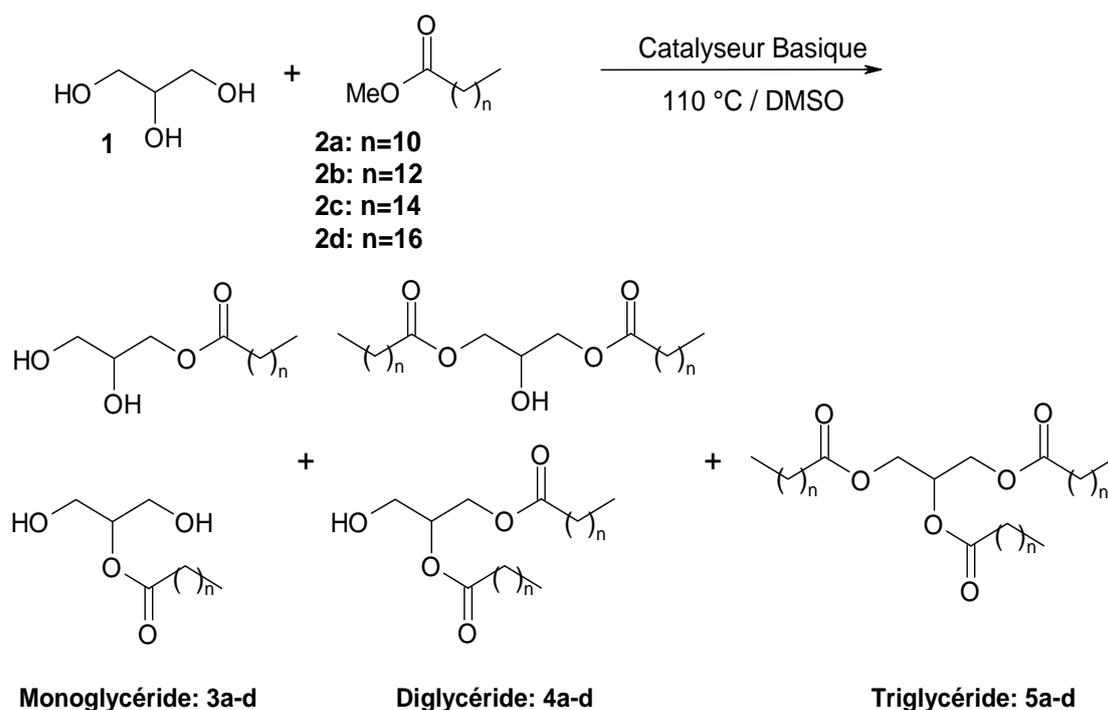


Figure 33 : Estérification catalytique du glycérol

Les auteurs ont montré que les matériaux siliques **KG-TBD** et **HMS-TBD** catalysaient la réaction de transestérification sept fois plus vite que le catalyseur à squelette polystyrénique **PS-TBD** (Figure 34). Cette différence d'activité catalytique entre **PS-TBD**, **KG-TBD** et **HMS-TBD** a été attribuée à des différences d'hydrophilie existantes entre les supports siliciques et polystyréniques. Les supports siliciques sont très hydrophiles en raison de la présence d'un réseau polymérique de liaisons siloxanes Si-O-Si ainsi que de la présence de groupes silanol (Si-OH). A l'inverse, le catalyseur **PS-TBD** présente un squelette polystyrénique à caractère très hydrophobe. Par conséquent, en raison de la forte hydrophilie du glycérol, l'adsorption de ce dernier est plus importante sur les matériaux siliciques que sur le dérivé polystyrénique conduisant à une déprotonation plus rapide du glycérol et par conséquent à une vitesse de réaction plus élevée.

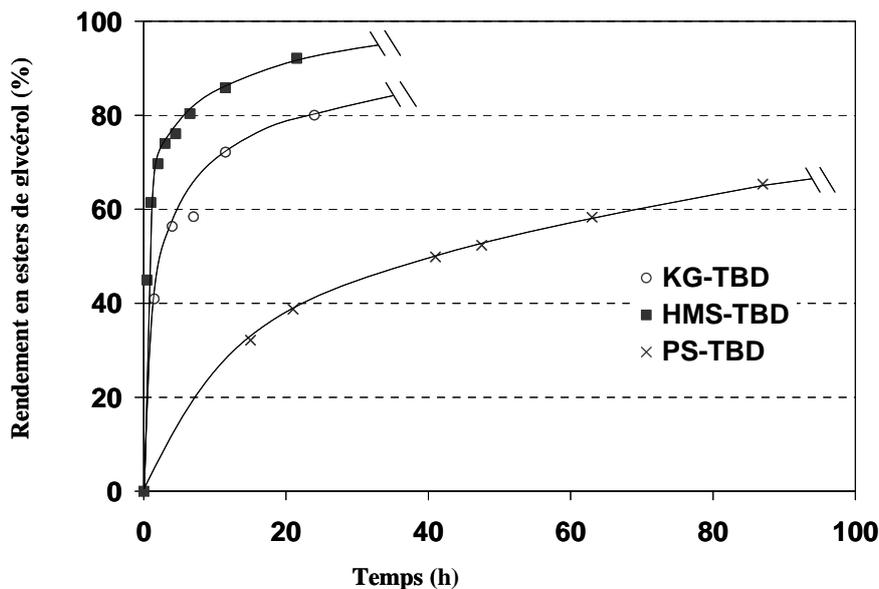


Figure 34 : Comparaison des activités catalytiques de PS-TBD, KG-TBD et HMS-TBD

Curieusement, il a été remarqué que le catalyseur **KG-TBD** présentait une activité intermédiaire ($\text{TOF} = 15 \text{ h}^{-1}$) entre celle de **PS-TBD** ($\text{TOF} = 2,1 \text{ h}^{-1}$) et de **HMS-TBD** ($\text{TOF} = 25 \text{ h}^{-1}$) (Figure 34). Cette différence d'activité entre les catalyseurs **KG-TBD** et **HMS-TBD** a également été attribuée à la plus grande hydrophilie de **HMS-TBD**. En effet, il est admis dans la littérature que le greffage direct de composés organiques sur la surface d'une silice (cas de **KG-TBD**) se traduit par une baisse importante de son hydrophilie en raison de la passivation quasi-totale des silanols de surface⁸¹. En revanche, lorsque la silice modifiée est préparée par un procédé de co-polymérisation, comme dans le cas de **HMS-TBD**, la silice résultante possède une hydrophilie proche de celle des dérivés siliciques purs en raison de la plus grande densité de silanols libres présents à la surface du matériau. Afin de valider cette hypothèse, les silanols libres présents à la surface du catalyseur **HMS-TBD** ont été protégés avec de l'hexaméthylsilazane (HMDS). Cette modification chimique des silanols de surface entraîne une baisse de l'activité du catalyseur de 25 à 16 h^{-1} montrant ainsi la très nette influence de l'hydrophilie de surface du catalyseur sur la vitesse de la réaction.

Une analyse des bruts réactionnels obtenus après réaction avec les catalyseurs **PS-TBD** et **HMS-TBD** montre clairement que le caractère hydrophile du catalyseur influe également fortement sur la sélectivité du procédé en monoglycéride (Figure 35). En effet, alors que le catalyseur **PS-TBD** conduit à un mélange d'esters de glycérol contenant 65% de monoglycérides, le catalyseur **HMS-TBD** conduit quant à lui à plus de 80% de monoglycérides à conversion totale. Comme recherché, la forte hydrophilie du catalyseur

organosilicique **HMS-TBD** lui permet d'interagir fortement avec le glycérol créant ainsi en surface du catalyseur un excès de glycérol par rapport à l'ester méthylique limitant ainsi la production parasite des di- et triglycérides. Ainsi, il est possible d'établir une corrélation directe entre l'hydrophilie des catalyseurs et la sélectivité en monoglycérade qui suit l'ordre suivant : **HMS-TBD** (81%) > **KG-TBD** (73%) > **PS-TBD** (65%).

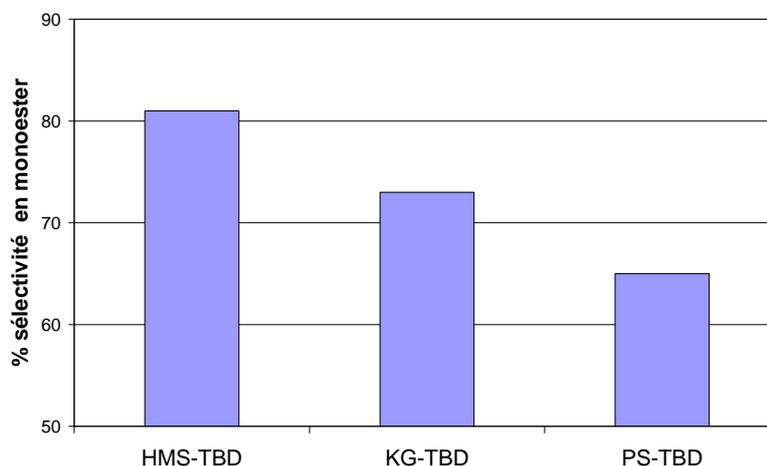


Figure 35 : Comparaison des sélectivités en monoglycérade entre les catalyseurs solides

PS-TBD et HMS-TBD

7.4 Glycérolyse des huiles végétales

A notre connaissance, le groupe de Corma⁸² a rapporté le seul exemple de glycérolyse d'huiles végétales (huile de colza) par catalyse hétérogène pour la synthèse sélective de monoglycérades (Figure 36).

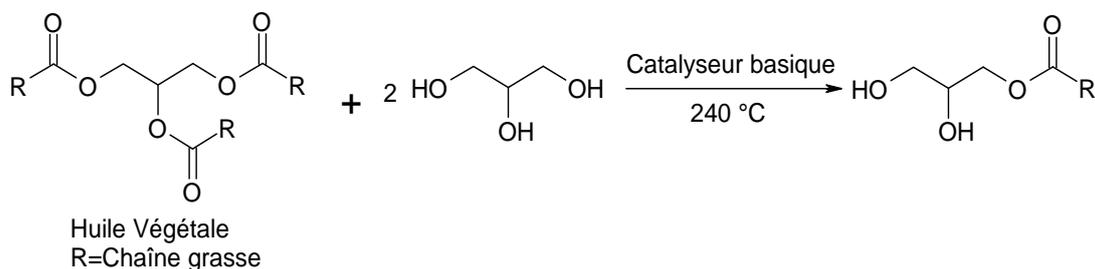


Figure 36 : Glycérolyse des huiles végétales

Les auteurs ont étudié l'activité de divers catalyseurs solides présentant des basicités différentes : MCM-41-Cs, sépiolite Na-Cs, hydrotalcite (HT) (avec différents rapport

Al/Al+Mg) et MgO. Les tests catalytiques ont été effectués à 240 °C à partir de trioléine pure comme huiles végétales modèles (le rapport molaire glycérol/trioléine=12).

Tableau 11 : Production de monoglycéride sur différents catalyseurs basiques solides à partir de trioléine

Entrée	Catalyseur	pKa	Conversion* (%)	Rendement (%)		Sélectivité monoglycéride (%)
				Mono	Di	
1	Sans	-	13	7	6	53
2	MCM-41-Cs	13,3	26	12	14	46
3	Sépiolite-Cs	10-10,7	45	34	11	75
4	HT	≤ 35 ⁸³	92	72	20	78
5	MgO	46 ⁸⁴	97	73	24	75

* Conversion est calculée après 5 heures de réaction

Comme mentionné dans le Tableau 11, les auteurs ont observé que les oxydes métalliques basiques tels que MgO et hydrotalcite avec un rapport molaire Al/(Al+Mg)=0,20 sont les catalyseurs les plus actifs. Dans ce cas, des conversions respectives de 97% et 92% ont été obtenues, après 5 h de réaction. La sélectivité en monoglycérides est de 75% (Tableau 11, entrée 4 et 5). Les activités les plus faibles ont été observées avec les catalyseurs MCM-41-Cs et de sépiolite-Cs. Ce résultat a été attribué à leur faible basicité (Tableau 11, entrée 2, 3).

7.5 Estérification et transestérification de polyglycérols par des acides gras

Les esters de polyglycérol (EPGs) constituent une famille de tensioactifs très recherchés en raison de leur large balance hydrophile-lipophile. Les EPGs peuvent être obtenue par une réaction de polymérisation du glycérol, suivie par une réaction d'estérification avec des acides gras ou par transestérification avec des esters gras méthyliques (Figure 37).⁸⁵

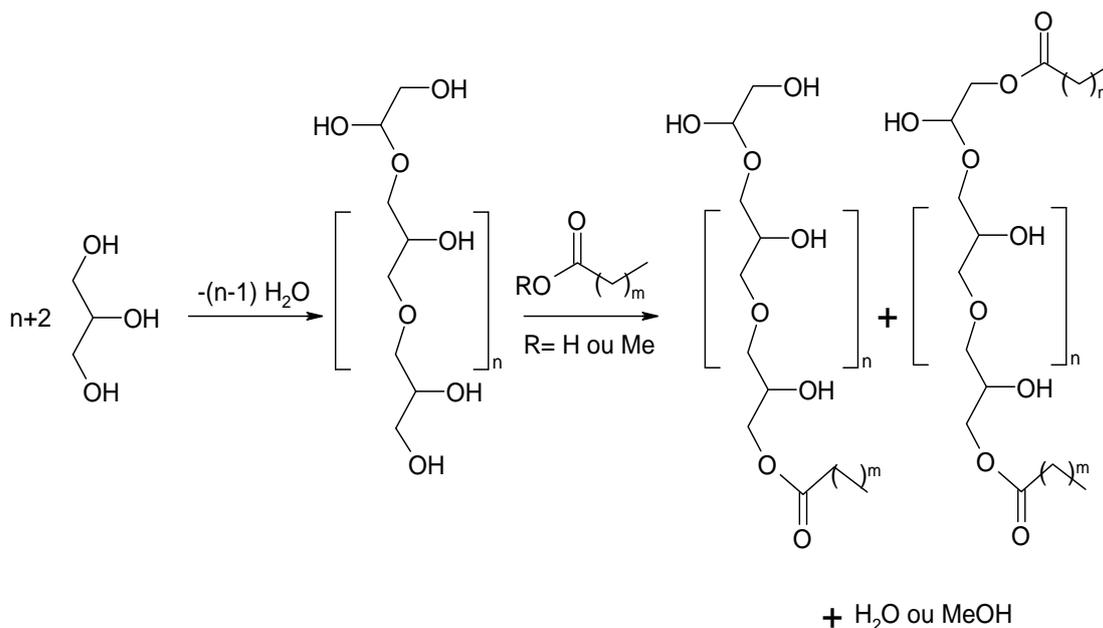


Figure 37 : Polymérisation du glycérol puis estérification du polyglycérol

Le mélange obtenu est généralement complexe, et les propriétés finales des EPGs dépendent :

- de la nature du polyglycérol (longueur de la chaîne polyglycérol et les isomères)
- du degré d'estérification
- de la longueur de la chaîne grasse.^{85,86}

Les EPGs sont des tensioactifs non ioniques, qui possèdent de nombreuses applications en cosmétique, alimentaire, et industries pharmaceutiques. En cosmétique, les EPGs sont utilisés pour créer des émulsions, contrôler la viscosité du milieu, etc... Les émulsifiants les plus importants sont les diisostearate de diglycérol, le monolaurate de diglycérol, et le monooléate de diglycérol. Les EPGs trouvent également des applications dans l'industrie d'alimentaire comme agents émulsifiants et en tant que substituts de matières grasses pour réduire la consommation de calories.⁸⁷

J. Barrault *et al.*⁸⁶ ont étudié la synthèse directe d'esters de diglycérol à partir d'un mélange de laurate de méthyle et de glycérol. Cette réaction catalytique conduit d'abord à la réaction de dimérisation du glycérol suivie par la réaction de transestérification. Les auteurs ont ensuite étudié et comparé l'activité catalytique de catalyseur de type Cs/MCM-41 avec celle de MgO.

Dans le cas de MgO, un test catalytique a été réalisé à 240°C. Dans ces conditions les esters de glycérol ont été majoritairement formés (88%) (Tableau 12). De manière intéressante, lorsque la réaction est réalisée en présence d'un catalyseur solide mésoporeux tel que le Cs-MCM-41, une proportion plus importante d'esters de diglycérol (54%) ont été obtenues (Tableau 12).

Tableau 12 : Réactions de dimérisation et de transestérification de glycérol sur MgO et Cs-MCM-41

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)					
		Esters du Glycérol			Esters du Diglycérol		
		Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri
MgO	98	9	45	34	1	5	5
Total (%)			88			11	
Cs-MCM-41	89	7	2	37	17	18	19
Total (%)			46			54	

Cette amélioration de la sélectivité observée avec le catalyseur Cs-MCM-41 a été attribuée à un effet synergique entre l'hydrophilie de surface des catalyseurs et la porosité des matériaux siliciques. La diffusion du glycérol dans la structure poreuse de Cs-MCM-41 est beaucoup plus rapide que celle des esters méthyliques gras. Par conséquent, en présence d'un système poreux, le glycérol est tout d'abord dimérisé avant d'être estérifié. Par contre, dans le cas de MgO, la réaction de transestérification de l'ester méthylique avec le glycérol est prépondérante.^{86,61}

E. Conclusion

Suite aux résultats décrits dans cette partie bibliographique, il en ressort clairement que la silice est un support de choix pour la conception de catalyseurs solides capables de convertir le glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée. En particulier, dans le domaine de la

catalyse hétérogène appliquée à la chimie du glycérol, la silice présente de nombreux avantages tels que :

- sa fonctionnalisation aisée par des sites métalliques ou organiques (voire enzymatique dans certains cas) permettant de concevoir une large librairie de catalyseurs solides mono- ou multifonctionnels,
- la possibilité de contrôler de manière très fine la localisation et la répartition des sites catalytiques en surface de la silice, paramètre pouvant être contrôlé en fonction de la méthode de préparation de la silice,
- la possibilité de synthétiser une large gamme de silices mésoporeuses (avec des diamètres de pore allant de 2 à 9nm) permettant ainsi une accessibilité accrue des sites catalytiques.

Notons toutefois que si les catalyseurs siliciques se sont avérés particulièrement performants dans la chimie du glycérol, ils présentent néanmoins un inconvénient majeur lié à leur instabilité en présence d'eau limitant ainsi considérablement leur utilisation à long terme. Par conséquent, la plupart des travaux ci-dessus ont été réalisés à partir de glycérol de haute pureté et non à partir de la glycérine (glycérol de qualité industrielle comportant de 10 à 20% d'eau).

Dans ce mémoire, nous tenterons de montrer que :

- 1) la forte hydrophilie de surface des catalyseurs organosiliciques peut être favorablement mise à profit pour contrôler des réactions de polymérisation impliquant le glycérol, ouvrant ainsi une nouvelle route plus respectueuse de l'environnement pour la synthèse de monomères d'origine végétale.
- 2) l'incorporation de groupements phényle à l'intérieur même des murs d'une structure mésoporeuse silicique permet d'augmenter significativement à la fois l'activité des catalyseurs organosiliciques mais également leur stabilité dans la glycérine.

Références Bibliographiques

- 1- M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol, New Uses of a Versatile Raw Material*, ISBN: 9780854041244, (2008) Chapter 1
- 2- W. N. White, T. Vogelmann, M. Morse, H. S. White, *J. Org. Chem.*, 42, (1977) 162.
- 3- P. Ballinger, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, (1960) 795.
- 4- A. U. Israel, I. B. Obot, J. E. Asuquo, *E-Journal of Chemistry*, 5, (2008) 940.
- 5- G. Knothe, J. V. Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, ISBN: 1893997790 (2004) Chapter 11
- 6- P. F. F. Amaral, T. F. Ferreira, G. C. Fontes, M. A. Z. Coelho, *Food and Bioproducts Processing*, 87, (2009) 179.
- 7- L. C. Meher, D. Vidya Sagar, S. N. Naik, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, (2006) 248.
- 8- A. Hoogendoorn, T. Adriaans, J. M. N. Kasteren, and K. M. Jayaraj, *Glycerine purification via bio-catalysis and column adsorption for high quality applications*, (2007).
- 9- A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, 107, (2007) 2411.
- 10- B. Kamm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, (2007) 5056.
- 11- M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, (2007) 4434.
- 12- C. C. Yu, Y.-S. Lee, B. S. Cheon, S. H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24, (2003) 1229.
- 13- M. Ghandi, A. Mostashari, M. Karegar, M. Barzegar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84, (2007) 681.
- 14- J. Grunes, J. Zhu, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.*, 2003, 2257.
- 15- A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 2440.
- 16- C-H. Zhou, J. N. Beltramini, YX. Fan and G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 37, (2008) 527.
- 17- N. Pachauri, B. He, Value Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities, *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, Paper Number: (2006) 066223.
- 18- P. McMorn, G. Roberts, and G. J. Hutchings, *Catalysis Letters*, 63 (1999) 193.

- 19- R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Adv. Synth. Catal.*, 345, (2003) No.3
- 20- R. Ciriminna J. Blum, D. Avnir, M. Pagliaro, *Chem. Commun.*, 15, (2000) 1441.
- 21- T. Fey, H. Fischer, S. Bachmann, K. Albert, C. Bolm, *J. Org. Chem.*, 66, (2001) 8154.
- 22- P. N.Caley and R. C.Everett, *US Patent*, (1967) 03350871, (DuPont).
- 23- D. Zimmerman and R. B. Isaacson, *US Patent*, (1974) 3814725, (Celanese Corp).
- 24- A. Marinou, G. Ionita, C. L. Gáspár, C. Cobzaru, S. Oprea, *React Kinet Catal Lett.*, 97 (2009) 315.
- 25- F. Cui, J. Chen, C. Xia, Z. Huang, X. Zhang and J. Tong, *Chin. Pat.*, (2008) CN 101195557A.
- 26- F. Cui, J. Chen, C. Xia, Z. Huang, X. Zhang and J. Tong *Chin. Pat.*, (2007) CN 101456791.
- 27- Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X.Zhang, C. Xia, *Chem. Mater.*, 20, (2008) 5090.
- 28- Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, C. Xia, *Applied Catalysis A: General*, 366 (2009) 288.
- 29- L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G. Ding, Y. Li, *Catal. Lett.*, 131, (2009) 312.
- 30- I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori and K. Tomishige, *Green Chem.*, 9, (2007) 582.
- 31- A. Shimao, S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, I. Furikado, K. Tomishige, *Chemistry Letters*, 38, (2009) 540.
- 32- Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Applied Catalysis B: Environmental*, 94, (2010) 318.
- 33- J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen, X. Li, *Catalysis Communications*, 9, (2008) 1458.
- 34- E. S. Vasiliadou, E. Heracleous, I. A. Vasalos, A. A. Lemonidou, *Applied Catalysis B: Environmental* 92, (2009) 90.
- 35 - L. Ma, D. He, *Catalysis Today*, 149 (2010) 148.
- 36- Y. Zheng, X. Chen, and Y. Shen, *Chem. Rev.*, 108, (2008) 5253.
- 37- <http://en.wikipedia.org/wiki/Heteropolyacid>

- 38- M. N. Timofeeva, *Applied Catalysis A: General*, 256, (2003) 19.
- 39- I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 98, (1998) 171.
- 40- J. Toufaily, M. Soulard et J-L. Guth, *Chemistry*, 4, (2001) 675.
- 41- A. Thomas, C. Dablemont, J-M. Basset, F. Lefebvre, *C. R. Chimie*, 8, (2005) 1969.
- 42- H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *Journal of Catalysis*, 258, (2008) 71.
- 43- S. Sato, K. Sagara, H. Furuta, F. Nozaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 114, (1996) 209.
- 44- E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catalysis Communications*, 8, (2007) 1349.
- 45- S. B. Umbarkar, T. V. Kotbagi, A. V. Biradar, R. Pasricha, J. Chanale, M. K. Dongarea, A-S. Mamede, C. Lancelot, E. Payen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 310, (2009) 150.
- 46- R. S. Karinen, A. O. I. Krause, *Applied Catalysis A: General*, 306, (2006) 128.
- 47- J. A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, *Applied Catalysis A: General*, 346, (2008) 44.
- 48- J. A. Melero, G. D. Stucky, R. van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.*, 12, (2002) 1664.
- 49- Y. Gu, A. Azzouzi, Y. Pouilloux, F. Jérôme and J. Barrault, *Green Chem.*, 10, (2008) 164.
- 50- F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi, *Applied Catalysis A: General*, 367, (2009) 77.
- 51- http://www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=1645
- 52- S. Pariente, N. Tanchoux and F. Fajula, *Green Chem.*, 11, (2009) 1256.
- 53- R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, (2008) 157.
- 54- J. Barrault, J-M. Clacens, Y. Pouilloux, *Brevet Français*. (2001) FR2810563
- 55- J. Barrault, Y. Pouilloux, J-M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart, *Catalysis Today*, 75, (2002) 177.
- 56- J-M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Applied Catalysis A: General*, 227, (2002) 181.

- 57- J-M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, C. Linares, M. Goldwasser, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 118, (1998) 895.
- 58- J. Barrault, J-M. Clacens, and Y. Pouilloux, *Topics in Catalysis*, 27, (2004) 137.
- 59- J. I. Eshuis, J. A. Laan, R. P. Potman, *US Patent*, (1997) 5635588 attributed to Unichema
- 60 - J-M. Clacens, *Rapport de thèse*, (1999)
- 61- F. Jérôme, Y. Pouilloux, and J. Barrault, *ChemSusChem*, 1, (2008) 586.
- 62- C-H. Zhou, J. N. Beltramini, YX. Fan and G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 37, (2008) 527.
- 63- A. Corma, S. Iborra, and A. Velty, *Chem. Rev.*, 107, (2007) 2411
- 64- T. Toda, Y. Seki, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, and T. Yonemoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, (2009) 1816.
- 65- P. Ferreira, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, J. E. Castanheiro, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, (2009) 416.
- 66- J. A. Melero, R. V. Grieken, G. Morales, and M. Paniagua, *Energy & Fuels*, 21, (2007) 1782.
- 67- X. Liao, Y. Zhu, S. G. Wang, Y. Li, *Fuel Processing Technology*, 90, (2009) 988.
- 68- W. M. Van Rhijn, D. E. De Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert and P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 3, (1998) 317.
- 69- W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet, and P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 182, (1999) 156.
- 70- I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, and E. Sastre, *Microporous and Mesoporous materials*, 44-45, (2001) 295.
- 71- I. Díaz, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Applied Catalysis A: General*, 205, (2001) 19.
- 72- I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, and E. Sastre, *Journal of Catalysis*, 193, (2000) 283.
- 73- I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, and E. Sastre, *Journal of Catalysis*, 193, (2000) 295.

- 74- J. Pérez-Pariente, I. Díaz, F. Mohino, E. Sastre, *Applied Catalysis A: General*, 254, **(2003)** 173.
- 75- G. Kharchafi, *Rapport de thèse*, **2006**
- 76- S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Applied Catalysis A: General*, 218, **(2001)** 1.
- 77- J. Barrault, S. Bancquart, Y. Pouilloux, *C. R. Chimie*, 7, **(2004)** 593.
- 78- F. Jérôme, G. Kharchafi, I. Adam and J. Barrault, *Green Chem.*, 6, **(2004)** 72.
- 79- F. Jérôme, G. Kharchafi, I. Adam, J. Barrault, *Green Chem.*, **2004**, 72.
- 80- G. Kharchafi, F. Jérôme, I. Adam, Y. Pouilloux, J. Barrault, *New J. Chem.*, **2005**, 7,928.
- 81- D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, J. E. G. Mdoe, J. H. Clark, *New J. Chem.*, **1999**, 23, 539.
- 82- A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *Journal of Catalysis*, 173, **(1998)** 315.
- 83- W. T. Rekhle, *Journal of Catalysis*, 94, **(1985)** 547.
- 84- A. K. Singh and S. D. Fernando, *Energy & Fuels*, 22, **(2008)** 2067.
- 85- C. Márquez-Alvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *Topics in Catalysis*, 27, **(2004)** 105.
- 86- J. Barrault, F. Jérôme and Y. Pouilloux, *Lipid Technol.*, 17, **(2005)** 133.
- 87- K. S. Dobson, K. D. Williams and C. J. Boriack, *JAOCS*, 70 **(1993)** 1089.

DEUXIEME PARTIE :
PARTIE RESULTATS

Chapitre I

Conception de Catalyseurs Solides pour l'Estérification Sélective du Glycérol par des Acides Gras Hydroxylés

Section I : Résultats et discussion

1 Introduction bibliographique

1.1 Contexte général :

1.1.1 La cutine :

Les parties extérieures des végétaux supérieurs sont recouvertes d'un épiderme dont la composante structurelle est un polymère végétal appelé cutine. La cutine, un biopolymère insoluble se constitue la cuticule des plantes, est un polyester d'acides gras hydroxylés (C_{16} et C_{18}).¹ Ce polyester est relié à la couche externe des cellules épidermiques par une couche de pectine (Figure 1). La cutine est alors incorporée dans un mélange complexe de lipides appelés cires.²

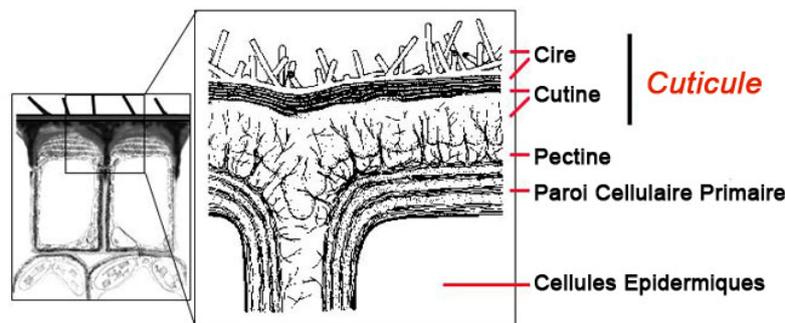


Figure 1 : Structure de la cuticule

La cutine est principalement composée d'acide dihydroxypalmitique (les groupes hydroxyle en position 10 et 16 ou 9 et 16), d'acide 9,10,18-trihydroxystéarique et d'acide 9,10-époxy-18-hydroxystéarique ainsi que de leurs homologues monoinsaturés (Figure 2).³ Il existe également, en plus faible proportion, des acides gras, des alcools gras, des aldéhydes, des cétones, des acides gras hydroxylés avec des longueurs de chaînes supérieures à 18 atomes de carbone et des diacides tel que l'acide hexadécandioïque (Figure 3).^{4,5,6,7}

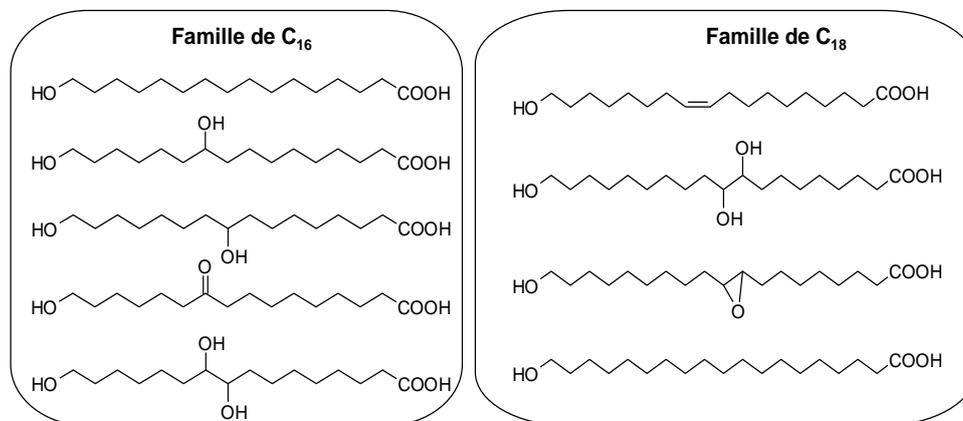


Figure 2 : Structure des principaux monomères constituant la cutine

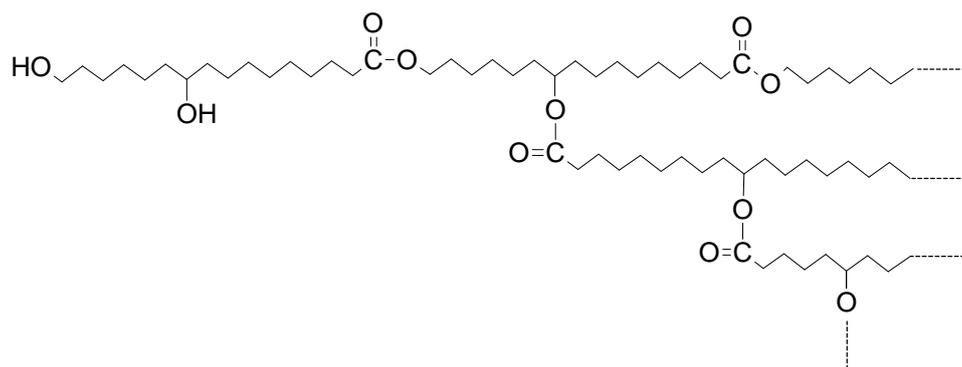


Figure 3 : Structure schématique de la cutine

Au niveau du végétal, la cutine joue un rôle très important et sert d'enveloppe externe pour protéger les plantes vis-à-vis des parasites. Lorsque des organismes extérieurs attaquent un fruit ou un légume, ils réalisent une réaction d'hydrolyse de la cutine libérant ainsi au sein de la plante des monomères d'acides gras hydroxylés. Une fois les monomères d'acides gras hydroxylés détectés par le végétal, celui-ci enclenche un mécanisme de défense visant à reconstruire la cutine. Dans ce système d'autodéfense, la détection des monomères d'acides hydroxylés par la plante est donc un signal très important aidant à la reconnaissance d'organismes pathogènes.⁸

Dans le but de protéger les cultures de fruits et légumes vis-à-vis des agressions extérieures tout en limitant l'utilisation intempestive d'intrants chimiques, l'INRA a récemment montré que l'apport exogène, par l'homme, d'acides gras hydroxylés aux plantes est un moyen naturel de stimuler le végétal et d'augmenter artificiellement sa résistance vis-à-vis d'agents pathogènes. Cette approche est aujourd'hui une des solutions envisagées par l'INRA pour diminuer l'apport en pesticides et de contribuer ainsi à la protection de l'environnement. Cependant les acides gras hydroxylés utilisés sont très peu solubles dans l'eau ce qui limite considérablement leur biodisponibilité. Dans ce contexte, une étroite collaboration entre notre laboratoire et l'INRA de Nantes a été mise en place avec pour but d'estérifier sélectivement les acides gras hydroxylés avec du glycérol. L'objectif de cette étude est de synthétiser des monoglycérides d'acides gras hydroxylés qui devront permettre de favoriser la dissolution des acides hydroxylés dans l'eau et d'augmenter ainsi leur biodisponibilité. Soulignons que le but n'est pas ici d'estérifier totalement les acides gras hydroxylés avec du glycérol mais plutôt de les estérifier partiellement jusqu'à obtenir une émulsion (acides gras hydroxylés/monoglycéride) stable en phase aqueuse.

2 Contexte économique et environnemental

L'utilisation de pesticides et fongicides sur les plantes de grandes cultures est indispensable pour l'agriculture moderne. Selon le rapport de l'IFEN (Institut Français de l'Environnement, Les pesticides dans les eaux - Données 2005, n° D9)⁹ les substances actives commercialisées représentaient, en 2005, près de 75000 tonnes (d'après les données de l'UIPP Union des industries de la protection des plantes). Cependant, cela contribue à la pollution des sols et des eaux souterraines de façon non négligeable. En 2005, sur 819 points d'observation, la présence de pesticides affectait la qualité des eaux sur près de 91% des points de mesure. Les principaux pesticides nocifs pour l'environnement sont : l'AMPA (acide aminométhylphosphonique), le glyphosate et ses produits de dégradation, le diuron et l'isoproturon. Par exemple, dans le cas du vignoble qui représente environ 8 % des terres cultivées en France, on utilise 40 % des fongicides épanchés en France. En fonction des vignobles entre 8 à 16 traitements annuels sont nécessaires pour lutter contre les maladies cryptogamiques et bactériennes. De plus certaines armes chimiques comme par exemple l'arsénite de sodium (unique arme contre les champignons de l'ESCA) ont été interdites par la législation européenne.

Ce chapitre de thèse, réalisé en collaboration avec l'INRA de Nantes, s'inscrit dans cette optique et concerne la valorisation non alimentaire de deux co-produits issus de l'agriculture (Figure 4) pour l'élaboration de molécules biostimulantes et plus respectueuses de l'environnement.

- 1) les acides gras hydroxylés qui peuvent être extraits en grande quantité des téguments (polymère constituant la peau des fruits et légumes). Actuellement aucune valorisation non alimentaire n'est développée pour cette source importante de biomasse qui est uniquement utilisée pour l'épandage ou l'alimentation animale. A titre d'exemple, rien que pour l'industrie de la conserverie de tomate, la production de téguments représente 15 Kt/an en France. Cette stratégie s'applique également aux autres téguments et notamment ceux obtenus à partir des fruits ou des légumes qui représentent cette fois ci des surfaces de cultures beaucoup plus importante en France (207500ha pour les fruits et 228000ha pour les légumes).
- 2) Le glycérol : co-produit de l'industrie des huiles végétales dont la production croit au rythme du développement des biocarburants soit une moyenne de 3,75% /an (production mondiale : 1,5 MT/an en 2008)

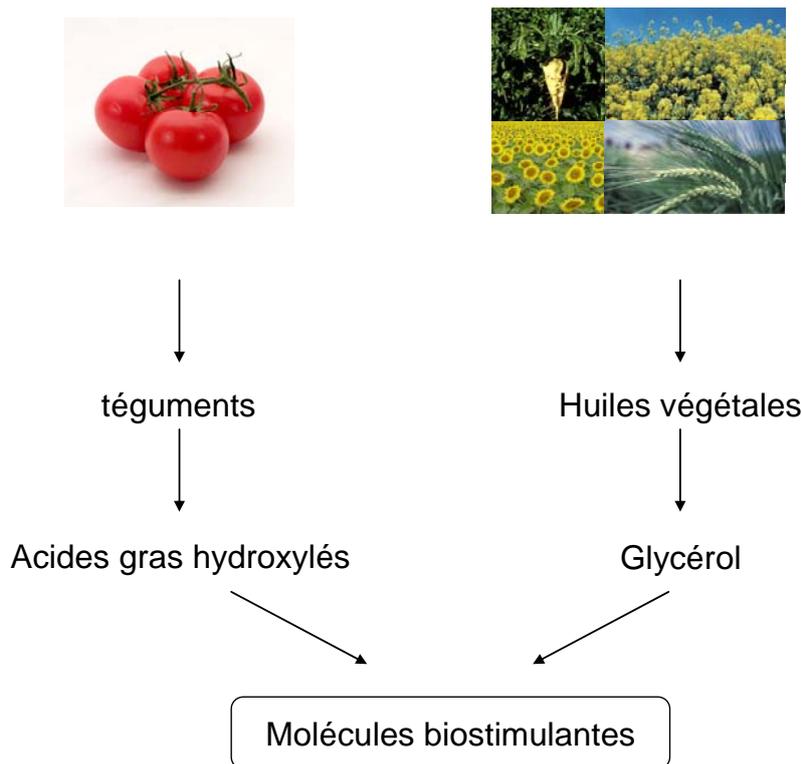


Figure 4 : Objectifs du projet de recherche

Le développement de molécules capables de stimuler les défenses naturelles des végétaux est une approche de plus en plus étudiée par les chercheurs. Un des plus beaux exemples de réussite dans ce domaine est probablement l'utilisation des algues marines par la société Goëmar qui permettent de stimuler les défenses naturelles du blé. **Même s'il est clair que ces molécules naturelles n'ont pas vocation à substituer totalement l'utilisation des fongicides ou pesticides, il est certain que leur utilisation doit permettre de limiter le « traitement chimique » des cultures et limiter ainsi une pollution grandissante liée à une agriculture intensive.**

3 Objectif et verrou scientifique

L'objectif de cette étude consiste en l'estérification catalytique et sélective du glycérol par des acides gras hydroxylés. Les molécules ciblées dans cette étude étant directement utilisées en tant que molécules biostimulantes, l'estérification de ces acides gras doit être réalisée selon des procédés propres impliquant : (1) l'absence de solvants, (2) des catalyseurs solides et (3) des sélectivités de réaction élevées.

4 Réaction modèle

La réaction modèle choisie pour cette étude est l'estérification catalytique du glycérol avec l'acide junipérique (AJ) en présence d'un catalyseur acide. La réaction est réalisée sans solvant (autre que le glycérol), avec un rapport molaire glycérol/acide compris entre 1 et 6 et à une température de 110 °C.

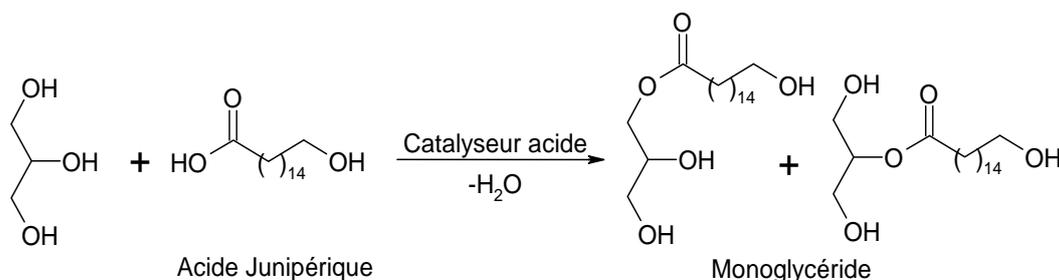


Figure 5 : Réaction d'estérification d'acide junipérique avec le glycérol

Si la réaction d'estérification du glycérol par des acides gras est largement décrite dans la littérature, son estérification avec des acides gras hydroxylés est beaucoup plus complexe en raison de la présence de groupes hydroxyles sur les chaînes grasses compliquant ici considérablement le procédé catalytique. En effet, en plus des problèmes de contrôle de sélectivité entre les mono-, di- et triglycérides, des réactions de polymérisation peuvent avoir lieu. Par conséquent, il est nécessaire de trouver un catalyseur capable de (1) contrôler la chimiosélectivité de la réaction et (2) de limiter les réactions de polymérisation des acides gras hydroxylés.

4.1 Catalyseurs homogènes

Parmi les catalyseurs homogènes actifs dans les réactions d'estérification impliquant le glycérol, notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'acide *p*-toluène sulfonique « APTS ». Un premier test catalytique a été réalisé en présence de 2,5% molaire d'APTS.

Au départ d'un rapport molaire glycérol/acide junipérique de 1, seuls des polymères d'acide gras ont été obtenus. En revanche, en utilisant un rapport molaire glycérol/acide junipérique égal à 6, un rendement maximal en monoglycéride de 38% a été obtenu à 75% de conversion en acide junipérique (Figure 6). Si le chauffage de la réaction est maintenu au delà des 75% de conversion, le rendement en monoglycéride chute en raison de réactions secondaires de polyestérification et de polymérisation.

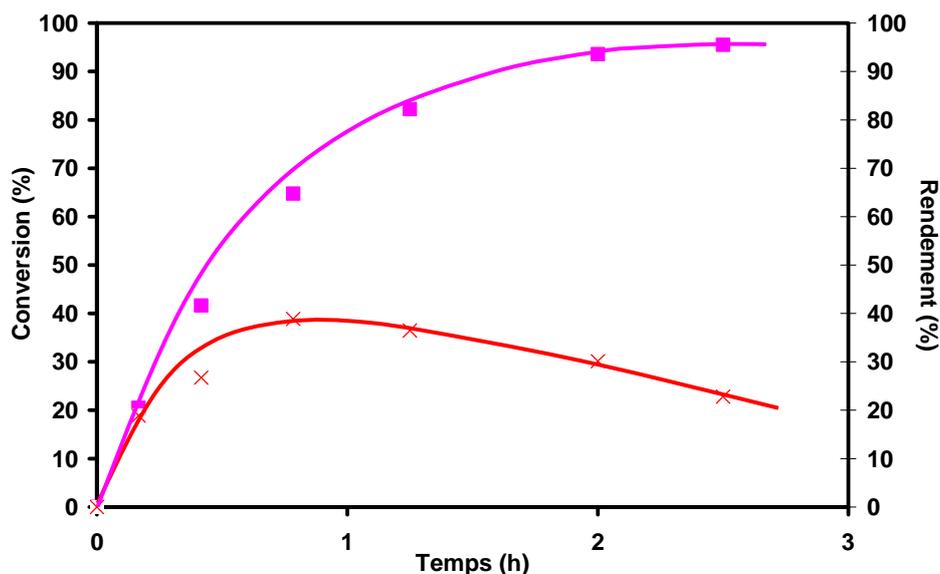


Figure 6 : L'estérification du glycérol par l'acide junipérique en présence d'APTS
 × Rendement en monoglycéride ■ Conversion en acide junipérique

Si le catalyseur homogène de référence (APTS) conduit à une conversion totale en acide junipérique après seulement 2,5h de réaction, il ne permet toutefois pas de contrôler la sélectivité de la réaction, illustrant ainsi la complexité de cette réaction. Dans le but d'augmenter la sélectivité de la réaction en monoglycéride, nous avons envisagé de greffer des catalyseurs sulfoniques sur des surfaces hydrophiles de manière à (1) favoriser l'adsorption du glycérol en surface du catalyseur et (2) de favoriser la désorption des monoglycérides de la surface du catalyseur et d'éviter ainsi des réactions de polymérisation et/ou polyestérification. Parmi les supports solides hydrophiles, notre choix s'est orienté vers l'utilisation des silices. Ces catalyseurs siliciques ont été systématiquement comparés à d'autres catalyseurs solides tels que des résines acides échangeuses d'ions,¹⁰ des charbons acides¹¹ et des zéolithes.¹²

4.2 Catalyseurs hétérogènes

4.2.1 Catalyseurs organosiliciques

En raison de la présence de groupes silanols, la silice est un matériau très hydrophile (Figure 7). Outre leur forte hydrophilie, les supports siliciques présentent deux avantages très importants pour la catalyse hétérogène que sont (1) une surface spécifique élevée pouvant atteindre plus de $1000\text{m}^2/\text{g}$ et (2) une taille de pores pouvant être communément comprise entre 2 et 6 nm permettant une accessibilité accrue des sites catalytiques. De plus, leur

fonctionnalisation aisée par des groupements sulfoniques en fait des supports de choix pour notre étude.

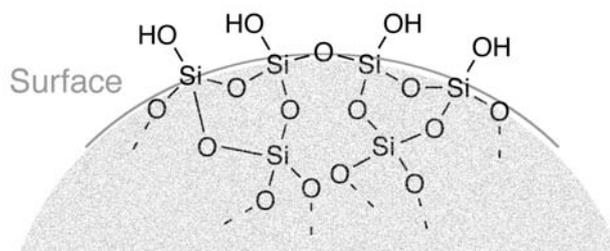


Figure 7 : Représentation schématique des matériaux silicique

Dans la littérature, trois méthodes de synthèse sont utilisées pour fonctionnaliser la surface de la silice par des groupements sulfoniques.¹³

a) Par la méthode de greffage

Une silice classique telle que le *Kieselgel 60* (KG-60) peut être greffée par des groupements $-SO_3H$ en trois étapes :¹⁴

- 1- Chauffage de la silice à 120 °C sous vide pendant 15 heures, le but étant ici d'éliminer l'eau physisorbée en surface de la silice.
- 2- Silylation de la surface de la silice avec le (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (MPTMS). Cette réaction est réalisée dans le toluène à reflux pendant 4 heures. Ensuite, la silice est filtrée et rincée abondamment par le dichlorométhane et l'éther puis séchée à 60 °C.
- 3- Oxydation du groupement $-SH$ en $-SO_3H$ par H_2O_2 , suivi d'une acidification du matériau dans une solution 0,1 M acide sulfurique (Figure 8, greffage).

Lors du greffage de groupements sulfoniques sur une silice de type KG-60, il se produit une silylation quasi-complète des silanols de surface conduisant ainsi à un abaissement du caractère hydrophile de la silice. Généralement, des taux de greffage compris entre 0,4 et 0,7 mmol/g sont obtenus.

b) Par dépôt d'une couche de composé organique sur la surface de support

Le but est ici de déposer une couche de MPTMS en surface d'une silice hydratée qui ensuite gélifie en présence d'eau. Si cette méthode permet d'avoir une teneur en soufre plus

élevée que la méthode de greffage (jusqu'à 4,5 mmol.g⁻¹ de soufre), l'instabilité du gel « sulfonique » en surface de la silice et l'accessibilité des groupements sulfoniques sont des inconvénients majeurs pour une utilisation en catalyse. Par conséquent, cette méthode de fonctionnalisation ne sera pas utilisée dans le cadre de notre étude. (Figure 9).

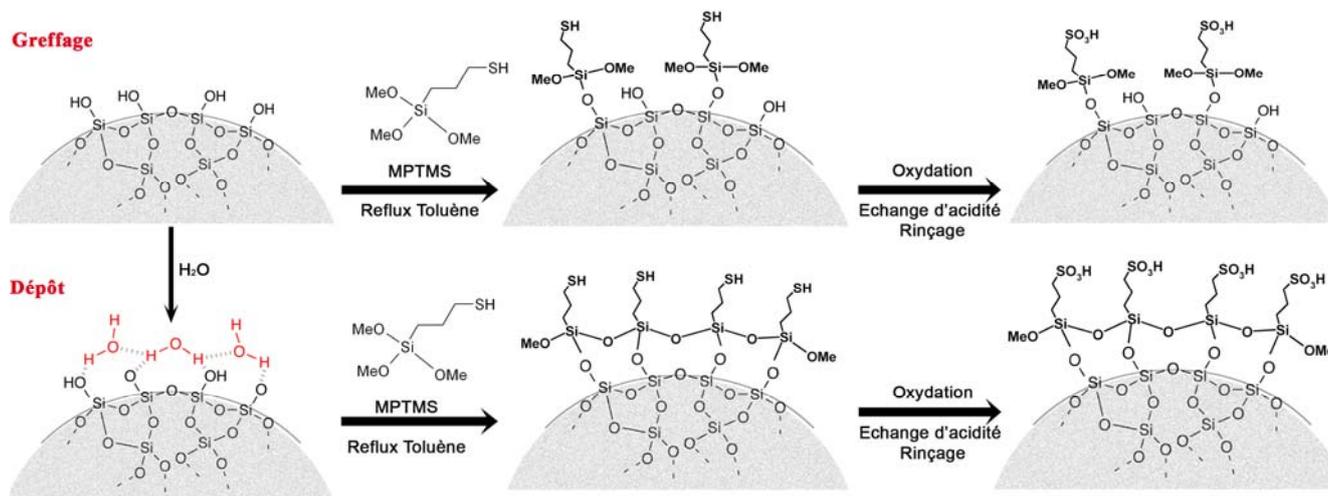


Figure 8 : Greffage et dépôt de MPTMS sur une silice

c) Par co-condensation de deux précurseurs silicique

La méthode de co-condensation permet d'incorporer le MPTMS directement lors de la synthèse de la silice. En règle générale, la co-condensation est réalisée en milieu micellaire ce qui permet d'obtenir des silices dites mésoporeuses c'est-à-dire présentant une surface spécifique élevée associée à une taille de pore généralement comprise entre 2 et 6 nm. (Figure 9). Dans ce cas, un précurseur silicique est co-polymérisé avec un organosilane autour d'un agent structurant, généralement un tensioactif. Après polycondensation des précurseurs siliciques, l'agent structurant est éliminé par extraction avec un solvant (ex : éthanol) libérant ainsi une charpente poreuse. Contrairement à la méthode de greffage, la méthode de co-condensation permet (1) d'obtenir une répartition plus homogène des groupements organiques sur toute la surface du solide sans bouchage des pores comme cela est généralement observé lors des méthodes de greffage sur des silices mésoporeuses, et (2) de créer en surface de ces silices un nombre important de groupements silanol. Ainsi, contrairement aux silices hybrides organiques-inorganiques obtenues par la méthode de greffage directe, les silices obtenues par la méthode de co-condensation présentent une hydrophilie de surface plus élevée. A titre d'exemple, Macquarrie et al. ont montré qu'une silice synthétisée par la méthode de co-

condensation et contenant jusqu'à 1mmol/g de groupements organiques, présentait une hydrophilie comparable à celle des matériaux purement siliciques.

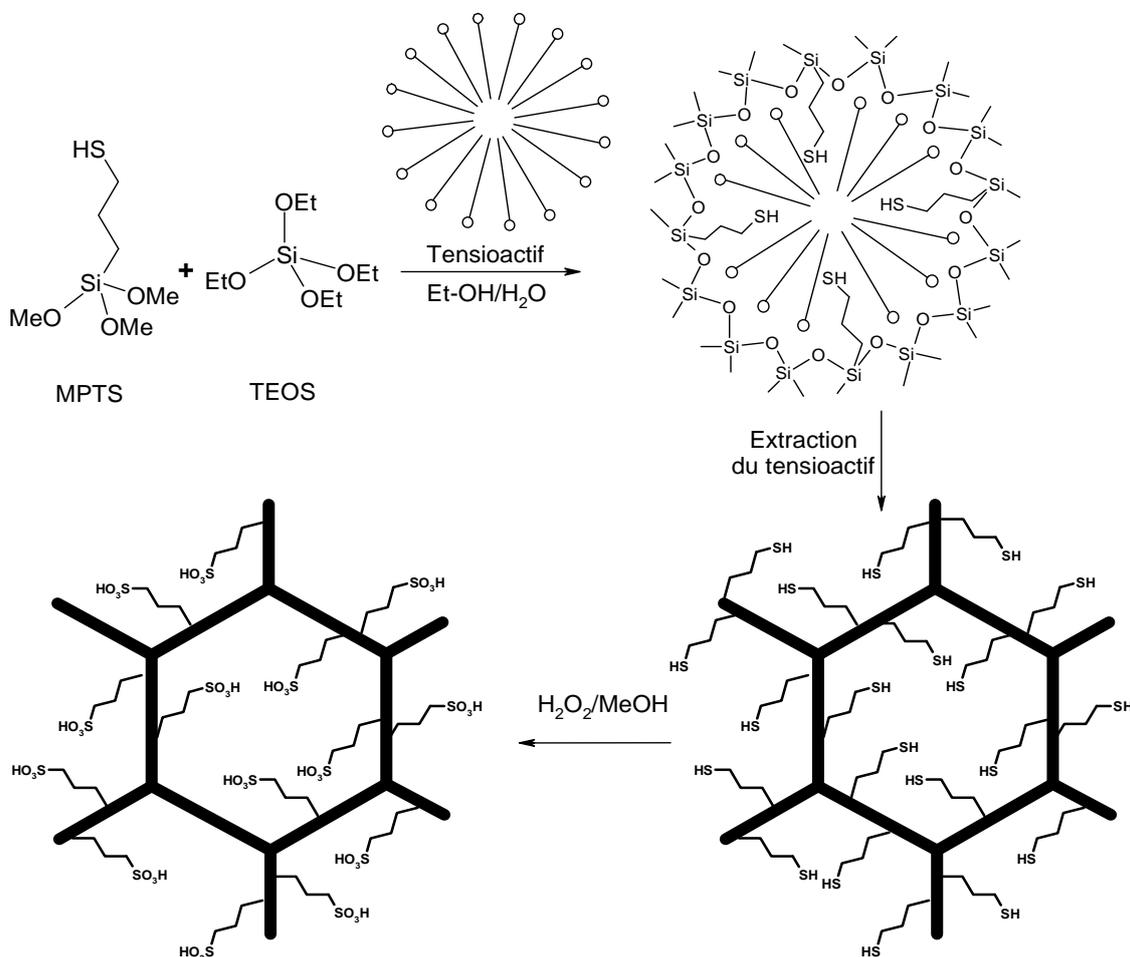


Figure 9 : Préparation d'une silice mésoporeuse hybride par la méthode de co-condensation

Dans la littérature, divers types de silices mésoporeuses ont été synthétisés par la méthode de co-condensation. Selon le type d'agent structurant utilisé et le pH du milieu réactionnel, différentes familles de silices mésoporeuses ont été obtenues telles que l'HMS,¹⁴ les SBA-15, les MCMs etc...¹⁵ Les agents structurants utilisés sont généralement l'hexadécylamine, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et le Pluronic P123.

Au cours de cette étude, des silices acides de type HMS-SO₃H et SBA-15-SO₃H ont été synthétisées.

1. Préparation du catalyseur HMS-SO₃H

Ce catalyseur a été préparé pour la première fois par le groupe de Jacobs.¹⁴ Typiquement, le tétraéthoxysilane (TEOS) est utilisé comme source de silice et est mis en

réaction avec du MPTMS dans un rapport molaire TEOS/MPTMS variant de 4 à 10. Ces deux précurseurs siliciques sont ajoutés à une solution d'hexadécylamine (agent structurant) dissoute dans un mélange massique éthanol/eau : 44/56. Après quelques minutes d'agitation, la réaction de co-condensation démarre et la solution devient alors trouble suite à la formation d'un gel (Figure 10).

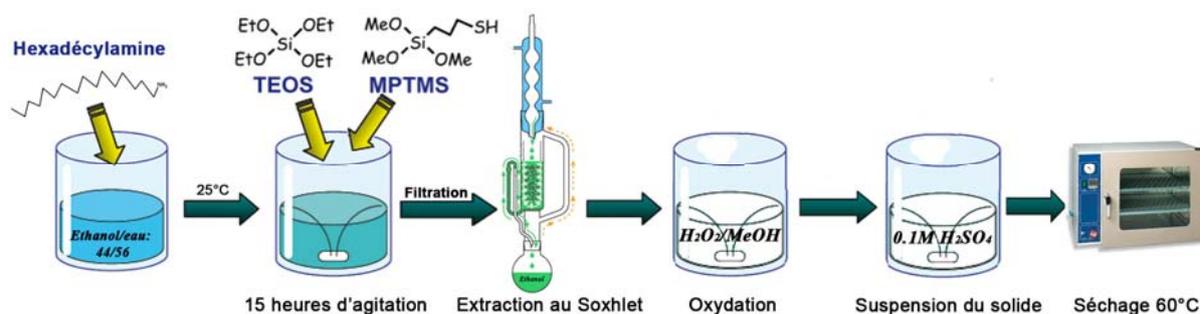


Figure 10 : Préparation du catalyseur HMS-SO₃H

Après 15 heures d'agitation à température ambiante, la silice précipite et est récupérée par filtration. Le tensioactif est ensuite éliminé par extraction au Soxhlet à l'éthanol permettant l'obtention d'une silice poreuse HMS₁-SH (obtenue avec un rapport molaire TEOS/MPTMS=4) et HMS₂-SH (obtenue avec un rapport molaire TEOS/MPTMS=10). Enfin, comme précédemment, les groupes thiol sont oxydés en présence d'H₂O₂ (37wt%). Après agitation pendant 24 heures à température ambiante, le solide est filtré et lavé à l'eau puis à l'éthanol. Finalement, le solide est acidifié par une solution 0,1M H₂SO₄ pendant 4 heures supplémentaires avant d'être filtré, lavé abondamment à l'eau et séché à 60 °C sous 10⁻¹ mmHg (Figure 10).

2. Préparation du catalyseur SBA-15-SO₃H

Ce catalyseur a été préparé selon la méthode de co-condensation décrite par le groupe de S. Kaliaguine.¹⁶ Contrairement à l'HMS-SO₃H, le catalyseur SBA-15-SO₃H est préparé en milieu acide et en présence de Pluronic 123 en tant qu'agent structurant. Typiquement, le TEOS est tout d'abord mélangé avec du MPTMS dans un rapport molaire TEOS/MPTMS de 10. Ces derniers sont ensuite ajoutés à une solution aqueuse acide (pH<1) de Pluronic P123 (agent structurant) et l'ensemble est agité à 40°C pendant 1h. Ensuite, une solution de H₂O₂ (37wt%) est ajoutée au milieu réactionnel et le mélange est agité pendant 24 heures à 40 °C avant d'être transféré dans un autoclave et chauffé pendant 24 heures supplémentaires à 100°C (ce traitement hydrothermal permet à la réaction de polymérisation de se poursuivre et

d'épaissir ainsi les murs de silice). La silice formée est ensuite récupérée par filtration et séchée à 60 °C sous 10^{-1} mmHg. Le tensioactif est éliminé par une extraction Soxhlet à l'éthanol permettant l'obtention d'une silice poreuse SBA-15-SO₃H (Figure 11).

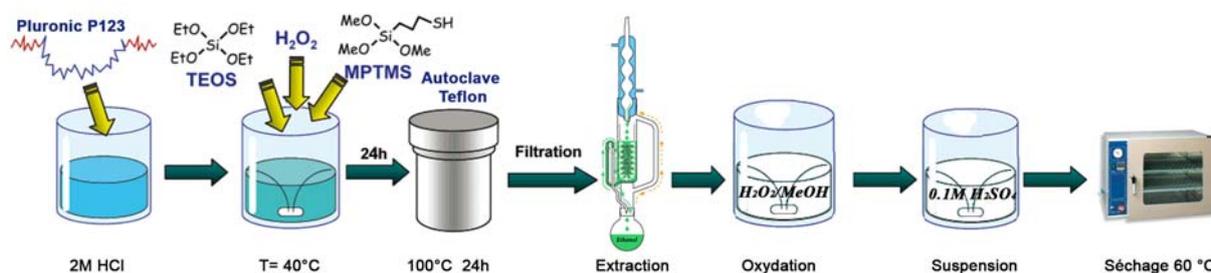


Figure 11 : Préparation du catalyseur SBA-15-SO₃H

Contrairement aux silices hybrides de la famille des HMS, les SBA-15 présentent des tailles de pores plus élevées et des parois siliciques plus épaisses lui conférant une plus grande résistance thermique et hydrothermale. De plus il est important de souligner que, contrairement aux matériaux de type HMS, les silices hybrides de la famille des SBA-15 possèdent une organisation poreuse hexagonale, reflétant ainsi la plus grande homogénéité de ces matériaux.

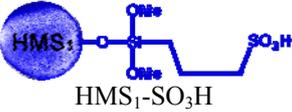
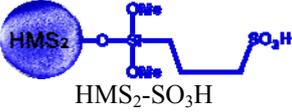
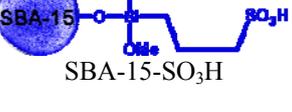
4.2.2 Caractérisation des solides

Différentes analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les catalyseurs siliciques précédemment synthétisés telles que la mesure de la surface spécifique, la détermination de la taille de pores, de la quantité de groupements organiques accessibles et de la quantité de protons échangeables. Tous ces paramètres ont un impact direct sur les propriétés catalytiques des matériaux. En effet, une surface spécifique et une taille de pores élevée permettront une accessibilité plus aisée des sites catalytiques. La dispersion des sites catalytiques en surface du matériau est également un paramètre crucial qui peut influencer également sur la force des sites catalytiques. Le Tableau 1 résume les propriétés physico-chimiques de ces matériaux.

La surface spécifique des catalyseurs HMS₁-SO₃H, HMS₂-SO₃H et SBA-15-SO₃H a été déterminée par la méthode BET (cf. partie expérimentale, paragraphe 2.1). Comme attendu, ces trois catalyseurs présentent des surfaces spécifiques élevées allant de 724 à 1290m²/g. La taille des pores à, quant à elle, été déterminée par la méthode BJH (cf. partie expérimentale, paragraphe 2.1). Ainsi, les trois silices mésoporeuses synthétisées présentent

des tailles de pores de 2,3 ; 2,8 et 3,5 nm respectivement pour les catalyseurs HMS₂-SO₃H , HMS₁-SO₃H et SBA-15-SO₃H.

Tableau 1 : Caractéristiques des catalyseurs siliciques hybride organique/inorganique

Entrée	Catalyseur	Surface spécifique ^(a) (m ² .g ⁻¹)	Diamètre des pores ^(b) (nm)	Capacité d'échange des H ⁺ ^(c) (mmol.g ⁻¹)	Teneur en soufre ^(d) (%)
1	 KG-60-SO ₃ H	448	-	0,35	2,68 (0,89)
2	 HMS ₁ -SO ₃ H	1093	2,8	0,21	4,88 (1,52)
3	 HMS ₂ -SO ₃ H	1290	2,3	0,24	2,18 (0,68)
4	 SBA-15-SO ₃ H	724	3,5	0,44	3,69 (1,15)

(a) : la surface spécifique est mesurée par BET, (b) : le diamètre des pores est calculé à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme de N₂ selon la méthode BJH, (c) : la capacité d'échange des H⁺ est mesurée par le titrage pH métrique, (d) : le teneur en soufre est mesuré par l'analyse élémentaire et les valeurs entre parenthèse sont le teneur en groupement sulfonique -SO₃H calculés à partir des résultats de l'analyse élémentaire

Le nombre de protons échangeables présents sur ces matériaux est déterminé par potentiométrie. Typiquement, le solide est placé dans une solution aqueuse de KCl de manière à échanger les protons acides par des ions potassium (voir partie expérimentale). L'acide chlorhydrique ainsi libéré est quantifié par dosage avec une solution de soude. Dans le tableau 1, il apparait clairement une nette différence entre la quantité de soufre déterminée par analyse élémentaire et la quantité de protons échangeables. Cette différence est en accord avec des résultats antérieurs et signifie (1) que tous les protons ne sont pas accessibles lors du titrage (emprisonnement de certains protons) et montre (2) la présence résiduelle de ponts disulfures ou groupements thiol non oxydés en surface du matériau

4.2.3 Test Catalytique :

Les différents catalyseurs ont tous été testés à 110°C, au départ d'un rapport molaire glycérol/acide junipérique de 6 et en présence de 2,5% molaire de protons dispersés sur KG-SO₃H, HMS₂-SO₃H, HMS₁-SO₃H et SBA-15-SO₃H.

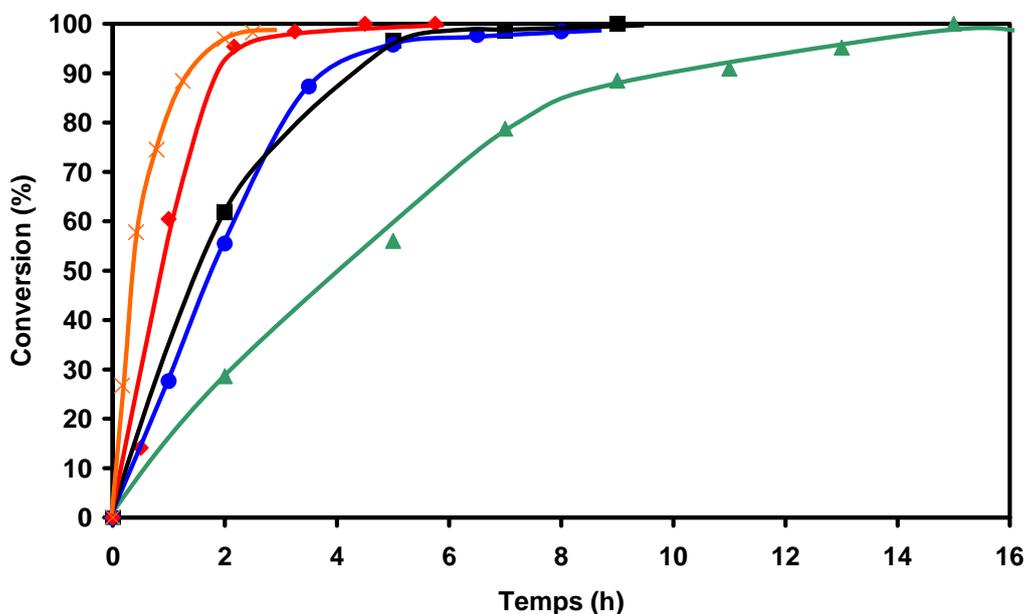


Figure 12: Conversions de l'acide junipérique en présence des différents catalyseurs silicieux
 × APTS ◆ KG-60-SO₃H ■ HMS₁-SO₃H ● SBA-15-SO₃H ▲ HMS₂-SO₃H

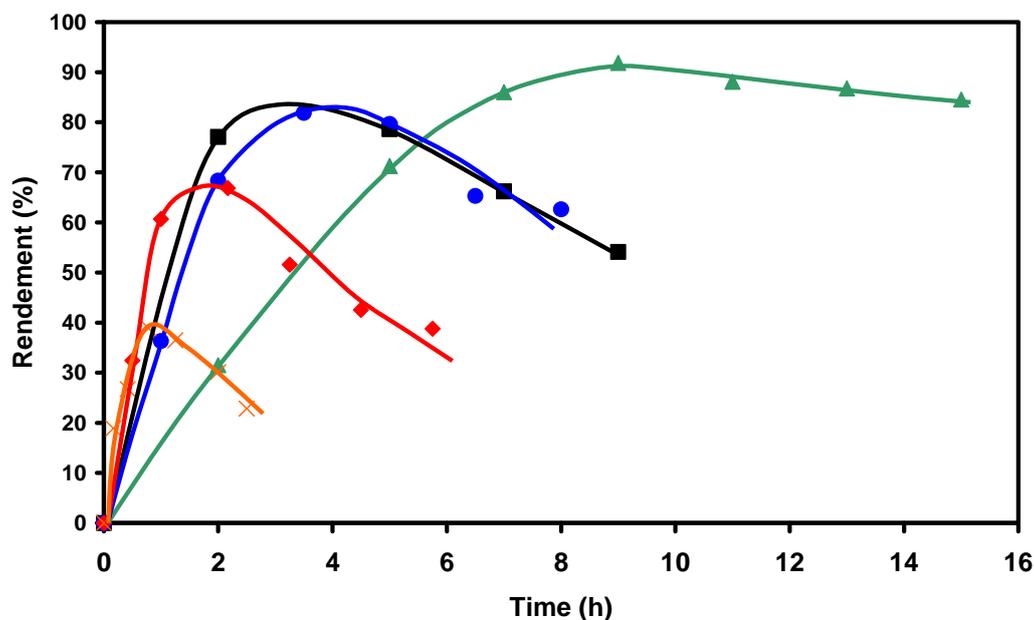


Figure 13 : Rendement en monoglycéride en présence des différents catalyseurs silicieux
 × APTS ◆ KG-60-SO₃H ■ HMS₁-SO₃H ● SBA-15-SO₃H ▲ HMS₂-SO₃H

Comme attendu, alors que le catalyseur de référence APTS conduisait à un rendement en monoglycéride de 35% (à 75% de conversion), le greffage de groupements sulfoniques sur une silice non poreuse (KG-SO₃H) a conduit à une augmentation significative de la sélectivité de la réaction puisque les monoglycérides ont été cette fois-ci obtenus avec 65% de rendement à 75% de conversion en acide junipérique (Tableau 2, entrée 1). Ce résultat illustre clairement que l'hydrophilie de surface des catalyseurs organosiliciques peut être mis favorablement à profit pour augmenter la sélectivité de la réaction, la clé du procédé reposant ici sur l'adsorption préférentielle du glycérol en surface du catalyseur (Figure 14).

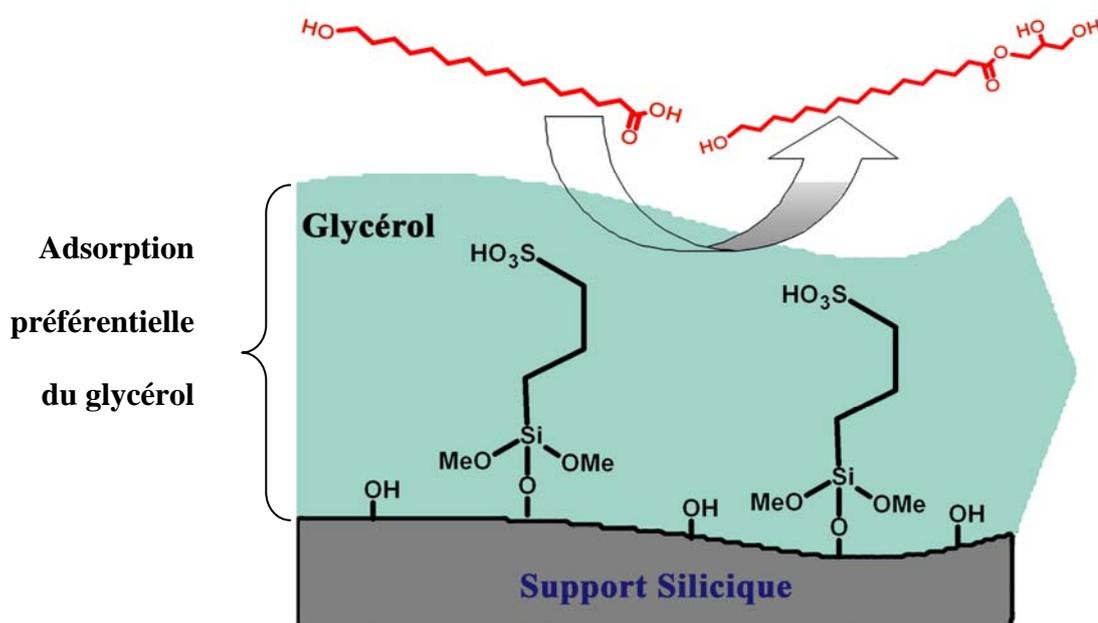


Figure 14 : Principe du catalyseur silicique hybride organique/inorganique

Comme mentionné précédemment, les catalyseurs mésoporeux obtenus par co-condensation sont connus pour être beaucoup plus hydrophiles que les catalyseurs de type KG-SO₃H en raison d'un nombre plus important de groupements silanols. Ainsi, dans le cas des catalyseurs solides de type SBA-15-SO₃H et HMS₁-SO₃H possédant des diamètres de pores respectifs de 3,5 et 2,8 nm (Tableau 1, entrée 2,4), le rendement en monoglycéride a été à nouveau augmenté atteignant 80% à environ 90% de conversion de l'acide junipérique (Figure 12 et Figure 13) (Tableau 2, entrées 2 et 3). Notons qu'après consommation totale de l'acide junipérique, le rendement en monoglycéride chute en raison de réactions de recombinaisons des monoglycérides formés.

Tableau 2 : Estérification sélective d'acide junipérique catalysée par divers catalyseurs acides siliciques

Entrée	Catalyseur	Temps (h)	TOF (h ⁻¹)	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité monoglycéride (%)
1	KG-SO ₃ H	2,5		75	65	91
2	SBA-15-SO ₃ H	3,5	11,0	87	80	94
3	HMS ₁ -SO ₃ H	3,5	10,5	96	80	81
4	HMS ₂ -SO ₃ H	9	4,5	92	91	99

En utilisant un catalyseur possédant un plus petit diamètre de pores (HMS₂-SO₃H 2,3 nm) (Tableau 1, entrée 3), la vitesse de la réaction est diminuée en raison d'une accessibilité plus difficile des sites actifs (TOF=4,5 h⁻¹). En revanche, le rendement en monoglycéride est augmenté et passe de 80% à 91% (Tableau 2, entrée 4). Nous pensons que cette augmentation du rendement en monoglycéride dans le cas de HMS₂-SO₃H peut être liée à un phénomène de synergie entre la forte hydrophilie de surface du catalyseur et l'encombrement stérique plus important du squelette mésoporeux. Cet effet de synergie est d'ailleurs illustré sur la (Figure 13) où, contrairement aux catalyseurs SBA-15-SO₃H et HMS₁-SO₃H, le rendement en monoglycéride reste relativement stable après consommation totale de l'acide junipérique.

4.2.4 Comparaison à d'autres catalyseurs solides

Suite à ces résultats, le catalyseur organosilicique HMS₂-SO₃H a été comparé à d'autres catalyseurs solides usuels tels qu'une résine sulfonique (A119), une zéolithe HFAU et un charbon sulfoné (Vulcan-SO₃H) de manière à clairement mettre en avant la contribution de l'hydrophilie de surface sur la sélectivité des réactions mises en jeu.

Tout d'abord, l'activité catalytique d'un charbon de type Vulcan[®] fonctionnalisé par des groupements -SO₃H a été évaluée. Ce catalyseur a été préparé par traitement d'un charbon Vulcan par de l'acide sulfurique concentré à chaud pendant 4 heures. Après rinçage à l'eau, le charbon acide contient 0,45 mmol.g⁻¹ de groupements -SO₃H. Dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour les catalyseurs HMS-SO₃H, le charbon sulfonique est moins actif conduisant à seulement 90% de conversion de l'acide junipérique après 28 heures de réaction contre seulement 2,5 h dans le cas du catalyseur HMS₁-SO₃H. De la même manière, la sélectivité de la réaction est beaucoup plus faible puisque les monoglycérides ont été obtenus avec un rendement inférieur à 20% (Tableau 3, entrée 2). Ce résultat s'explique

par la forte hydrophobicité du charbon sulfonique conduisant inévitablement à une adsorption préférentielle de l'acide junipérique en surface du catalyseur et par conséquent à sa polymérisation.

Tableau 3 : Estérification sélective d'acide junipérique catalysée par divers catalyseurs acides

Entrée	Catalyseur	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité monoglycéride (%)
1	HMS ₂ -SO ₃ H	9	92	91	99
2	Vulcan-SO ₃ H ^(c)	28	90	17	19
3	A119 ^(a)	18	97	45	26
4	HFAU ^(b)	25	95	12	13

(a) : résine sulfonique, capacité échange de H⁺ = 4,2 mmol/g; (b) : zéolithe HFAU avec un rapport molaire Si/Al = 20, 10% massique; (c) : capacité échange de H⁺ = 0,3 mmol/g

La résine Amberlyst 119 (type gel) utilisée dans cette étude est constituée d'un squelette polystyrénique réticulé (avec 8% du divinylbenzène) et fonctionnalisée par des groupements sulfoniques (4,90 mmol/g de résine sèche)¹⁷ (Figure 15).¹⁸ Cette résine est largement utilisée au niveau industriel dans diverses réactions catalytiques

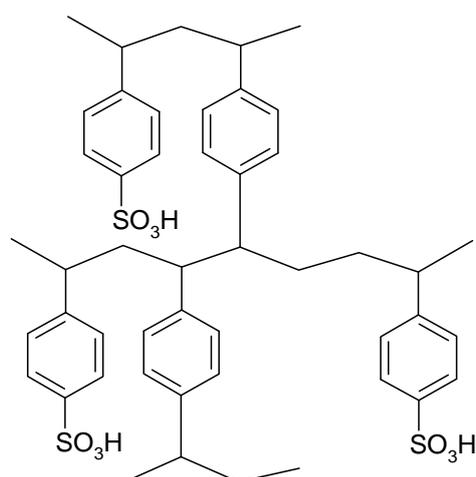


Figure 15 : Squelette d'une résine échangeuse d'ions

La résine A119 est plus active et plus sélective que le charbon acide (conversion totale après 18 heures de réaction). Cependant, le rendement en monoglycéride reste faible et atteint au maximum 45% (Tableau 3, entrée 3).

L'utilisation du charbon sulfonique et de la résine A119 montre clairement que les supports carbonés hydrophobes ont un effet négatif sur la sélectivité de la réaction et sur l'activité du catalyseur.

Une zéolithe acide a également été testée. Comme les catalyseurs organosiliciques, les zéolithes sont des matériaux présentant une plus grande hydrophilie que les supports carbonés. La zéolithe utilisée (HFAU (Si/Al=20)) possède un diamètre de pore de 0,74 nm. L'idée est ici de montrer l'impact de la structure poreuse des catalyseurs SBA-15-SO₃H, HMS₁-SO₃H et HMS₂-SO₃H sur leur activité. Un test catalytique a été réalisé en présence de 10% massique de zéolithe HFAU. L'activité de la zéolithe HFAU est très faible puisque 25 heures de réaction sont nécessaires pour obtenir une conversion en acide junipérique de 95% (Tableau 3, entrée 4).

Ce résultat est en accord avec des travaux décrits dans la littérature et peut donc résulter d'une taille des pores trop faible des zéolithes. Par conséquent, les sites catalytiques localisés dans les pores de la zéolithe sont inaccessibles et la catalyse a donc lieu uniquement sur la surface externe conduisant à des vitesses de réactions plus faibles. De la même manière, le rendement en monoglycéride est faible (12%).

4.2.5 Généralisation du Procédé

Suite à ces travaux, l'emploi du catalyseur HMS₁-SO₃H a été généralisé au départ d'autres acides gras fonctionnels tels que l'acide thapsique, l'acide 12-hydroxystéarique et l'acide aleuritique. L'activité et la sélectivité du catalyseur HMS₁-SO₃H ont été systématiquement comparées à celles des catalyseurs Charbon sulfonique, résine A119 et zéolithe HFAU. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 4.

Quel que soit l'acide gras utilisé, le catalyseur HMS₂-SO₃H est toujours très sélectif conduisant aux différents esters avec des sélectivités allant de 86 à 99% pour des conversions supérieures à 80% (Tableau 4, entrées 1, 5, 9 et 13). Comme précédemment, l'utilisation de supports carbonés tels que A119 (Tableau 4, entrées 2, 6, 10 et 14) et Charbon-SO₃H (Tableau 4, entrées 4, 8, 12 et 15) conduit à des rendements en monoglycéride bien inférieurs (17 à 77%) à ceux obtenus avec HMS₂-SO₃H (77-92%).

La zéolithe HFAU conduit aux plus faibles rendements en monoglycéride (12-68%) (Tableau 4, entrées 3, 7 et 11).

Tableau 4 : Estérification sélective de divers acides gras polyfonctionnels catalysée par divers catalyseurs acides

Entrée	acide	Catalyseur	Produit	Temps (h)	Conversion (%)	Rdt (%)	Sélectivité (%)
1		HMS ₂ -SO ₃ H		15	99	91	92
2		A119 ^(d)		18	97	45	26
3	Juniperique ^(a)	HFAU ^(e)		25	95	12	13
4		Vulcan-SO ₃ H ^(f)		28	90	17	19
5		HMS ₂ -SO ₃ H		4	94	92	98
6		A119 ^(d)		4	93	77	83
7	Aleuritique ^(b)	HFAU ^(e)		6	90	68	75
8		Vulcan-SO ₃ H ^(f)		26	80	59	75
9		HMS ₂ -SO ₃ H		6	100	86	86
10		A119 ^(d)		7	100	44	44
11	Thapsique ^(a)	HFAU ^(e)		5	95	25	26
12		Vulcan-SO ₃ H ^(f)		7,5	99	59	59
13		HMS ₂ -SO ₃ H		6	80	77	99
14		A119 ^(d)		11	80	62	77
15	12-hydroxystearique ^(c)	Vulcan-SO ₃ H ^(f)		15	83	39	47

(a) : acide carboxylique (1mmol), glycérol (6mmol), 110°C, 2,5 % molaire de groupe sulfonique; (b) : réalisé à 70°C, (c) en présence de 10% molaire de bromure de cétyltritylammonium utilisé en tant qu'agent de transfert de phase; (d) : résine sulfonique, capacité échange de H⁺ = 4,2 mmol/g; (e) : zéolithe HFAU avec un rapport molaire Si/Al = 20, 10% massique; (f) : capacité échange de H⁺ = 0,3 mmol/g

Ces résultats montrent donc clairement que l'hydrophilie de surface importante des catalyseurs organosiliciques (HMS₁-SO₃H, HMS₂-SO₃H et SBA-15-SO₃H) peut être favorablement mise à profit pour développer des réactions hautement sélectives au départ du glycérol.

5 Autre réaction modèle

De manière à montrer que ce concept ne s'applique pas uniquement à la chimie du glycérol, nous nous sommes intéressés à l'addition sélective de l'acide maléique sur le dicyclopentadiène (Figure 16).^{19,20}

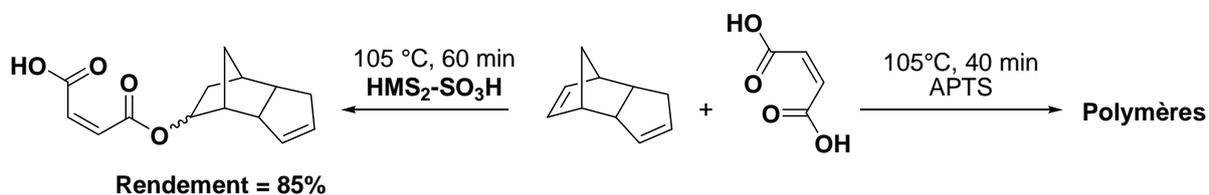


Figure 16 : Estérification sélective de l'acide maléique avec le dicyclopentadiène

Lorsque l'acide maléique est chauffé avec du dicyclopentadiène en présence de 2,5% molaire d'acide *p*-toluène sulfonique à 105°C (rapport molaire dicyclopentadiène/acide maléique = 3), l'acide maléique est totalement consommé en moins de 40 minutes et le monoester correspondant est obtenu à l'état de trace en raison d'une importante polymérisation du milieu réactionnel. En revanche, dans le cas de l'utilisation du catalyseur solide **HMS₂-SO₃H**, le monoester correspondant a été obtenu avec plus de 85% de rendement en 60 min de réaction.

6 Conclusions et Perspectives

Nous avons montré que les catalyseurs organosiliciques acides sont plus sélectifs que les catalyseurs homogènes et solides classiques. En effet, de par le caractère hydrophile de leur charpente silicique, ils sont capables de bloquer une réaction de polymérisation et ainsi conduire différents monomères avec des rendements importants (> 85%). Cette étude nous a permis **d'obtenir directement, sélectivement et sans ajout de solvant organique**, plusieurs monomères polyfonctionnels difficilement synthétisables par les voies classiques de la chimie organique.

Suite à ces études, l'INRA de Nantes a examiné les propriétés physico-chimiques de ces monoglycérides et a montré qu'une émulsion stable en phase aqueuse pouvait être obtenue en mélangeant 50% d'acide gras hydroxylé avec 50% de monoglycéride d'acide gras hydroxylé. L'activité biologique de ces émulsions aqueuses est actuellement à l'étude à l'Université de Poitiers sur des cultures cellulaires de vigne, de tabac et de tomates.

Section II : Partie Expérimentale

1 Préparation des catalyseurs siliciques

1.1 Greffage de silice KG-60-SO₃H

La silice KG (Kieselgel 60, 0,040–0,063 mm, 480–540 m² g⁻¹) provient de chez Sigma-Aldrich :

1^{ère} étape : Greffage du groupement -SH à la surface de la silice KG-60 :

La silice KG a tout d'abord été séchée pendant une nuit sous vide à 120 °C. Ensuite, dans un ballon de 250 ml, 2 g de silice ont été mis en suspension dans 150 ml de toluène anhydre. Le 3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane (3,7 g soit 19 mmol) a ensuite été introduit dans le ballon et le mélange a été porté à reflux sous agitation magnétique pendant 4 heures. Le solide récupéré (**KG-SH**) a été ensuite récupéré par filtration, lavé abondamment avec du dichlorométhane et de l'éther diéthylique afin d'éliminer l'excès de 3-mercaptopropyl)triméthoxysilane.

2^{ème} étape : Oxydation de groupe -SH en -SO₃H :

Les groupes thiol ont été oxydés avec H₂O₂ (35 wt%). Pour 1 g de **KG-SH**, un mélange de 2,04 g d'H₂O₂ et de 6,12 g de méthanol a été utilisé. Le solide **KG-SH** a été agité pendant 24 heures à température ambiante dans la solution d'H₂O₂ puis le solide a été filtré et lavé à l'eau puis à l'éthanol. Finalement, le catalyseur **KG-SO₃H** a été acidifié par une solution de H₂SO₄ (0,1M) pendant 4 heures supplémentaires avant d'être filtré et lavé abondamment à l'eau jusqu'à pH neutre. Enfin, le catalyseur **KG-SO₃H** a été séché à 60 °C sous 10⁻¹ mmHg.

1.2 Préparation du catalyseur HMS-SO₃H

Typiquement, une solution d'hexadécylamine (66,4 g, 0,275 mol) dissoute dans un mélange éthanol/eau : (323 ml/529 ml) a été additionné à du tétraéthoxysilane (TEOS)

(166,66 g, 0,8 mol) et du MPTMS dans un rapport molaire TEOS/MPTMS variant entre de 4 (39,2 g, 0,2mol) à 10 (15,7 g, 0,08 mol). Après quelques minutes d'agitation, la réaction de co-condensation démarre et la solution devient alors trouble suite à la formation d'un gel. Après 15 heures d'agitation à température ambiante, la silice **HMS-SH** précipite et est récupérée par filtration. Le tensioactif est ensuite éliminé par extraction Soxhlet à l'éthanol permettant l'obtention des silices mésoporeuse **HMS₁-SH** (obtenue avec un rapport molaire TEOS/MPTMS=4) et **HMS₂-SH** (obtenue avec un rapport molaire TEOS/MPTMS=10). Comme décrit précédemment, les groupes thiol ont été oxydés en groupes sulfonique par oxydation avec H₂O₂ (32wt%). Après agitation pendant 24 heures à température ambiante, le solide a été filtré et lavé à l'eau puis à l'éthanol. Finalement, les solides **HMS₁-SH** et **HMS₂-SH** ont été acidifiés par une solution de H₂SO₄ (0,1M) pendant 4 heures supplémentaires avant d'être filtrés, lavés abondamment à l'eau et séchés à 60 °C sous 10⁻¹ mmHg.

1.3 Préparation du catalyseur SBA-15-SO₃H

Ce catalyseur a été préparé selon la méthode de co-condensation décrite par le groupe de S.Kaliaguine¹⁶. Typiquement, 4 g de Pluronic P123 ont été dissous dans une solution d'HCl 2M (pH<1) à température ambiante. Ensuite, la solution de Pluronic P123 a été chauffée à 40 °C. Un mélange de TEOS (7,6 g, 36,9 mmol) et de MPTMS (0,8 g, 4,1 mmol) a été ensuite ajouté et l'agitation a été maintenue à 40°C pendant 1h. Une solution d'H₂O₂ (32wt%) (0,35 ml, 3,69 mmol) a été ensuite ajoutée au milieu réactionnel et le mélange réactionnel a été agité pendant 24 heures à 40 °C. Enfin, le mélange a été transféré dans un autoclave et chauffé pendant 24 heures supplémentaires à 100°C. La silice **SBA-15-SH** formée a ensuite été récupérée par filtration et séchée à 60 °C sous 10⁻¹mmHg. Le tensioactif a été éliminé par une extraction Soxhlet à l'éthanol permettant de libérer la charpente mésoporeuse.

Enfin, comme décrit précédemment, les groupes thiol ont été oxydés en groupes sulfonique par oxydation avec H₂O₂ (32wt%) et acidification avec une solution de H₂SO₄ à 0,1M.

2 Caractérisation des catalyseurs préparés

Différentes analyses physico-chimiques ont été effectuées sur les catalyseurs afin de les caractériser : mesures de la surface spécifique et du volume poreux, diffraction des rayons X, analyse élémentaire, capacité d'échange de protons H^+ .

2.1 Mesure de la surface spécifique (BET), de la distribution de la taille des pores et du volume poreux

Environ 100 mg d'échantillon sont soumis à un traitement d'activation qui consiste en un dégazage sous vide ($\approx 10^{-6}$ bar) à 90 °C pendant 1 heure puis à 120 °C pendant 8 heures (jusqu'à obtention d'une pression résiduelle de $2,6 \times 10^{-6}$ bar). Cette procédure permet d'éliminer l'eau et les vapeurs diverses restant emprisonnées dans les pores des solides. La cellule d'analyse est alors remplie de gaz inerte puis refroidie par un bain d'azote liquide. La pression partielle d'azote est alors augmentée progressivement dans la cellule par paliers dans l'intervalle P/P_0 (0,001 à 0,995) et le volume gazeux adsorbé est enregistré. Le nombre de points est de 56 et le temps d'équilibre est de 10 secondes. Une fois que la pression partielle d'azote est égale à la pression atmosphérique, l'azote adsorbé est progressivement désorbé par paliers. Les données ont été traitées suivant la méthode décrite par Barrett, Joyner et Halenda (BJH).

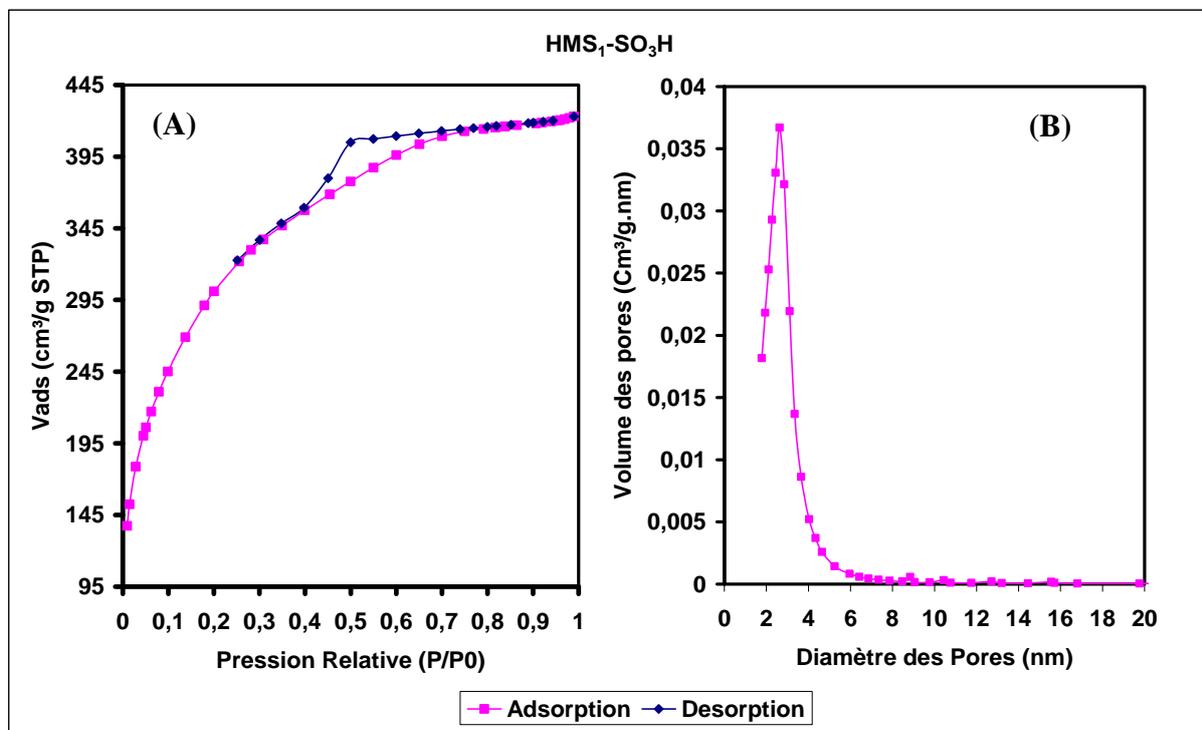


Figure 17 (A) Isotherme d'adsorption-désorption. (B) Répartition de la taille des pores obtenue pour le catalyseur HMS_1-SO_3H

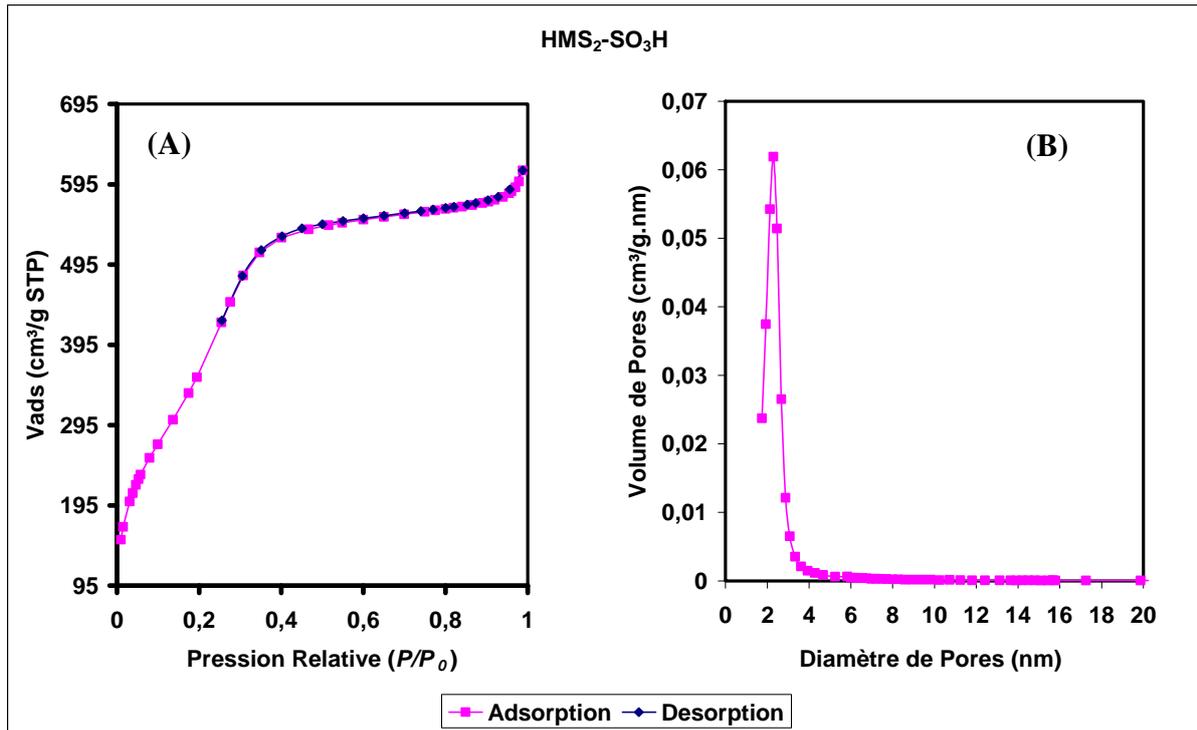


Figure 18 (A) Isotherme d'adsorption-désorption. (B) Répartition de la taille des pores obtenue pour le catalyseur HMS₂-SO₃H

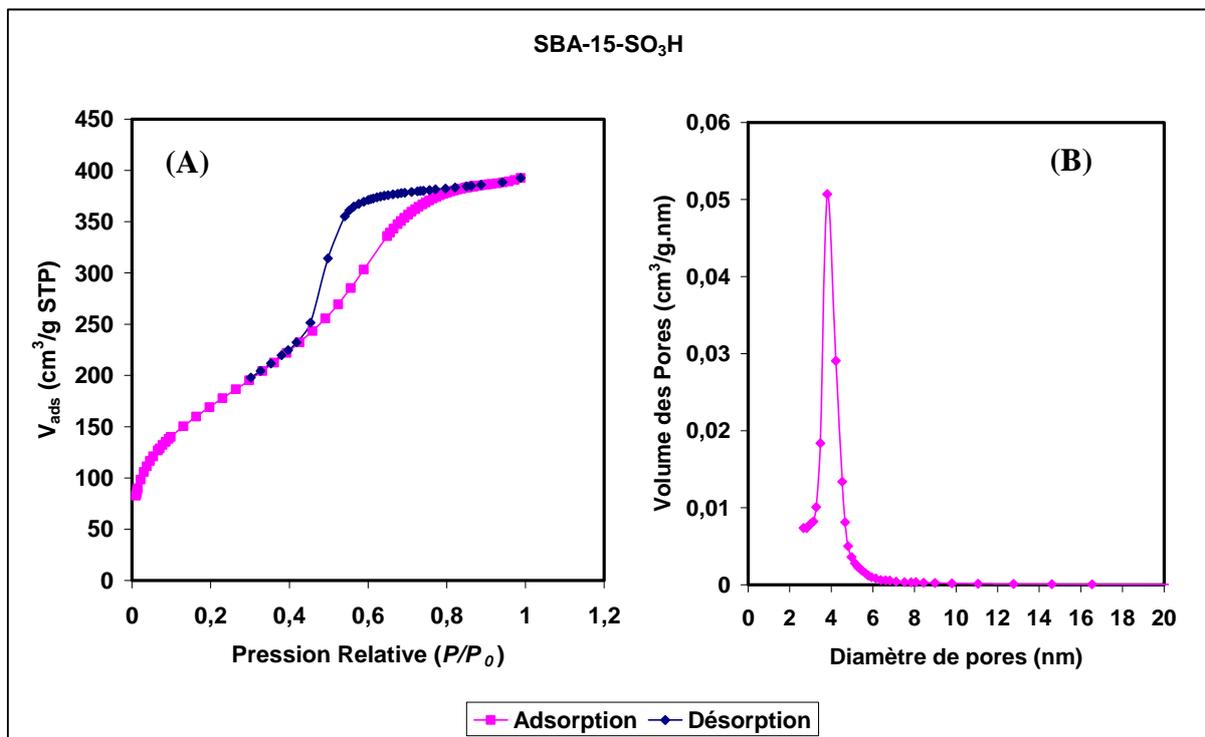
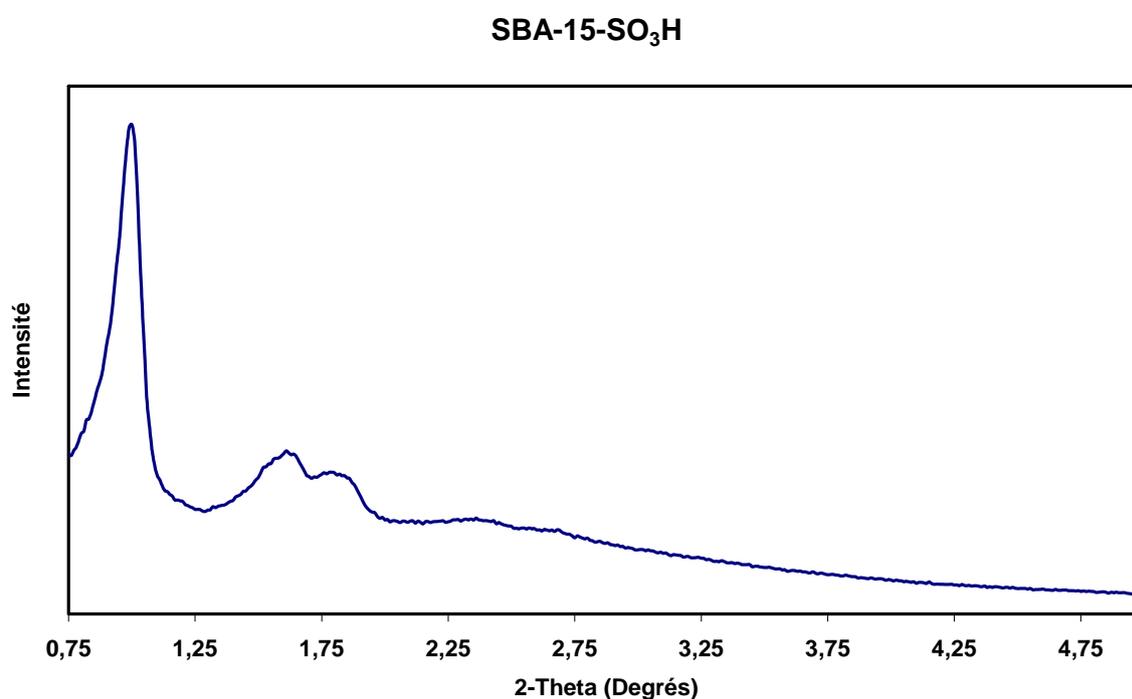


Figure 19 (A) Isotherme d'adsorption-désorption. (B) Répartition de la taille des pores obtenue pour le catalyseur SBA-15-SO₃H

2.2 Diffraction des Rayons X

Les solides sont broyés finement et placés dans le porte-échantillon. La poudre est compressée de manière à présenter une surface la plus lisse possible. Les spectres sont enregistrés selon les conditions suivantes : Acquisition $(2\theta) = 0,6^\circ - 6^\circ$, pas = $0,002^\circ$, temps d'acquisition par pas de 5 sec. L'appareillage utilisé est un BRUKER AXS D5005. La source de rayons X est une anticathode de cuivre bombardée par un faisceau d'électrons généré par une différence de potentiel de 40 kV, d'une intensité de 30 mA. Les raies $k_{\alpha 1}$ et $k_{\alpha 2}$ du Cu sont sélectionnées grâce à un monochromateur au graphite ($\lambda_{ka} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les rayons X diffractés sont détectés par un détecteur à scintillation.



2.3 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires en azote, carbone, hydrogène et soufre ont été réalisées à l'aide d'un analyseur élémentaire CE Instrument (NA 2100). Après combustion de l'échantillon, la séparation des différents composants est effectuée sur une colonne chromatographique (charbon actif). La détection est assurée par un catharomètre.

2.4 Capacité d'échange de protons H⁺

100 mg de solide ont été mis en suspension dans 10 mL d'une solution de KCl à 0,2M. Ensuite, la suspension a été agitée pendant 30 min. L'HCl libéré suite à un échange entre les protons H⁺ et les ions de potassium K⁺ a été dosé par une solution de KOH à 0,01M (dosage

réalisé à l'aide d'un pH-mètre Metrohm et d'une électrode de référence). La Figure 20 montre un exemple de courbe de dosage obtenu avec le catalyseur **SBA-15-SO₃H**

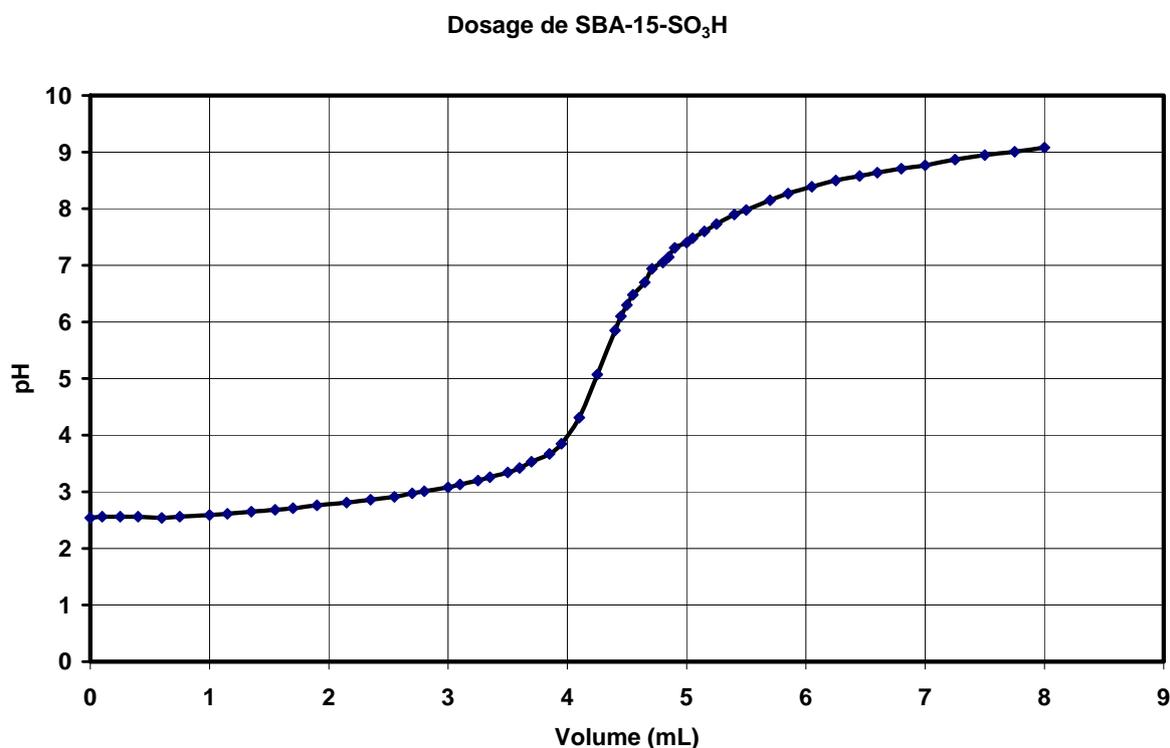


Figure 20 Exemple de dosage les catalyseurs acides

Les résultats des dosages, des capacités d'échange de protons H^+ des catalyseurs acides, ainsi que les analyses élémentaires sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 Résultats d'analyse élémentaire sont comparés avec la capacité d'échange des protons H^+

Catalyseur	S* (%)	Capacité d'échange d' H^+ (mmol.g ⁻¹)
KG-60-SO ₃ H	2,68 (0,89)	0,37
HMS ₁ -SO ₃ H	4,86 (1,52)	0,21
HMS ₂ -SO ₃ H	2,18 (0,68)	0,24
SBA-15-SO ₃ H	3,69 (1,15)	0,44

(*) le teneur en soufre est mesuré par l'analyse élémentaire et les valeurs entre parenthèse sont le teneur théorique en groupement sulfonique $-SO_3H$ calculés à partir des résultats de l'analyse élémentaire

La différence observée entre les résultats d'analyse élémentaire et de capacité d'échange des protons est liée à la formation de ponts disulfures pendant la synthèse des

solides et/ou à des protons sulfoniques non accessible lors du dosage. Le même phénomène est observé dans la littérature.

3 Test catalytique :

3.1 Origine des réactifs :

Le glycérol a été fournis par la société Stéarinerie Dubois. Tous les acides hydroxylés ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans aucune purification.

3.2 Mode opératoire de préparation des monoglycérides

1 mmol d'acide gras hydroxylé, 6 mmol de glycérol et 2,5% molaire de groupes sulfonique supportés sur silice ont été mélangés dans un ballon et agités à 110 °C (70 °C dans le cas d'acide aleuritique) sous air. A la fin de la réaction (déterminé par GPC), les produits de la réaction ont été directement extraits du glycérol par de l'acétate d'éthyle (2 x 3 mL). La phase organique a été évaporée et les dérivés d'esters ont finalement été purifiés par colonnes chromatographique sur gel de silice (Kieselgel 60Å, 40-63 µm, Surface: 550 m²g⁻¹) en utilisant un mélange d'acétate d'éthyle-heptane (7/3) comme éluant pour les esters d'acides juniperique, aleuritique et thapsique et 1/1 pour l'ester de l'acide 12-hydroxystéarique. Tous les monoglycérides d'acides gras hydroxylés ont été obtenus sous la forme d'un solide blanc.

3.3 Sélective estérification d'acide maléique avec dicyclopentadiène.

1 mmol d'acide maléique, 3 mmol de dicyclopentadiène et 2,5% molaire de groupes sulfonique supportés sur silice ont été mélangés dans un ballon et agité à 105 °C. Après la consommation totale de l'acide maléique, le brut est dilué dans 3 mL d'acétate d'éthyle et purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (Kieselgel 60, 0,040–0,063 mm) à l'aide d'un mélange d'acétate d'éthyle/heptane comme éluant. L'ester récupéré est un produit huileux, visqueux et de couleur jaune claire.

3.4 Caractérisation de produits

3.4.1 Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse des produits obtenus a été réalisée à l'aide d'une chromatographie Varian 3300 équipée d'une colonne capillaire BPX5 (diamètre intérieur : 0,22 mm, longueur 12m et épaisseur de phase : 0,25 µm) fournie par SGE, un détecteur à ionisation de flamme ainsi que

d'un injecteur on-column. Les conditions d'analyses ont été basées sur les conditions utilisées par Selmi et coll²¹ et sont les suivantes :

- Température de l'injecteur : température ambiante
- Température du détecteur : 350°C
- Programmation du four :

50 °C $\xrightarrow{15\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 170 °C $\xrightarrow{7\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 230 °C $\xrightarrow{10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 327 °C $\xrightarrow{5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 370 °C (palier 7 min)

- Pression en tête de colonne: 0,069 bar
- Gaz vecteur : azote (20mL/min)
- Air : 300 ml/min
- Hydrogène : 30 ml/min

Le calcul de la conversion en acides gras hydroxylés ainsi que la sélectivité de chacun des produits ont nécessité un étalonnage externe de la GPC. Les différents coefficients de réponse des réactifs et produits sont présentés dans le Tableau 6 :

Tableau 6 Coefficients de réponses des réactifs utilisés et des produits obtenus

Composés	Coefficient des Réponses	Composés	Coefficient des Réponses
	0,749		0,805
	0,826		0,669
	0,661		0,748
	1,031		1,864
	0,816		

a) Préparation des échantillons : silylation

En raison de la présence de nombreux groupements hydroxyle, l'analyse du mélange réactionnel nécessite une silylation préalable de l'échantillon avant analyse GPC. La méthode de silylation appliquée est celle décrite par S. H. Langer.²² Cette technique permet de quantifier le glycérol, les acides gras hydroxylés, les monoglycérides.

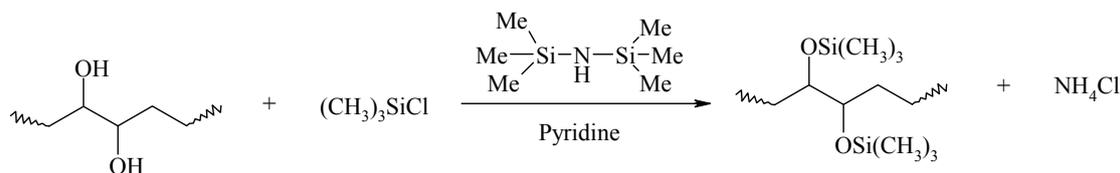


Figure 21 Réaction de silylation des différents groupes hydroxyles

Le mode opératoire de cette réaction est le suivant :

Dans un pilulier en verre, 30 à 50 mg de mélange réactionnel sont dissous dans 0,41 ml de pyridine. Après dissolution totale (avec chauffage), 0,21 ml d'hexaméthylidisilazane et 0,11 ml de triméthylchlorosilane sont additionnés. Le mélange est agité vigoureusement puis laissé au repos quelques minutes de manière à décanter les sels de pyridinium obtenus (une centrifugation du mélange (5 min à 3000 tr/min) peut être réalisée). Ensuite, 0,1 µl de la phase liquide est alors injecté en CPG.

3.4.2 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires en azote, carbone, hydrogène et soufre ont été réalisées en utilisant le même appareillage que décrit ci-dessus.

3.4.3 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil à transformé de Fourier Perkin Elmer, les échantillons ont été analysés purs par réflexion sur diamant.

3.4.4 Spectroscopie RMN

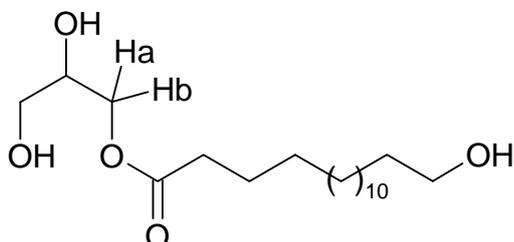
Les spectres ^1H et ^{13}C ont été réalisés sur un appareil Bruker Avance 300 DPX 300 avec une fréquence de 300 MHz pour le ^1H et 75 MHz pour le ^{13}C .

3.4.5 Point de fusion :

Les mesures de point de fusion des produits purs obtenus ont été effectuées sur un banc Kofler.

4 Analyse des différents produits obtenus

16-hydroxyhexadécanoate de 2,3-dihydroxypropyle (monoglycérade d'acide juniperique)



RMN ^1H (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ (ppm) : 1,26 (m, 20H, CH_2), 1,52 (m, 2H, CH_2), 1,65 (m, 2H, CH_2), 1,76 (m, 2H, CH_2), 2,36 (t, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz), 3,89 (t, 2H, CH_2OH , $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz), 4,13 (d, 2H, CH_2OH , $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz), 4,46 (m, 1H, CHOH), 4,67 (dd, 1H, CHa , $^2J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz), 4,74 (dd, 1H, CHb , $^2J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz), 5,88 (s, 1H, OH), 6,51 (s, 1H, OH), 6,86 (s, 1H, OH).

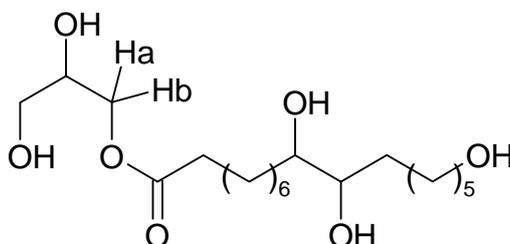
RMN ^{13}C (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ (ppm) : 26,2 (CH_2), 27,4 (CH_2), 30,2-30,9 (CH_2), 34,7 (CH_2), 35,2 (CH_2), 62,9 (CH_2O), 65,2 (CH_2O), 67,6 (CH_2O), 71,8 (CHOH), 174,6 ($\text{C}=\text{O}$).

Infrarouge (neat) ν : 1172, 1192, 1391, 1462, 1733 ($\text{C}=\text{O}$), 2848 ($\text{C}-\text{H}$), 2915 ($\text{C}-\text{H}$), 3310 ($\text{O}-\text{H}$) cm^{-1}

Analyse Élémentaire: Calculée pour : $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_4$: %C 65,86, %H 11,05. Mesurée : %C 65,79; %H 11,03

Point de Fusion = 74-75°C

9,10,16-trihydroxyhexadécanoate de 2,3-dihydroxypropyle (Monoglycérade d'acide aleuritique)



RMN ^1H (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ (ppm) : 2,72 (m, 8H, CH_2), 3,06 (m, 6H, CH_2), 3,27 (m, 8H, CH_2), 3,79 (t, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz), 5,30 (m, 2H, 2 x CHOH), 5,34 (t, 2H, CH_2OH , $^3J_{\text{HH}} =$

6,4 Hz), 5,6 (d, 2H, CH₂OH, ³J_{HH} = 5,4 Hz), 5,94 (m, 1H, CHOH), 6,14 (dd, 1H, CHa, ²J_{HH} = 11,1 Hz, ³J_{HH} = 6,3 Hz), 6,20 (dd, 1H, CHb, ²J_{HH} = 11,1 Hz, ³J_{HH} = 4,5 Hz), 6,5 (pic large, 2H, 2 x OH), 7,25 (pic large, 2H, 2 x OH), 7,41 (pic large, 1H, OH)

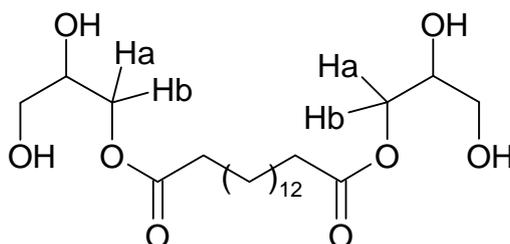
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 23,9 (CH₂), 24,4 (CH₂), 24,7 (CH₂), 24,8 (CH₂), 27,8-28,4 (CH₂), 31,7 (CH₂), 32,6 (CH₂), 33,3 (CH₂), 62,1 (CH₂OH), 62,5 (CH₂OH), 64,3 (CH₂OH), 69,4 (CHOH), 73,6 (CHOH), 76,4 (CHOH), 173,5 (C=O).

Infrarouge (neat) v: 1047, 1172, 1413, 14642, 1736 (C=O), 2849 (C-H), 2927 (C-H), 3338 (O-H) cm⁻¹

Analyse Élémentaire : Calculée pour : C₁₉H₃₈O₇: %C 60,29; %H 10,12. Mesurée : %C 60,49; %H 9,80.

Point de Fusion =54-55°C

16-hydroxy hexadécanoate de Bis(2,3-dihydroxypropyle) (bis monoglycérade d'acide thapsique)



RMN ¹H (300 MHz, C₅D₅N) δ (ppm) : 1,21 (m, 20H, CH₂), 1,67 (m, 4H, CH₂), 2,37 (t, 4H, CH₂, ³J_{HH} = 7,5 Hz), 4,13 (d, 2H, CH₂OH, ³J_{HH} = 5,5 Hz), 4,46 (m, 2H, CHOH), 4,66 (dd, 1H, CHa, ²J_{HH} = 11,1 Hz, ³J_{HH} = 6,3 Hz), 4,74 (dd, 1H, CHb, ²J_{HH} = 11,1 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz), 5,03 (large s, 2H, OH), 6,79 (large s, 2H, OH).

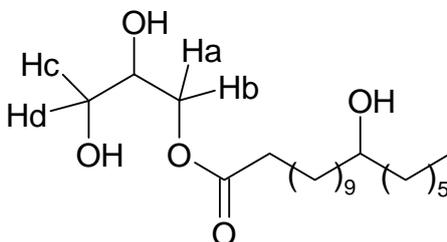
RMN ¹³C (75 MHz, C₅D₅N) δ (ppm) : 24,4 (CH₂), 28,5-29,0 (CH₂), 33,8 (CH₂), 63,4 (CH₂O), 65,9 (CH₂O), 70,1 (CHOH), 172,9 (C=O).

Infrarouge (neat) v: 1167, 1195, 1242, 1286, 1387, 17323 (C=O), 2848 (C-H), 2915 (C-H), 3239 (O-H) cm⁻¹

Analyse Élémentaire : Calculée pour : C₂₂H₄₂O₈: %C 60,81; %H 9,74. Mesurée : %C 60,95; %H 9,71

Point de Fusion=85-86°C

12-hydroxyoctadécanoate de 2,3-dihydroxypropyle (Monoglycéride d'acide 12-hydroxystéarique)



RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,82 (t, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz), 1,20 (m, 24H, CH_2), 1,36 (m, 2H, 2 CH_2), 1,56 (m, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz), 2,28 (t, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz), 3,53 (dd, 2H, CHc , $^2J_{\text{HH}} = 11,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz), 3,53 (dd, 2H, CHd , $^2J_{\text{HH}} = 11,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz), 3,86 (m, 1H, CHOH), 4,08 (m, 3H, CHaHb , CHOH), un groupement OH n'est pas vu.

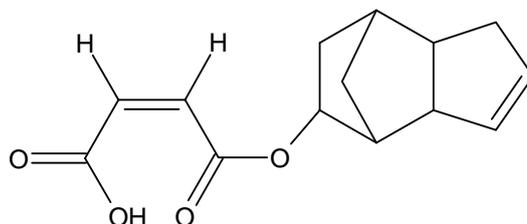
RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,5 (CH_3), 23,0 (CH_2), 25,9 (CH_2), 26,0 (CH_2), 29,4-30,0 (CH_2), 32,1 (CH_2), 34,5 (CH_2), 37,8 (CH_2), 63,7 (CH_2O), 65,5 (CH_2O), 70,6 (CHOH), 72,4 (CHOH), 174,7 ($\text{C}=\text{O}$).

Infrarouge (neat) ν : 1059, 1175, 1464, 1729 ($\text{C}=\text{O}$), 2850 ($\text{C}-\text{H}$), 2926 ($\text{C}-\text{H}$), 3338 ($\text{O}-\text{H}$) cm^{-1}

Analyse Élémentaire : Calculée pour : $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ %C 64,25, %H 11,30. Mesurée : %C 64,66, %H 11,48.

Point de Fusion=72-73°C

(2Z)-4-(3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1H-4,7-methanoinden-5-yloxy)-4-oxo acide but-2-énoïque



RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,27 (m, 2H, CH_2); 1,45 (m, 2H, CH_2), 1,80 (m, 2H, CH_2); 1,82 (m, 1H, CH); 2,01 (m, 1H, CH); 2,08 (m, 1H, CH); 2,53 (m, 1H, CH); 4,76 (m,

1H, CHO); 5,36 (m, 1H, CH); 5,64 (m, 1H, CH) ; 6,24 (d, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 12,6$ Hz); 6,34 (d, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 12,6$ Hz), CO₂H n'est pas vu.

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 29,9 (CH₂), 39,2 (CH₂), 39,8 (CH₂), 42,8 (CH), 43,8 (CH), 46,8 (CH), 52,0 (CH), 81,1 (CH), 130,8 (CH), 131,4 (CH), 134,2 (CH), 137,2 (CH), 165,7 (C=O), 168,5 (C=O).

Infrarouge (neat) ν: 990, 1053, 1167, 1412, 1634 (COOH), 1720 (C=O), 2845 (C-H), 2957 (C-H), 3343 (O-H) cm⁻¹

Analyse Élémentaire : Calculée pour : C₁₄H₁₆O₄: %C 67,73, %H 6,50. Mesurée : %C 67,85 %H 6,82

Références Bibliographiques

- 1- R. Franke, I. Briesen, T. Wojciechowski, A. Faust, A. Yephremov, C. Nawrath, L. Schreiber, *Phytochemistry*, 66, (2005) 2643.
- 2- http://www.unil.ch/dbmv/page40231_en.html
- 3- T. Min Kuo, H. W. Gardner, *Lipid Biotechnology*, Chapter 12, (2002) ISBN: 0-8247-0619-6.
- 4- J-P. Douliez, *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, (2004) 507.
- 5- G. Calu, *SpectroSciences*, <http://www.spectrosciences.com/spip.php?article51>, (2006).
- 6- <http://www.uky.edu/~dhild/biochem/19/lect19.html>
- 7- C. Nawrath, *American Society of Plant Biologists*, (2002) doi: 10.1199/tab.0021
- 8- M. Fauth, P. Schweizer, A. Buchala, C. Markstädter, M. Riederer, T. Kato, and H. Kaus, *Plant Physiol.*, 117, (1998) 1373.
- 9- http://www.ifen.fr/uploads/media/dossier09_02.pdf
- 10- Y. Pouilloux, S. Abro, C. Vanhove, J. Barrault, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 149, (1999) 243.
- 11- V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque and D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 6, (2007) 634.
- 12- M. da S. Machado, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, D. Cardoso, A. M. de Guereñu, *Applied Catalysis A: General*, 203, (2000) 321.
- 13- A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, 12, (2000) 1403.
- 14- W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet, and P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 182, (1999) 156.
- 15- S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Comm.*, 11, (1996) 1367.
- 16- B. Sow, S. Hamoudi, M. H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, 79, (2005) 129.
- 17- Liste de produits, ROHM and HASS, 1^{ère} édition, décembre (1993).
- 18- L. Rao, *Resonance*, 12, (2007) 65.

- 19- K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2605.
- 20- M. A. Harmer, Q. Sun, *Applied Catalysis A: General*, *221*, **(2001)** 45.
- 21- B. Selmi, D. Thomas, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, *75*, **(1998)** 691.
- 22- S. H. Langer, S. Connell, I Wender, *J. Org. Chem.*, *23*, **(1958)** 50.

Significant enhancement on selectivity in silica supported sulfonic acids catalyzed reactions†

Ayman Karam,^a Yanlong Gu,^a François Jérôme,^{*a} Jean-Paul Douliez^b and Joël Barrault^a

Received (in Cambridge, UK) 27th February 2007, Accepted 22nd March 2007

First published as an Advance Article on the web 5th April 2007

DOI: 10.1039/b702997g

Thanks to strong hydrophilic interactions between reaction products and the catalyst surface, mesoporous silica supported sulfonic sites were found to be much more selective than homogeneous and common solid acid catalysts.

Silica immobilized molecular catalysts (SIMCs) has become a very promising tool for catalysis since recent researches showed a clear synergistic effect between the immobilized catalytic entities and the siliceous support.¹ Based on this strategy new and fascinating concepts recently emerged which gave access to multifunctional catalysts,² stabilisation of metal nanoparticles,³ chiral materials⁴ or the preparation of molecularly imprinted polymers.⁵ However, the catalytic performance, activity and selectivity, of these SIMCs is usually lower than that of the corresponding homogeneous molecular catalysts. This lower catalytic activity is mainly due to a poorer accessibility of the catalytic sites caused by the steric hindrance and/or the high hydrophilicity of the inorganic solid support. In order to circumvent these issues, few strategies were developed such as the use of mesoporous silica framework with high specific areas⁶ or the silica surface derivatization.⁷ However, even if these promising methods succeeded to increase the catalytic activities of the resulting SIMCs, they do not allow to improve their selectivity. Zeolites are one of the most spectacular examples of siliceous heterogeneous catalysts able to reach higher selectivity than homogeneous catalysts thanks to their shape selectivity.⁹ However, their small pore openings limit their applications to weakly sterically hindered organic substrates. More recently, reported studies showed that silica supported nanoparticles³ or ionic liquid films⁸ can also afford selective processes but their long term stability on the solid support still remain a difficult challenge.³

Here we wish to report that the hydrophilicity of mesoporous SIMCs, usually considered as a drawback for the diffusion of organic substrates, can be favorably used to perform highly selective processes starting from unprotected polyfunctional organic derivatives. To our delight, mesoporous silica supported sulfonic groups were able to block a side polymerization process affording monomers with (i) selectivity higher than homogeneous and usual solid acid catalysts and (ii) high catalytic activity. The consideration of the hydrophilicity of mesoporous SIMCs allowed

us to selectively and easily (no chemical modification of the silica surface) synthesize in an one step process various polyfunctional derivatives not accessible by conventional catalytic or organic routes.

Selective esterification of fatty hydroxylated carboxylic acids with glycerol was first studied as a model reaction for this purpose. This reaction is of great importance for supramolecular chemistry since the esterified products exhibit a broad polymorphism.¹⁰ The selectivity here is the main problem since a rapid polymerisation reaction between reactants can occur making difficult the formation of the targeted amphiphilic monoesters with high yield. First, esterification of glycerol with 16-hydroxyhexadecanoic acid (juniperic acid) was studied at 110 °C in the presence of 2.5 mol% of *p*-toluene sulfonic acid (PTSA) as reference homogeneous catalyst. As expected, using PTSA, the resulting amphiphilic monomer was obtained with yield lower than 35% because of a rapid polymerization of the reactants (Fig. 1).

In order to increase the selectivity of this reaction, we immobilized sulfonic groups over three different kinds of mesoporous silica. These porous materials are known to be highly polar¹¹ and strong hydrophilic interactions between the silica framework and glycerol are expected to favor a rapid desorption of the targeted amphiphilic monomer from the catalytic surface avoiding thus the polymerization reactions.

Synthesis of mesoporous silica-supported sulfonic groups, with different pore diameters, was carried out according to known procedures using tri-block P123 and hexadecylamine as templates for mesoporous silica SBA-SO₃H and HMS-SO₃H respectively.¹¹

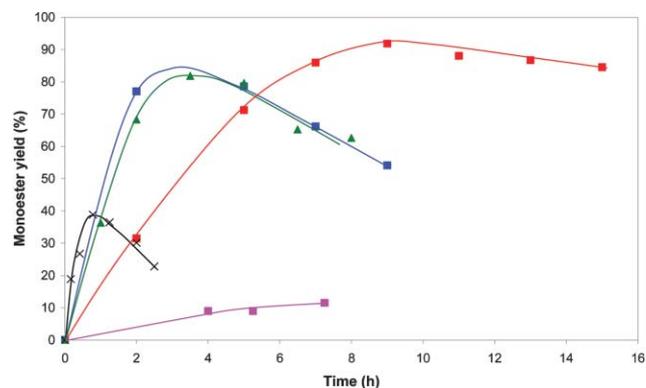
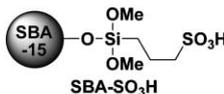
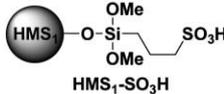
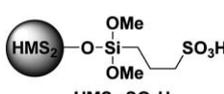


Fig. 1 Comparison of kinetic profiles between (blue) SBA-15-SO₃H, (green) HMS₁-SO₃H, (red) HMS₂-SO₃H, (x) PTSA and (pink) blank. From heterogeneous catalysts, maximum yields are obtained at 95% conversion of carboxylic acid. In the case of PTSA the maximum monomer yield is reached at only 75% conversion.

^aUniversité de Poitiers, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, LACCO UMR 6503 CNRS-Université de Poitiers, 40 avenue du recteur pineau, 86022, Poitiers, FRANCE. E-mail: francois.jerome@univ-poitiers.fr; Fax: +33 (0)5 49 45 33 49; Tel: +33 (0)5 49 45 40 52
^bINRA Nantes, BIA équipe Interfaces et Systèmes Dispersés, rue de la Géraudière, 44316, Nantes, FRANCE. E-mail: douliez@nantes.inra.fr; Fax: +33 (0)2 40 67 50 84; Tel: +33 (0)2 40 67 50 83

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental. See DOI: 10.1039/b702997g

	Surface area ^a (m ² /g)	Pore diameter ^b (nm)	H ⁺ exchange capacity ^c (mmol/g)
 SBA-SO ₃ H	742	3.5	0.44
 HMS ₁ -SO ₃ H	1093	2.8	0.21
 HMS ₂ -SO ₃ H	1290	2.3	0.24

^a: measured by BET; ^b: calculated from the adsorption branch of the N₂ isotherm using the BJH method; ^c: determined by potentiometric titration

Scheme 1 Physicochemical properties of prepared acid SIMCs.

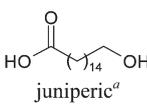
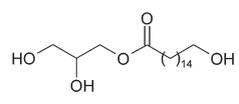
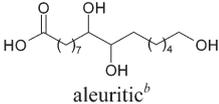
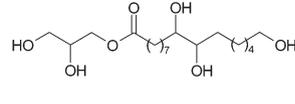
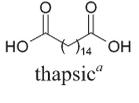
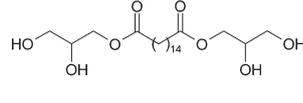
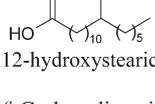
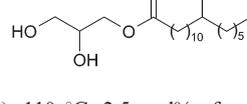
HMS₁-SO₃H and HMS₂-SO₃H differ each other from the initial organosilane/TEOS molar ratio (see Electronic Supplementary Information[†]). Physico-chemical properties of these materials are given in Scheme 1.

To our delight, mesoporous SBA-SO₃H and HMS₁-SO₃H materials with pore diameters of 3.5 nm and 2.8 nm respectively appeared to be much more selective than homogeneous PTSA affording more than 81% yield into the desired amphiphilic monomer (Fig. 1). As we expected, in neat glycerol, the great affinity of the silica framework for this hydrophilic triol allowed a rapid desorption of the monoester from the catalyst surface limiting thus the formation of polymers as it was the case with PTSA. After total consumption of the starting carboxylic acid, the monomer yield drops due to intermolecular transesterification between two monomer units (Fig. 1). Using mesoporous silica

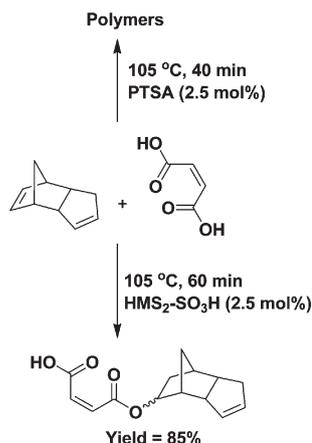
catalyst with smaller pore opening such as HMS₂-SO₃H (2.3 nm), the reaction rate decreased due to a poorer accessibility of the catalytic sites but interestingly the yield into the desired amphiphilic monomer was increased from 81% to 92% (Fig. 1). This selectivity improvement is probably due to a synergistic effect between the siliceous hydrophilicity and the significant steric hindrance of HMS₂-SO₃H. This effect was also clearly illustrated at the end of the reaction since after total consumption of the starting carboxylic acid, the monomer yield remains quite stable for more than 8 h (Fig. 1).

The scope of this method was then studied by conducting it starting from different functional carboxylic acids (aleuritic, thapsic and 12-hydroxystearic acid) and the efficiency of HMS₂-SO₃H was compared to other known solid acid catalysts such as cation exchange resin (A119), zeolite (HFAU) and sulfonated carbon (Carb-SO₃H) prepared as described elsewhere.¹² Whatever the starting functional carboxylic acid, the HMS₂-SO₃H was found to be the more selective solid catalyst affording the ester derivatives with selectivity of 86–99% range at conversion levels higher than 80% (Table 1). Replacement of the siliceous support by a carbonaceous or polystyrene framework led to a dramatic drop of the different targeted esters yield from 77–92% range for HMS₂-SO₃H to 25–77% range for A119 and 17–59% range for Carb-SO₃H pushing forward the great contribution of the siliceous hydrophilicity on the reaction selectivity (Table 1). HFAU zeolite is the less selective solid acid catalyst affording ester derivatives with only 12–68% yield (Table 1). The greater selectivity obtained with HMS₂-SO₃H by comparison to the siliceous HFAU is probably due to an easier diffusion of reactants within the HMS₂ porous network (HFAU pore opening = 0.74 nm vs 2.3 nm for HMS₂-SO₃H) and to the stronger acidity of sulfonic groups. These results clearly evidenced that the mesoporous siliceous framework

Table 1 selective esterification of various polyfunctional carboxylic acids over HMS₂-SO₃H

Acid	Catalyst	Product	Time/h	% Conversion	% Yield	% Selectivity
 juniperic ^a	HMS ₂ -SO ₃ H		15	99	91	92
	A119 ^d		18	97	25	26
	HFAU ^e		25	95	12	13
	Carb-SO ₃ H ^f		28	90	17	19
 aleuritic ^b	HMS ₂ -SO ₃ H		4	94	92	98
	A119 ^d		4	93	77	83
	HFAU ^e		6	90	68	75
	Carb-SO ₃ H ^f		26	80	59	75
 thapsic ^a	HMS ₂ -SO ₃ H		6	100	86	86
	A119 ^d		7	100	44	44
	HFAU ^e		5	95	25	26
	Carb-SO ₃ H ^f		7.5	99	59	59
 12-hydroxystearic ^c	HMS ₂ -SO ₃ H		6	80	77	99
	A119 ^d		11	80	62	77
	Carb-SO ₃ H ^f		15	83	39	47

^a Carboxylic acid (1 mmol), glycerol (6 mmol), 110 °C, 2.5 mol% of supported sulfonic groups. ^b Carried out at 70 °C. ^c In the presence of 10 mol% of cetyltrimethylammonium bromide as a phase transfer agent. ^d Cation exchange resin, H⁺ exchange capacity = 4.2 mmol/g. ^e Zeolite HFAU with total framework Si/Al ratio of 20, 10 wt%. ^f H⁺ exchange capacity = 0.3 mmol g⁻¹.



Scheme 2 Selective addition of maleic acid to dicyclopentadiene over HMS₂-SO₃H.

hydrophilicity of SIMCs can be favorably used to closely control the selective and direct transformation of unprotected polyfunctional carboxylic acids. Moreover, it is noteworthy that this selectivity improvement was not to the detriment of the catalytic activity as it is generally the case since HMS₂-SO₃H exhibits similar and, even in some cases, higher catalytic activities than other solid acid catalysts.

In order to demonstrate that the consideration of the silica hydrophilicity of SIMCs was not only applicable to the selective esterification of functional carboxylic acids with glycerol, we then moved on to the reaction of dicyclopentadiene with maleic acid as another model reaction. Direct and selective nucleophilic addition of functional carboxylic acids to diene instead of alkyl halide is an attractive salt free method for organic chemists especially for the synthesis of monomer for polyester resins.¹³ When maleic acid was heated at 105 °C in the presence of three times excess of dicyclopentadiene and 2.5 mol% of PTSA, the maleic acid was totally consumed in less than 40 min (Scheme 2). However, in these conditions, the formation of the targeted 10-membered ring ester was not produced and a rapid gelification of the reaction media was observed suggesting a polymerization of reactants. When PTSA was replaced by HMS₂-SO₃H (2.5 mol% of supported sulfonic groups), the selectivity of the reaction was considerably improved since, even using three times excess of dicyclopentadiene, the starting maleic acid is totally converted into more than 85% of monoester adduct in less than 1 h (Scheme 2).

In conclusion we report here that acid mesoporous SIMCs are more selective than homogeneous or usual solid acid catalysts for the direct transformation of unprotected polyfunctional substrates. This remarkable selectivity improvement is due to the natural hydrophilic nature of their siliceous framework which allows a

rapid desorption of the reaction products from the catalyst surface inhibiting thus polymerization reactions. Moreover, in the particular case of mesoporous acid SIMCs with pore diameter of 2.3 nm, a synergistic effect between the steric hindrance of the porous network and the siliceous hydrophilicity is observed affording acid solid catalyst able to reach unprecedented selectivity.

Authors thank the french Ministry of Research and the CNRS for their financial support and the postdoctoral grant for YG. AK is also grateful to the Syrian government for his PhD grant.

Notes and references

- 1 T. Takahashi, T. Watahiki, S. Kitazume, H. Yasuda and T. Sakahura, *Chem. Commun.*, 2006, **15**, 1664; A. P. Wight and M. E. Davis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3589; P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 163; A. Stein, B. J. Melde and R. C. Schrodner, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1403.
- 2 R. K. Zeidan, S.-J. Hwang and M. E. Davis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 6332.
- 3 Z. Hou, N. Theysen and W. Leitner, *Green Chem.*, 2007, **7**, 127; Q. Yang, S. Ma, J. Li, F. Xiao and H. Xiong, *Chem. Commun.*, 2006, **23**, 2495; G. Budroni and A. Corma, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 3328; P. Barbaro, C. Bianchini, V. Da Santos, A. Meli, S. Moneti, R. Psaro, A. Scaffidi, L. Sordelli and F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7065; D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7852.
- 4 C. Li, H. Zhang, D. Jiang and Q. Yang, *Chem. Commun.*, 2007, **6**, 547; M. Heitbaum, F. Glorius and I. Escher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 4732; D. A. Annis and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4147.
- 5 K. Lettau, A. Warsinke, A. Laschewsky, K. Mosbach, E. Yilmaz and F. W. Scheller, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2745; C. I. Lin, A. K. Joseph, C. K. Chang, Y. C. Wang and Y. D. Lee, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **481**, 175; E. Yilmaz, K. Haupt and K. Mosbach, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 2115; A. Katz and M. E. Davis, *Nature*, 2000, **403**, 286.
- 6 For review see: A. Tagushi and F. Schütz, *Mesoporous Microporous Mater.*, 2004, **77**, 1; D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels and P. A. Jacobs, *Chem. Rev.*, **102**, 3615; A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2373.
- 7 For recent work see: J. D. Bass, A. Solovoyov, A. J. Pascall and A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **128**, 3737.
- 8 Y. Gu, C. Ogawa and S. Kobayashi, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 175; Y. Gu, C. Ogawa, J. Kobayashi, Y. Mori and S. Kobayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 7217; B. Karimi and D. Enders, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 1237; K. Yamagushi, C. Oshida, S. Uchida and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 530.
- 9 For recent work see D. Lesthaeghe, B. De Sterck, V. Van Speybroeck, G. B. Martin and M. Waroquier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1; S. Inagaki, K. Kamino, E. Kikuchi and M. Matsukata, *Appl. Catal., A*, 2007, **318**, 22; B. De Menorval, P. Ayrault, N. S. Gnep and M. Guisnet, *Catal. Lett.*, 2004, **98**, 211.
- 10 J. P. Douliez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15694; J. P. Douliez, J. Barrault, F. Jérôme, A. Heredia, L. Navailles and F. Nallet, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 30.
- 11 I. K. Mbaraka, D. R. Radu, V. S.-Y. Lin and B. H. Shanks, *J. Catal.*, 2003, **219**, 329.
- 12 V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque and D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 2007, **6**, 634.
- 13 K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 2605.

Chapitre II
Conception de Catalyseurs Solides Acides
Stables en Phase Aqueuse : Conversion de la
Glycérine

Section I : Résultats et discussion

1 Contexte général

Si les catalyseurs siliciques présentés dans le chapitre 1 se sont avérés performants pour contrôler la sélectivité des réactions impliquant le glycérol, leur stabilité à long terme représente aujourd'hui un obstacle majeur à leur utilisation. En effet, les catalyseurs siliciques sont stables uniquement en présence de glycérol de très haute pureté (99,9%, grade pharmaceutique). Le glycérol produit par l'industrie des huiles végétales, aussi appelé glycérine, est un mélange principalement composé de glycérol et d'eau. La teneur en eau varie en fonction du procédé utilisé et, en moyenne, la glycérine contient 10 à 20% d'eau. Notons que des sels résiduels peuvent également être présents. La présence d'eau dans la glycérine est aujourd'hui un obstacle majeur dans la conception de catalyseurs solides pour la conversion du glycérol.^{1,2,3,4} En effet, en présence d'eau, de nombreux catalyseurs sont instables et sont rapidement désactivés après seulement quelques heures d'utilisation. Pour cette raison, le glycérol est généralement purifié par distillation de manière à éliminer toute trace d'eau. Cependant cette étape de purification est « énergivore » et néfaste à la fois pour le coût économique et environnemental des procédés basés sur l'utilisation du glycérol. Pour cette raison, le développement de catalyseurs solides stables capables de convertir directement la glycérine en produits de plus haute valeur ajoutée est devenu un défi majeur.

Dans la littérature, les résines échangeuses d'ions (ex : Amberlysts ou Nafions) et les zéolithes ont été rapportées comme des catalyseurs très stables en phase aqueuse. Cependant, l'encombrement stérique important de leur structure (et donc l'accessibilité des sites catalytiques) représente aujourd'hui un frein à leur utilisation massive en synthèse organique.

Dans ce chapitre, nous avons exploré l'utilisation d'une nouvelle famille de matériaux appelée « Periodic Mesoporous Organosilica » (PMO) qui se sont avérés être beaucoup plus stables et plus performants que les catalyseurs siliciques présentés dans le chapitre 1. Au cours de ce chapitre, nous ferons tout d'abord un rappel bibliographique sur la synthèse et les caractéristiques des PMOs. Ensuite nous verrons comment les propriétés de ces nouveaux matériaux peuvent être mises à profit pour envisager la conversion directe de la glycérine.

2 Periodic Mesoporous Organosilica : état de l'art

En 1999, les groupes d'Ozin,⁵ de Stein⁶ et d'Inagaki,⁷ ont indépendamment développé une nouvelle classe de nanocomposites organiques/inorganiques dénommée dans la littérature « Periodic Mesoporous Organosilica (PMO) ». Contrairement aux catalyseurs siliciques

présentés dans le chapitre 1, les PMOs sont caractérisés par la présence de groupes organiques localisés à l'intérieur même des parois de la structure mésoporeuse. La Figure 1 représente schématiquement la structure des PMOs.

La synthèse des PMOs est inspirée de la synthèse des matériaux siliciques classiques. La différence réside principalement dans l'utilisation d'un précurseur bis-sylilé du type $(EtO)_3Si-R-Si(OEt)_3$. La synthèse peut également être réalisée en présence d'un tensioactif de manière à générer une porosité. La présence de tensioactif en tant qu'agent structurant nécessite toutefois que le groupement organique à incorporer ne soit pas trop encombrant et suffisamment rigide pour permettre la condensation du matériau.⁸ A l'image des matériaux siliciques de type MCM-41 ou SBA-15, les PMOs possèdent une texture poreuse hexagonale avec un diamètre de pores pouvant être compris entre 2,5nm et 6 nm.

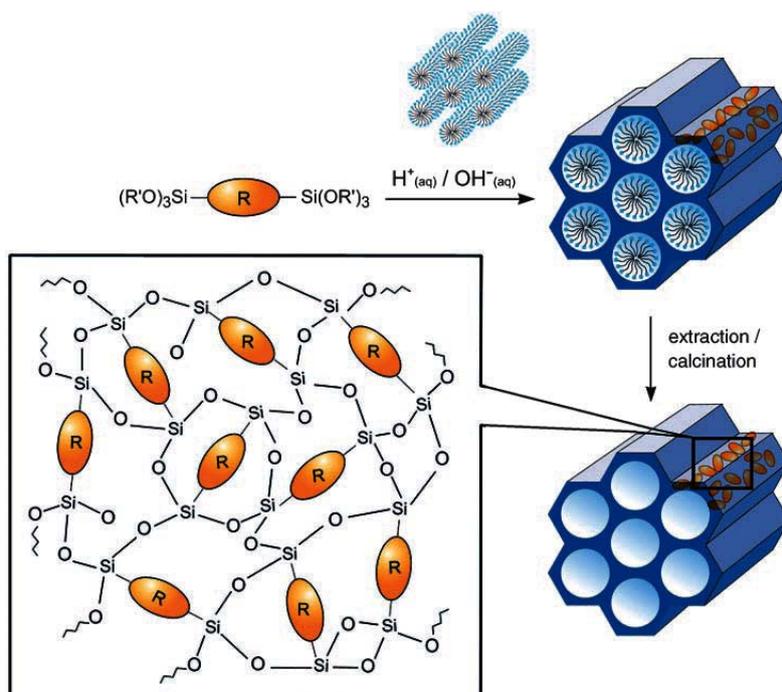


Figure 1 : représentation schématique d'un PMO avec R = groupe organique (schéma reproduit d'après la référence [9] et après autorisation de l'auteur).

Initialement, des chaînes aliphatiques et/ou insaturées et/ou aromatiques ont été incorporées dans les parois des PMOs. Des complexes organométalliques ont également été insérés avec succès (Figure 2). La synthèse des PMOs a ensuite été élargie à d'autres groupements organiques tels que le méthylène,¹⁰ le phényle,^{11,12,13} le biphenyle¹⁴ et le thiophène.¹¹

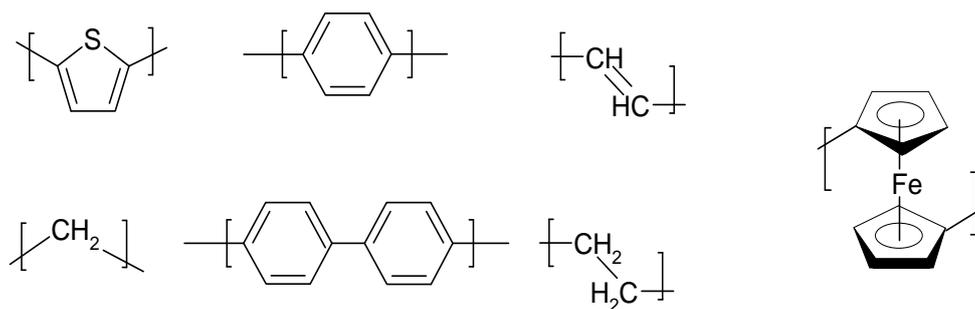


Figure 2 : les groupes organiques incorporés dans les PMOs

Il est également possible de synthétiser des PMOs à partir de deux précurseurs siliciques différents ce qui conduit à la formation d'un matériau bi-fonctionnel. La possibilité de préparer des surfaces multifonctionnelles est aujourd'hui une perspective très intéressante, notamment pour la catalyse, et de nouveaux PMO possédant des propriétés acido-basiques¹⁵ ou oxydoréductrices voient actuellement le jour (Figure 3).¹²⁻¹⁶

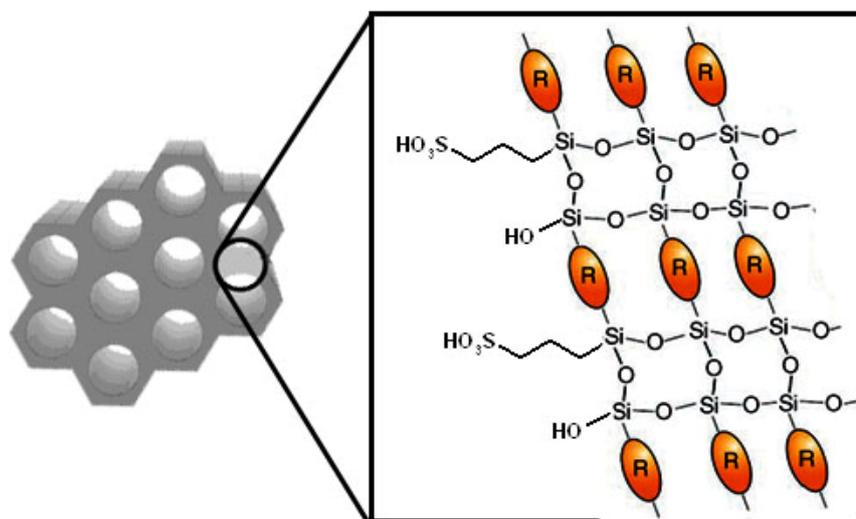


Figure 3 : Matériau PMO-SO₃H, R= groupes hydrophobes

Alors que les matériaux organosiliciques classiques sont caractérisés par une structure amorphe, Inagaki *et al.*¹² ont décrit pour la première fois en 2002 la synthèse de PMOs possédant des parois cristallines. Ces PMOs ont été obtenus en utilisant le 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene comme précurseur silylé. La structure de ces PMOs (appelée dans ce manuscrit Ph-PMO) consiste en une alternance de groupements benzène et d'atomes silicium avec une périodicité de 7,6 Å (Figure 4).

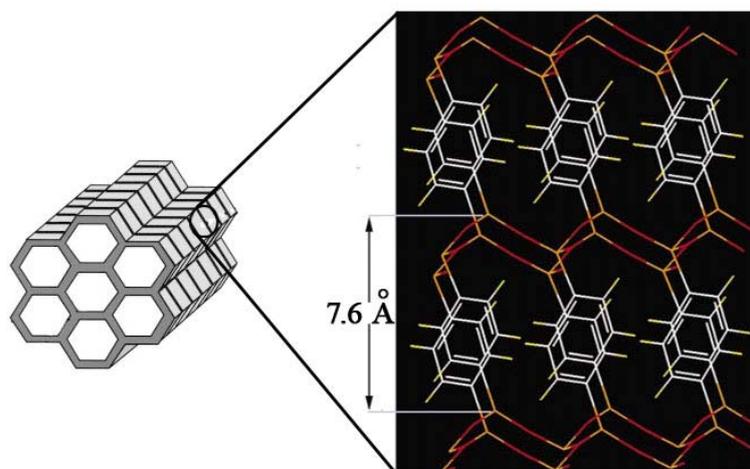


Figure 4 : Structure modèle d'un Ph-PMO

Le groupe d'Inagaki a ensuite montré que ces Ph-PMO pouvaient être fonctionnalisés avec des groupements sulfoniques soit par sulfonation directe des groupes phénylène avec une solution de 25% $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$,¹² soit par incorporation de groupes acide propylsulfonique (Figure 5).¹⁶

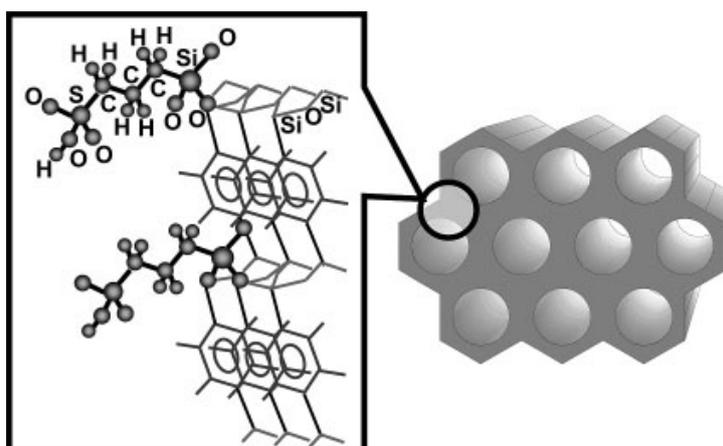


Figure 5 : Structure modèle d'un Ph-PMO fonctionnalisé par un acide propylsulfonique (schéma extrait des références 16 et 17)

En raison de leur cristallinité et de leur hydrophobicité, les Ph-PMO se sont avérés beaucoup plus robustes dans l'eau que les catalyseurs organosiliciques classiques. A titre d'exemple, le groupe de Fukuoka a montré que les Ph-PMO fonctionnalisés par des groupements sulfoniques étaient des catalyseurs très performants notamment pour l'hydrolyse de l'amidon en phase aqueuse.¹⁸ A notre connaissance, ce travail représente le premier et l'unique exemple d'utilisation des Ph-PMO pour la catalyse en phase aqueuse ouvrant ainsi un nouveau champ d'application. C'est dans cette optique que s'inscrit ce chapitre de thèse destiné à montrer l'intérêt des Ph-PMO pour la conversion directe de la glycérine.

3 Réaction modèle

La conversion de la glycérine brute étant une tâche relativement complexe, nous avons tout d'abord évalué l'activité catalytique d'un Ph-PMO sulfoné dans l'eau en utilisant la réaction de couplage des indoles avec les aldéhydes comme réaction modèle (Figure 6).

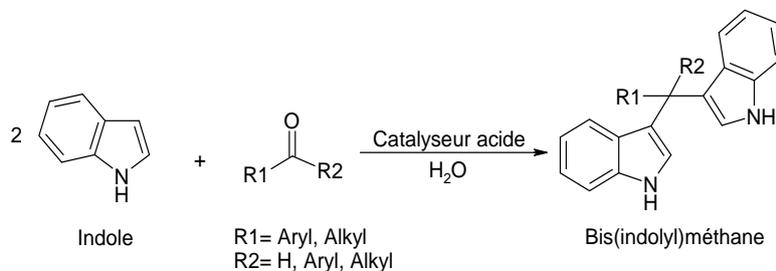


Figure 6 : Réaction modèle utilisée

Cette réaction, catalysée par un acide, conduit à la formation de bis(indolyl)methanes qui sont des produits trouvant de nombreuses applications en agrochimie et pharmacie.¹⁹ Le mécanisme catalytique de cette réaction est bien établi et est représenté sur la Figure 7.^{20,21}

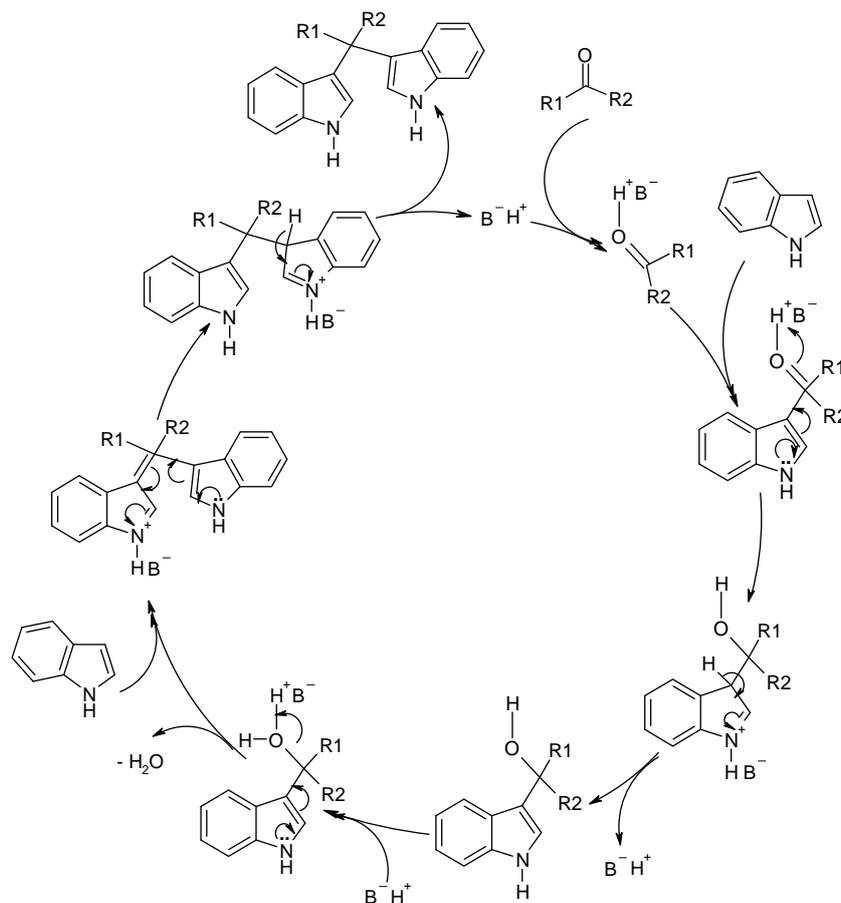


Figure 7 : Mécanisme catalytique proposé dans la littérature

3.1 Catalyse

De manière à montrer l'apport des Ph-PMO pour la catalyse en phase aqueuse, nous avons testé divers catalyseurs acides (homogène et hétérogène). Les réactions ont été réalisées dans l'eau, à 60°C, au départ d'un rapport molaire indole/benzaldéhyde de 2 et en présence de 0,7% molaire en sites acides.

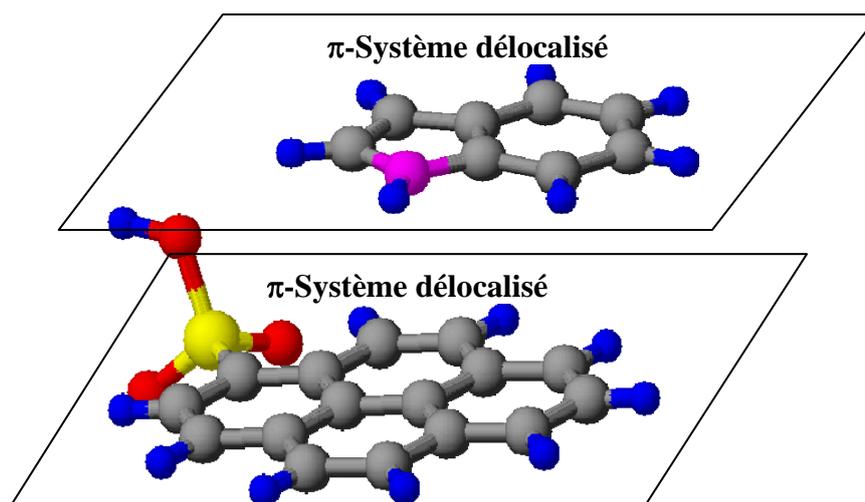
3.1.1 Catalyse homogène

Dans cette section, nous avons tout d'abord évalué l'activité de divers catalyseurs acides homogènes qui serviront de référence tout au long de ce chapitre. Le Tableau 1 montre qu'en utilisant des catalyseurs homogènes tels que l'acide méthane sulfonique, para-toluène sulfonique ou pyrène sulfonique, des rendements isolés compris entre 40% et 90% ont été obtenus après 20 minutes de réaction.

Tableau 1 : catalyseurs homogènes utilisés dans la synthèse de 3,3'-bis(indolyl) phényle méthane

Catalyseur	Rendement total (%)	Temps (min.)	TOF (h ⁻¹)	<i>pKa</i> ²²
Sans catalyseur	-	-	-	
Acide Méthyle Sulfonique	40	240	92	-1,89±0,15
Acide <i>p</i> -Toluène Sulfonique	85	90	129	-0,43±0,5
Acide Pyrène sulfonique	90	7	1071	0,27±0,3

De manière surprenante, l'activité de l'acide pyrène sulfonique est de loin la plus élevée. Considérant que, dans l'eau, la force de ces trois acides est similaire, nous avons émis l'hypothèse que la plus forte activité du catalyseur pyrène sulfonique était probablement liée à des interactions de type π - π entre les cycles aromatiques du pyrène et ceux de l'indole et/ou du benzaldéhyde (Figure 8).

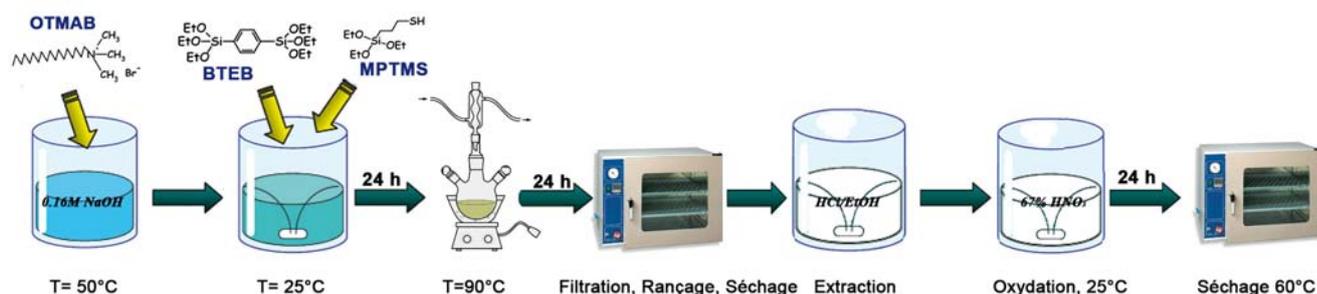
Figure 8 : Interactions π - π probables entre l'indole et le pyrène sulfonique

3.1.2 Catalyseur hétérogène

a) Préparation des catalyseurs Ph-PMO-SO₃H

Le catalyseur acide Ph-PMO-SO₃H a été préparé selon la méthode de co-condensation décrite par N.Bion *et al.*¹³ Contrairement à l'HMS-SO₃H et la SBA-15-SO₃H décrites dans le chapitre 1, le Ph-PMO-SO₃H a été préparé en milieu fortement basique (pH>13) et en présence de bromure d'octadécyltriméthylammonium (OTMAB) (cationique tensioactif) servant ici d'agent structurant.

Typiquement, le tensioactif OTMAB a tout d'abord été dissout dans une solution de NaOH (0,16M) à 50 °C, puis un mélange de 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène (BTESB) et de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTMS) dans un rapport molaire BTESB/MPTMS de 1 a été ajouté. La solution résultante a été agitée à température ambiante pendant 24 heures puis à reflux pendant 24 heures supplémentaires. Enfin, le précipité blanc obtenu (Ph-PMO-SH) a été filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché à 60 °C. Le tensioactif (OTMAB) a été éliminé par la technique d'extraction par solvant en utilisant une solution d'HCl-éthanol (Figure 9) conduisant au matériau Ph-PMO-SH.

Figure 9 : Préparation du catalyseur Ph-PMO-SO₃H

L'oxydation du matériau Ph-PMO-SH a ensuite été réalisée par ajout d'une solution de HNO_3 (67wt%). Le mélange a été agité pendant 24 heures à température ambiante. Le précipité blanc ainsi obtenu a été de nouveau lavé à l'eau distillée et séché à $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 9) conduisant au catalyseur Ph-PMO-SO₃H.

b) Caractérisation de Ph-PMO-SO₃H

Le matériau Ph-PMO-SO₃H obtenu a été caractérisé par un grand nombre de techniques physico-chimiques qui sont détaillées ci-dessous.

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons-X aux bas angles est utilisée pour mettre en évidence la cristallinité du catalyseur Ph-PMO-SO₃H et l'arrangement hexagonal de la mésostructure (Figure 10).

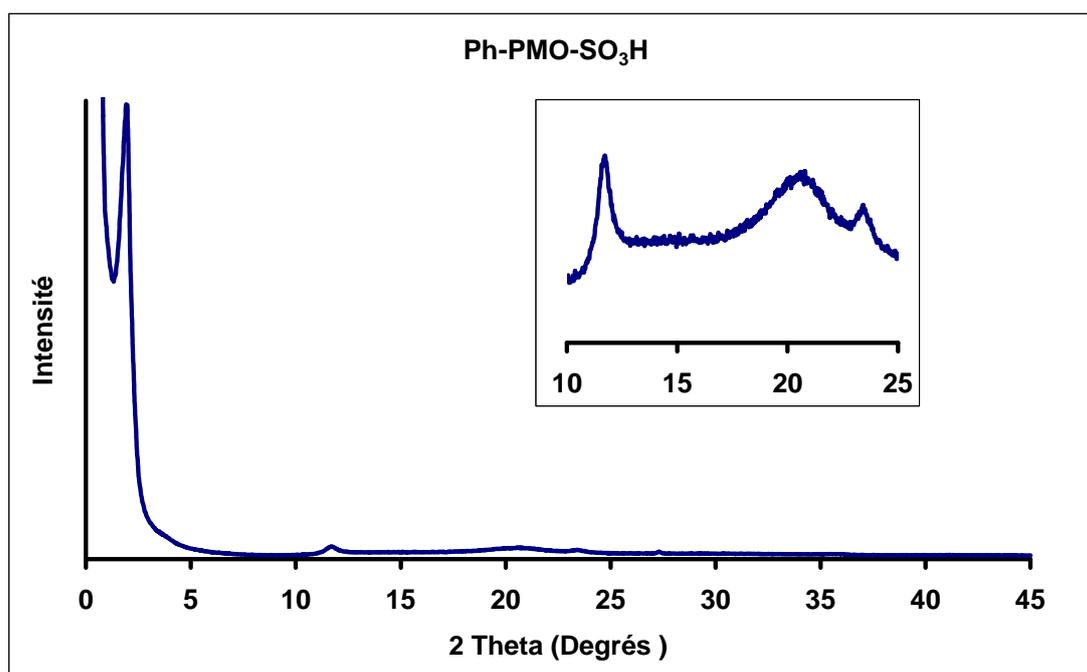


Figure 10 : Diffractogramme de rayons X du matériau Ph-PMO-SO₃H

En accord avec un arrangement hexagonal de la structure, un pic à $2\theta = 2^\circ$ est observé. Contrairement aux catalyseurs organosiliciques amorphes, trois pics de diffraction apparaissent entre 10 et 25° . Ces pics sont une caractéristique de l'organisation régulière des parois et confirme le caractère cristallin du matériau.

Une image obtenue par Microscopie Electronique à Transmission du catalyseur Ph-PMO-SO₃H illustre clairement la présence de pores organisés selon un arrangement hexagonal (structure hexagonale p6mm).

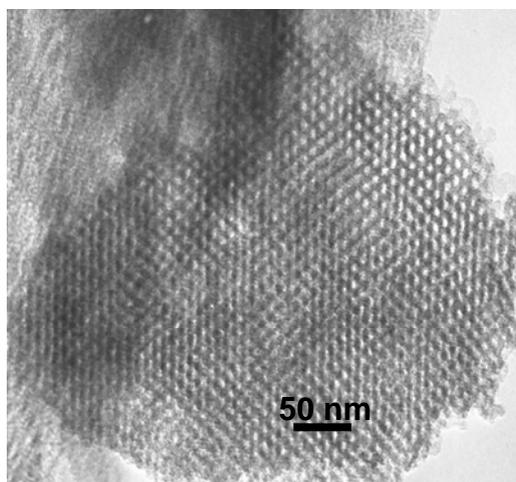


Figure 11 : Microscopie Electronique à Transmission du matériau Ph-PMO-SO₃H

La microscopie électronique à balayage (MEB) (SEM pour Scanning Electron Microscopy) permet quant à elle d'observer la morphologie du catalyseur et notamment de déterminer la taille des particules. La Figure 12 montre une image du catalyseur Ph-PMO-SO₃H dans laquelle il apparaît clairement que des particules de 1-3 μ m sont formées de manière aléatoire.

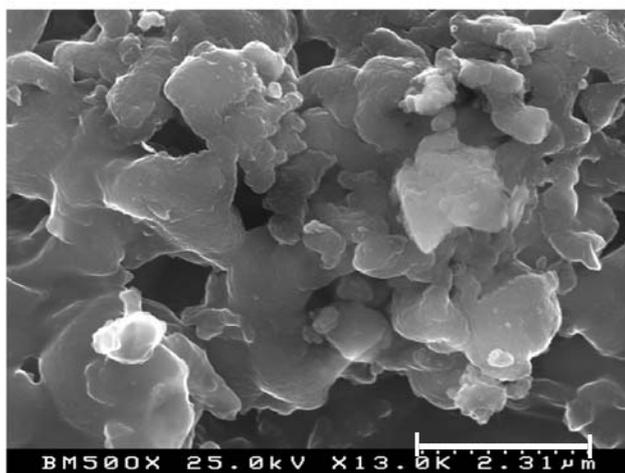


Figure 12 : Microscopie de balayage électronique du matériau Ph-PMO-SO₃H

2. Porosimétrie par adsorption d'azote

Le Ph-PMO-SO₃H présente un isotherme d'adsorption de type IV caractérisée par une condensation capillaire située à $P/P_0=0,3-0,5$. Ce résultat indique que le Ph-PMO-SO₃H

possède une structure mésoporeuse bien définie avec une taille de pores relativement étroite. En effet, l'analyse des résultats indique une grande homogénéité dans la taille des pores avec un diamètre proche de 2,3 nm. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de $680 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

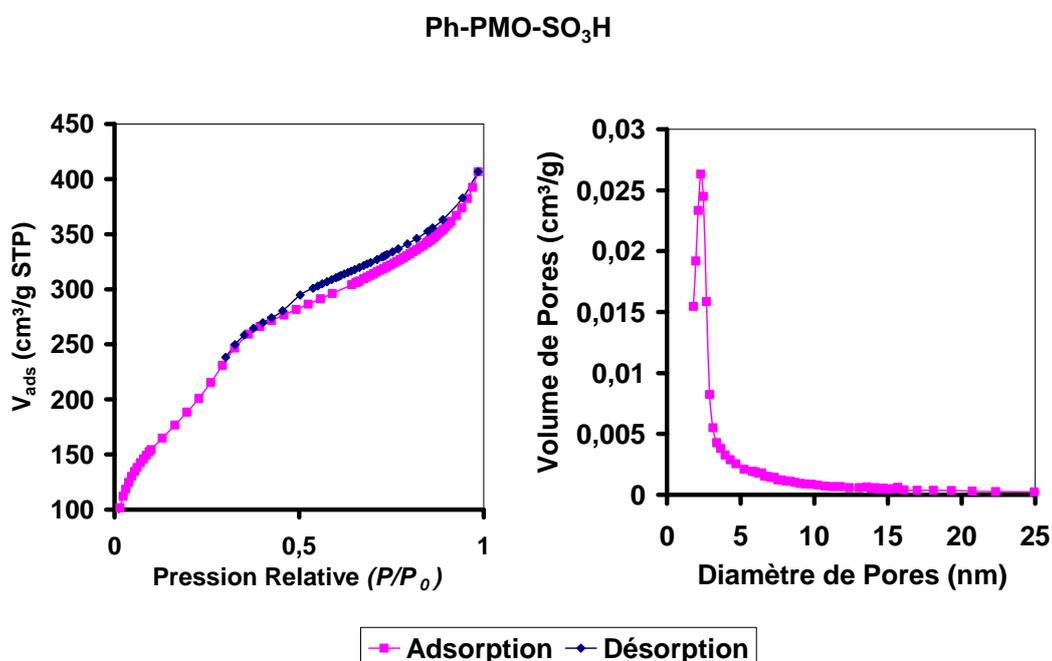


Figure 13 : isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K pour le matériau Ph-PMO-SO₃H

3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique mesure la perte de masse des matériaux lors de l'élévation de la température.

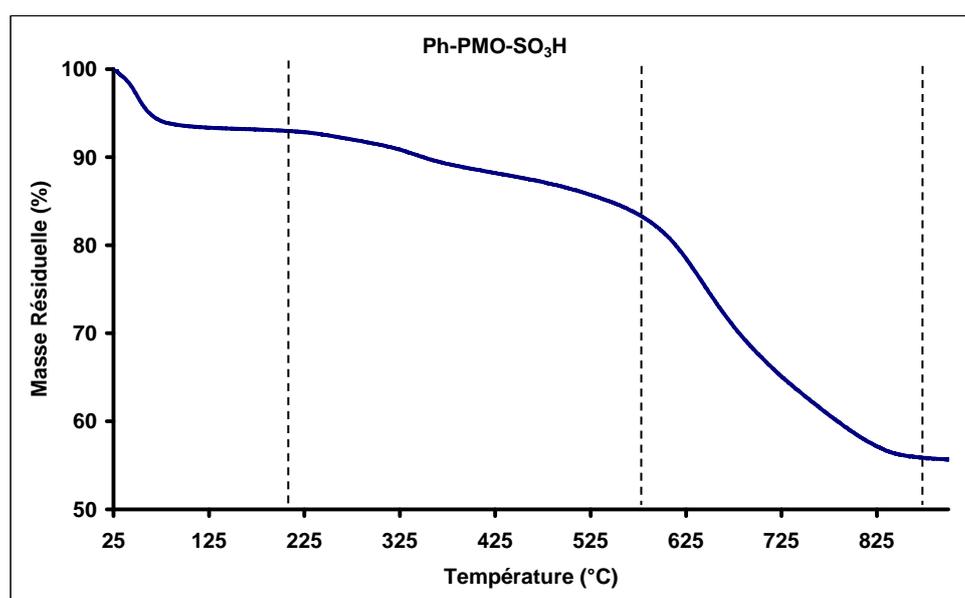


Figure 14 Analyses thermogravimétriques du matériau Ph-PMO-SO₃H

D'après la Figure 15, trois pertes de masse distinctes sont observées pour le catalyseur Ph-PMO-SO₃H. A basse température (< 200°C), il s'agit de l'eau physisorbée sur le catalyseur qui est éliminée. Ensuite, de 225°C à 575°C, la perte de masse correspond à la décomposition de l'acide propylsulfonique présent en surface du matériau. Enfin, au-delà de 575°C, la perte de masse correspond à la combustion des groupements phényle.

4. NMR du solide

Les fonctions organiques présentes dans le catalyseur Ph-PMO-SO₃H ont été caractérisées par RMN solide ²⁹Si, ¹³C et ¹H

Un spectre RMN ¹H CP MAS du catalyseur Ph-PMO-SO₃H a tout d'abord été réalisé (Figure 15). Les signaux observés entre 0,5 ppm et 4 ppm sont attribués aux groupes méthylène (-CH₂-) du bras propyle. Le signal situé à 6,5 ppm correspond aux groupes OH (silanol et sulfonique) présents sur le catalyseur.²³ Enfin, le signal à 7,5 ppm correspond aux groupements phényle présents dans les parois du catalyseur Ph-PMO-SO₃H

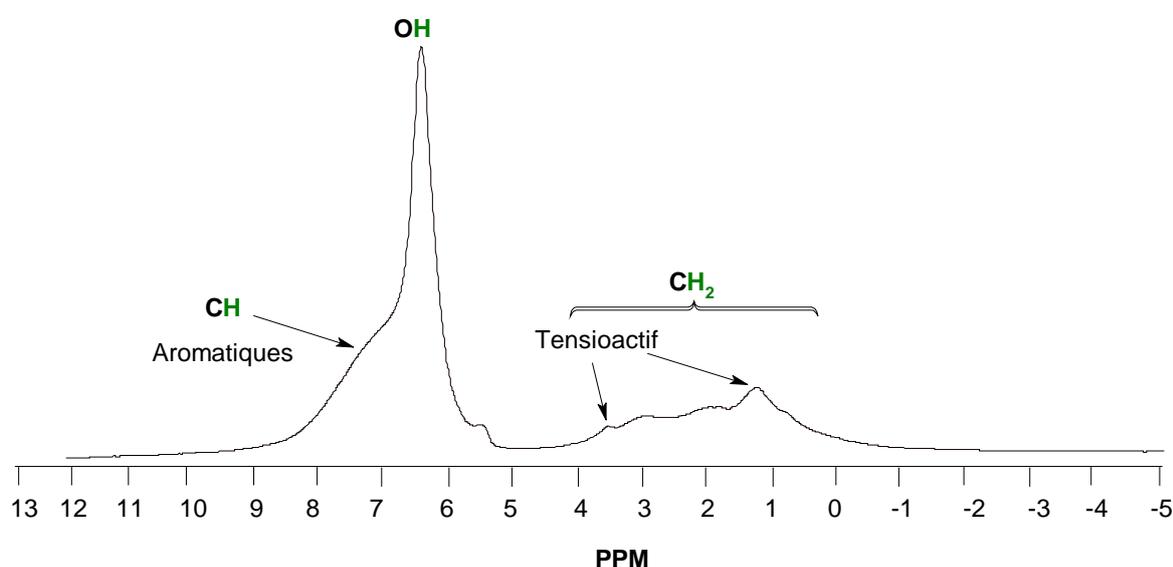


Figure 15 : Spectre RMN ¹H CP-MAS du matériau Ph-PMO-SO₃H

Dans le spectre RMN ¹³C CP-MAS, la présence des groupements phényle est clairement illustrée par l'apparition d'un signal à 132,9 ppm (Figure 16). Les trois signaux localisés entre 0 et 60 ppm sont quant à eux caractéristiques du bras propyle.

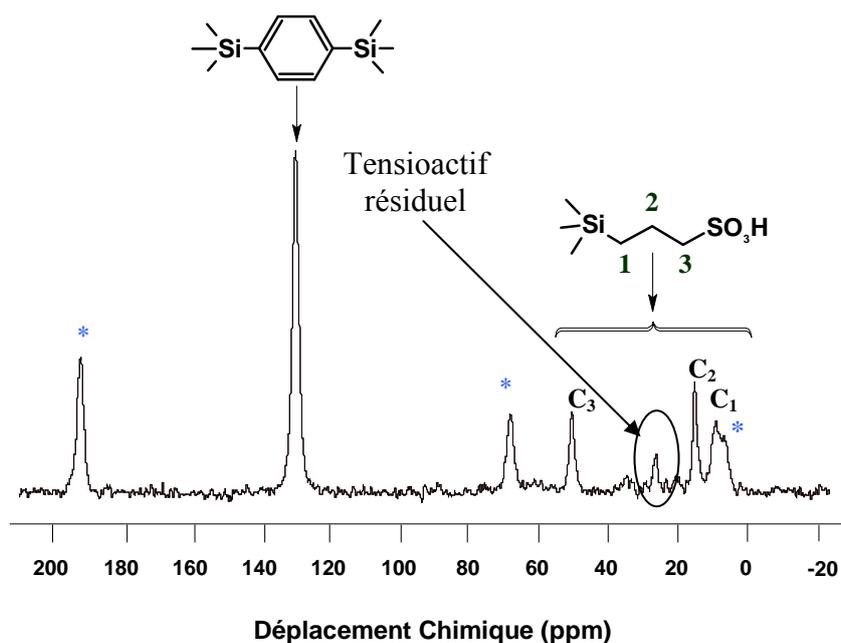


Figure 16 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS du matériau Ph-PMO-SO₃H (* bandes de rotation)

Finalement, le spectre RMN ^{29}Si CP MAS du catalyseur Ph-PMO-SO₃H a été enregistré. Les signaux correspondant aux siliciums liés aux carbones, sont appelés T. Nous distinguons les atomes de silicium engagés dans une liaison siloxane ((Si(C)(OSi)₁(OH)₂; T¹), deux liaisons siloxane ((Si(C)(OSi)₂(OH)₁; T²) et trois liaisons siloxane ((Si(C)(OSi)₃; T³).

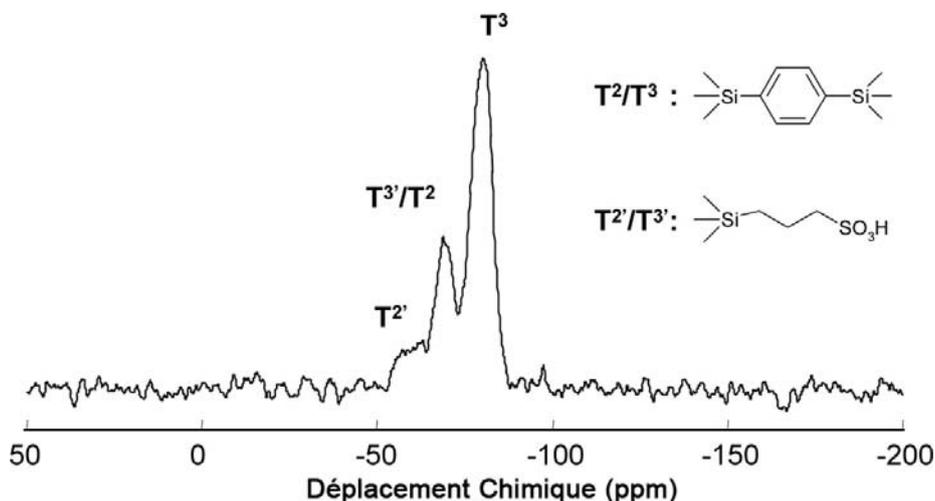


Figure 17 : Spectre RMN ^{29}Si CP-MAS du matériau Ph-PMO-SO₃H

Le spectre ci-dessus montre trois signaux localisés à -80,8, -70,1 et -58,9 ppm (Figure 17). Ces signaux correspondent aux atomes de silicium liés aux groupements phényle (-70,1 et -80,8 ppm, T²/T³) et aux atomes de silicium liés au bras propyle (-58,9 et -70,1 ppm, T²'/T³').

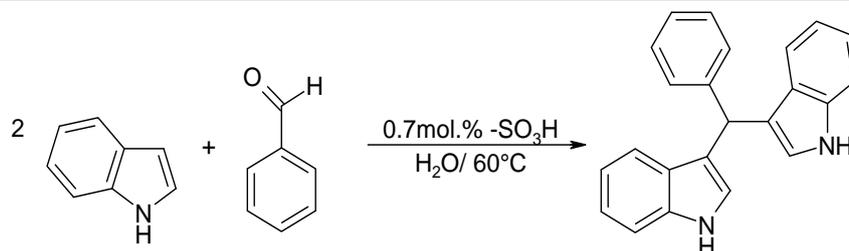
c) Autres catalyseurs acides

Dans la section qui suit, les résultats catalytiques sont présentés. Nous avons systématiquement comparé l'activité du catalyseur Ph-PMO-SO₃H à celle d'autres catalyseurs solides acides tels que des résines échangeuses d'ions (Amberlyst 15, Amberlyst 31 et Amberlyst 70), un charbon acide de type Vulcan[®] fonctionnalisé par des groupements -SO₃H, et des catalyseurs organosiliciques présentés dans le chapitre 1.

3.2 Test catalytique

Comme décrit précédemment avec les catalyseurs homogènes, toutes les réactions ont été réalisées dans l'eau, à 60°C, au départ d'un rapport molaire indole/benzaldéhyde de 2 et en présence de 0,7% molaire de sites acides. Les résultats présentés ci-dessous ont tous été obtenus après 20 min de réaction.

Tableau 2 : Catalyseurs hétérogènes utilisés dans la synthèse de 3,3'-bis(indolyl) phényle méthane



Entrée	Catalyseur	Surface Spécifique (m ² .g ⁻¹)	Diamètre de Pores (nm)	Capacité d'échange d'H ⁺ (mmol.g ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)	Rendement isolé (%)
1	Amberlyst 31	Résine en forme gel		4,80	-	6
2	Amberlyst 70	36	22	2,55	-	-
3	Amberlyst 15	53	30	4,70	150	35
4	Vulcan [®] -SO ₃ H	nd	nd	0,30	107	25
5	HMS-SO ₃ H	520	2,8	0,45	171	40
6	SBA-15-SO ₃ H	690	3,5	0,55	257	50
7	Ph-PMO-SO ₃ H	680	2,3	0,73	943	95

Les résines échangeuses d'ions de type Amberlyst 31 et 70 se sont avérées totalement inactives et aucun produit n'a été détecté, même après une prolongation du temps de réaction (Tableau 2, entrées 1, 2). Comme décrit dans la littérature, cette inactivité des résines Amberlyst 31 et Amberlyst 70 est liée à une forte solvataion des sites catalytiques par l'eau.²⁴ De par la structure de la résine Amberlyst 15 (résine macroporeuse), la solvataion des sites sulfoniques est dans ce cas plus difficile.²⁴ Par conséquent, la résine Amberlyst 15 est plus active (TOF=150 h⁻¹) que les résines Amberlyst 70 et Amberlyst 31 et conduit à un rendement en bis(indolyl)méthane de 35% après 20 minutes de réaction (Tableau 2, entrée 3). Le Vulcan[®]-SO₃H est moins actif que l'Amberlyst 15 (TOF=107 h⁻¹) (Tableau 2, entrée 4). Cette plus faible activité est liée à sa faible dispersion dans l'eau rendant difficile son interaction avec les réactifs.²⁵ L'HMS-SO₃H (décrit dans le chapitre I) conduit également à 40% de rendement en bis(indolyl)méthane (TOF=171 h⁻¹) (Tableau 2, entrée 5). En raison de la présence d'une taille de pores plus élevée associée à une plus grande stabilité hydrothermale, la SBA-15-SO₃H est beaucoup plus active que le catalyseur HMS-SO₃H (TOF=257 h⁻¹) (Tableau 2, entrée 6).

De manière remarquable, le catalyseur Ph-PMO-SO₃H (Tableau 2, entrée 7) est de loin le plus actif avec un TOF de 943 h⁻¹. Ainsi, en présence du catalyseur Ph-PMO-SO₃H, le dérivé bis(indolyl)méthane a été obtenu avec un rendement de 95%. Par comparaison, le catalyseur Ph-PMO-SO₃H est même deux fois plus actif que les catalyseurs homogènes de type méthane sulfonique et *p*-toluène sulfonique présentés dans le début de ce chapitre. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette réactivité surprenante du catalyseur Ph-PMO-SO₃H :

- 1) la plus grande hydrophobicité du catalyseur Ph-PMO-SO₃H rendant plus facile son interaction avec les réactifs,
- 2) des possibles interactions de type π - π stacking entre les groupes phényles du catalyseur et les noyaux aromatiques des réactifs (comme mentionné ci-dessus avec le "pyrène sulfonique").

Notons que des mesures récentes d'acidité par adsorption de molécules sondes (pyridine et lutidine) ont montré que la force des sites acides du catalyseur Ph-PMO-SO₃H est comparable à celle du catalyseur SBA-SO₃H. Par conséquent, la plus grande activité du catalyseur Ph-PMO-SO₃H ne peut être attribuée à une plus forte acidité.

3.3 Stabilité des catalyseurs siliciques

Ensuite, les stabilités des catalyseurs HMS-SO₃H, SBA-15-SO₃H et Ph-PMO-SO₃H dans l'eau ont été étudiées avec pour objectif d'évaluer la stabilité du catalyseur Ph-PMO-SO₃H en présence d'eau. Pour cela, des tests de recyclages ont été réalisés. Dans tous les cas, les produits ont été extraits avec de l'acétate d'éthyle et les réactifs ont été directement réintroduits. Notons que les catalyseurs solides sont restés en suspension dans l'eau et aucune réactivation ou purification des catalyseurs n'a été effectuée entre chaque cycle. Comme observé dans la Figure 18, cycle après cycle, une baisse importante de l'activité catalytique a été observée avec le catalyseur HMS-SO₃H puisque seulement 15% de rendement de 3,3'-bis(indolyl) phényle méthane ont été isolés après 5 cycles. Des études structurales, réalisées sur le catalyseur HMS-SO₃H après cinq cycles catalytiques (DRX, BET, BJH), ont révélé un effondrement total de la structure poreuse confirmant l'instabilité de ce catalyseur dans l'eau. De la même manière, un dosage des sites acides après recyclage a clairement montré une diminution de la capacité d'échange de protons du catalyseur HMS-SO₃H (Figure 19) (Tableau 3).

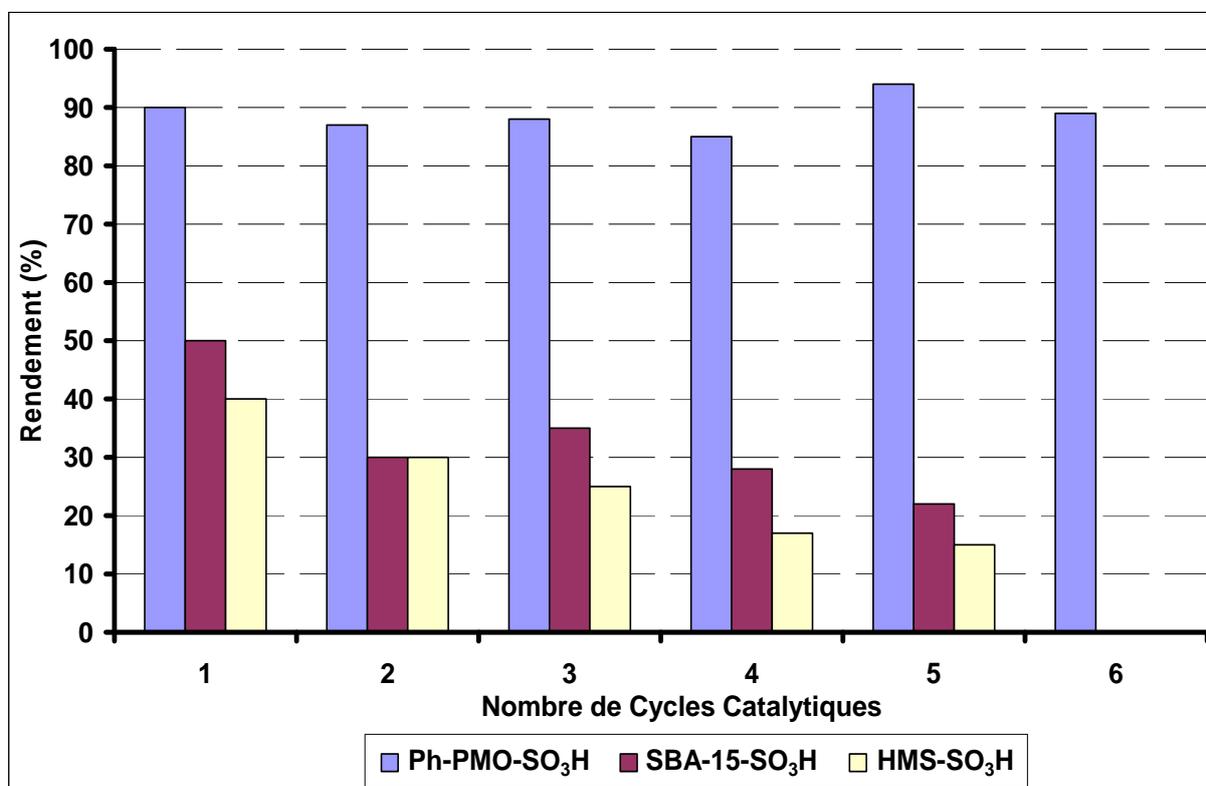


Figure 18 : Recyclage des catalyseurs solides

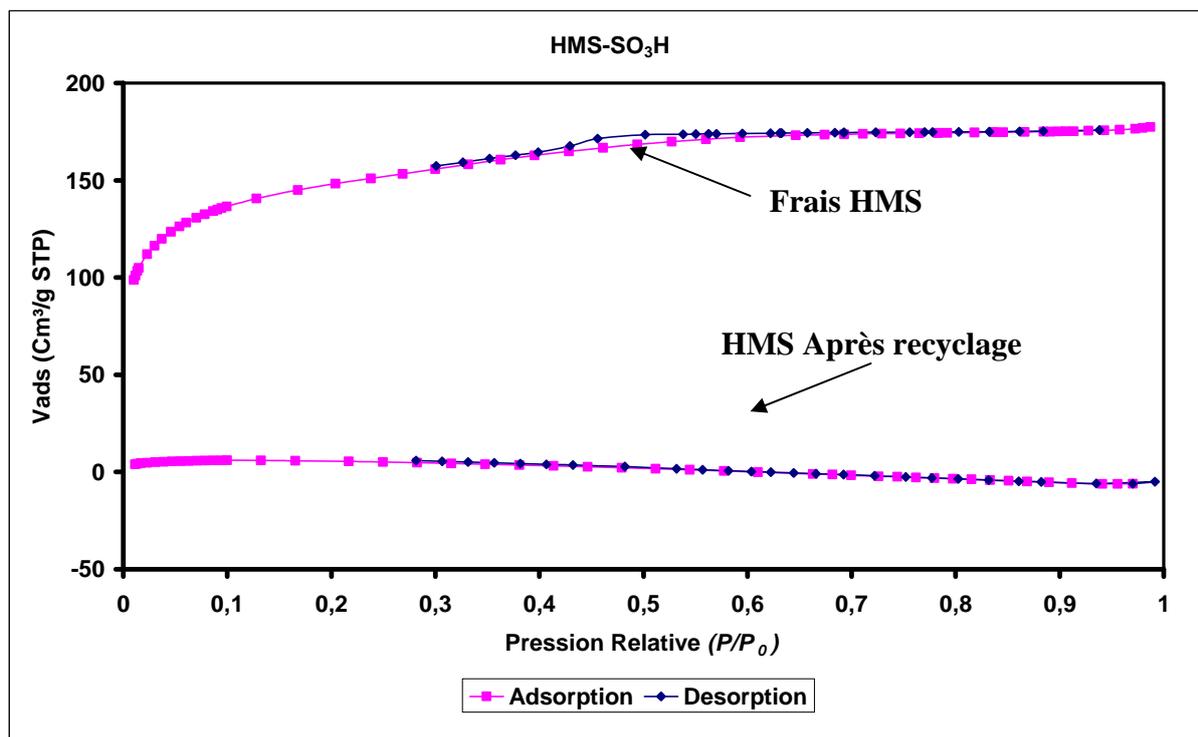


Figure 19 : Comparaison de l'HMS-SO₃H avant et après le recyclage

Comme attendu, en raison de sa plus grande stabilité hydrothermale, la structure mésoporeuse du catalyseur SBA-15-SO₃H est préservée après 5 cycles catalytiques dans l'eau (Tableau 3, Figure 20).

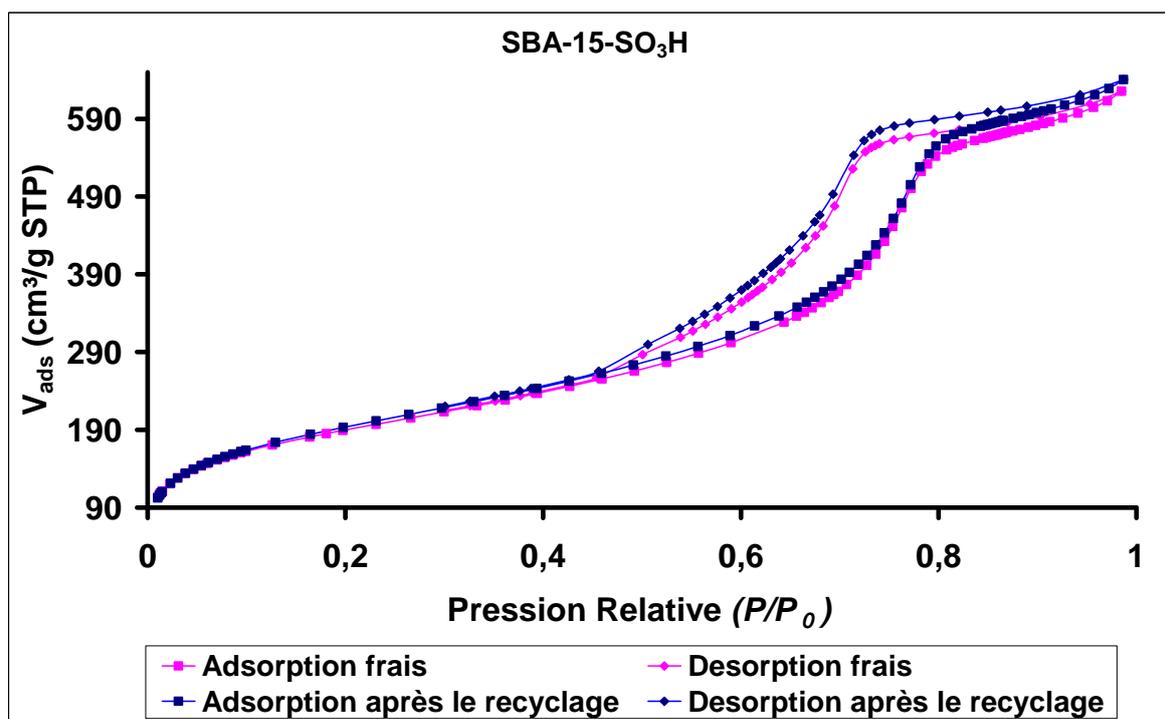


Figure 20 : Comparaison de l'SBA-15-SO₃H avant et après le recyclage

Toutefois, une baisse significative du rendement en 3,3'-bis(indolyl) phényle méthane est observée (de 50 à 22%). Un dosage acido-basique du catalyseur SBA-15-SO₃H recyclé a montré que la quantité de sites acides reste inchangée, confirmant ainsi la plus grande stabilité du catalyseur SBA-15-SO₃H dans l'eau par rapport à celle du catalyseur HMS-SO₃H. Notons également que l'analyse élémentaire a confirmé l'absence de perte de carbone et de soufre après 5 cycles catalytiques. Ces résultats suggèrent que la baisse de rendement observé avec le catalyseur SBA-SO₃H ne peut pas être attribuée à une destruction du catalyseur dans l'eau mais plus vraisemblablement à une diminution de la force des sites acides liée à une solvation des sites catalytiques par l'eau. Pour confirmer cette hypothèse, le catalyseur SBA-15-SO₃H fraîchement préparé a tout d'abord été chauffé dans l'eau à 60 °C pendant 2 heures avant ajout des réactifs. Dans ce cas, le 3,3'-bis(indolyl) phényle méthane a été obtenu avec un rendement de 25% (contre 50% sans prétraitement dans l'eau), confirmant ainsi le rôle désactivant de l'eau vis-à-vis de l'acidité du catalyseur SBA-15-SO₃H.

Tableau 3 : Comparaison entre les catalyseurs frais et recyclés

Catalyseur	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)		Capacité d'échange d'H ⁺ de catalyseur recyclé (mmol.g ⁻¹)
	Frais	Recyclé	
HMS-SO ₃ H	520	20	0,31
SBA-15-SO ₃ H	690	670	0,55
Ph-PMO-SO ₃ H	680	670	0,72

De manière remarquable, aucune désactivation du catalyseur Ph-PMO-SO₃H n'a été observée après 6 cycles catalytiques successifs dans l'eau. En effet, tout au long des cycles catalytiques, le rendement en 3,3'-bis(indolyl) phényle méthane reste de l'ordre de 90% (Figure 18). Les diffractogrammes de DRX, les spectres RMN ¹³C, la surface spécifique et le nombre de protons échangeables présents sur le catalyseur Ph-PMO-SO₃H recyclé sont similaires à ceux du Ph-PMO-SO₃H frais confirmant la remarquable stabilité de ce catalyseur en présence d'eau (Tableau 3, Figure 22).

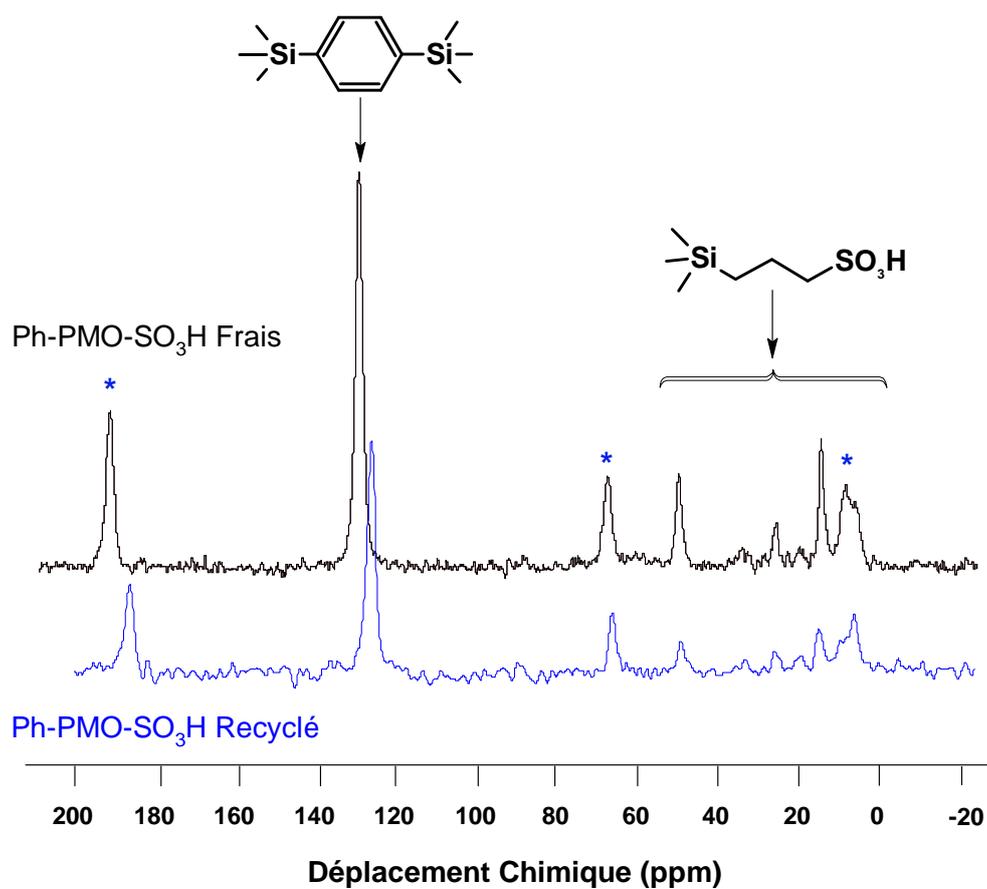


Figure 21: Comparaison entre les spectres de RMN 13C de matériau Ph-PMO-SO₃H avant et après le recyclage (* bandes de rotation)

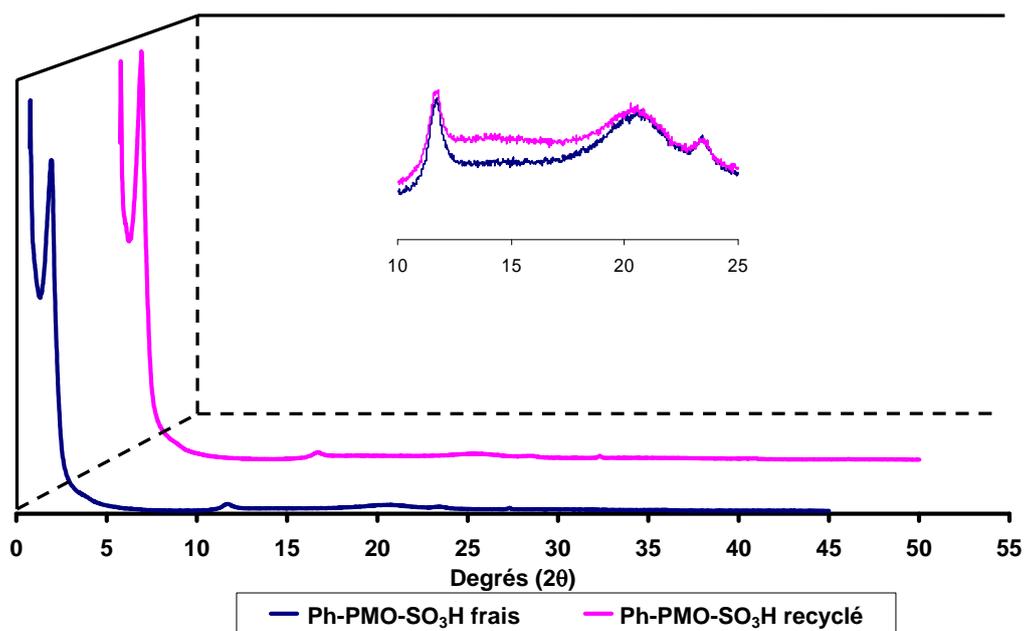


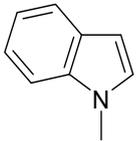
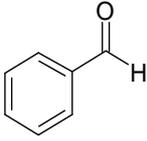
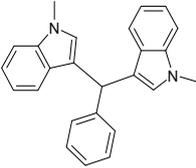
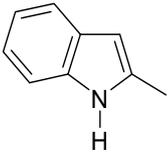
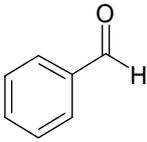
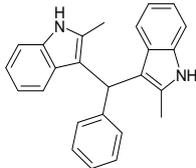
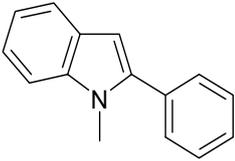
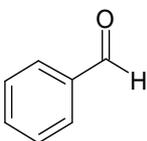
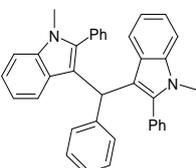
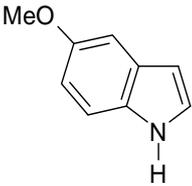
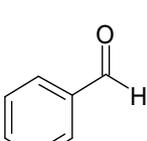
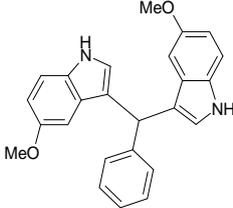
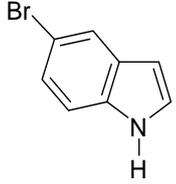
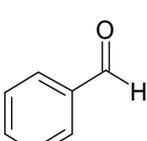
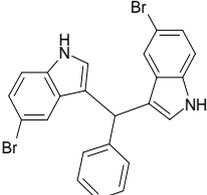
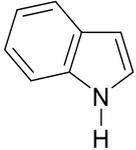
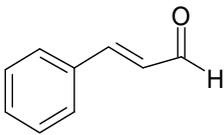
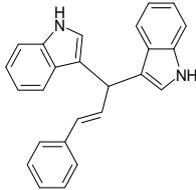
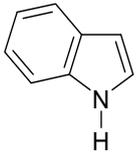
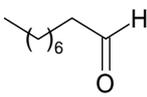
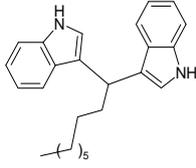
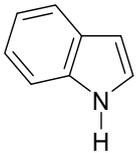
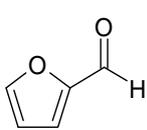
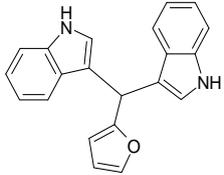
Figure 22 : Comparaison entre les diffractogrammes des rayon X du matériau Ph-PMO-SO₃H avant et après le recyclage

Afin d'expliquer la non désactivation du catalyseur Ph-PMO-SO₃H dans l'eau, nous avons émis l'hypothèse que l'environnement hydrophobe créé par la présence des cycles phénylènes dans les parois du catalyseur Ph-PMO-SO₃H protégeait les sites sulfoniques vis-à-vis de la solvataion par l'eau. Des études d'adsorption compétitive d'eau et de toluène sur les catalyseurs Ph-PMO-SO₃H et SBA-SO₃H sont en cours pour confirmer cette hypothèse et les premiers résultats seront présentés lors de la défense orale de ce mémoire.

3.4 Généralisation du Procédé

Suite à ces résultats prometteurs, nous avons ensuite étudié la généralisation de ce procédé à d'autres substrats de manière à évaluer les possibilités d'utilisation du catalyseur Ph-PMO-SO₃H. Pour cela, divers dérivés de type indole et d'aldéhyde ont été testés. De manière intéressante, quel que soit le dérivé de départ, les dérivés bis(indolyl)méthane correspondants ont tous été obtenus avec succès avec des rendements compris entre 65 et 95%. Le catalyseur Ph-PMO-SO₃H est même actif en présence de substrat fortement hydrophobe tel que le nonanal. En effet, après seulement 10 minutes de réaction, le nonyle bis(indolyl)méthane correspondant a été isolé avec un rendement de 95%. Notons que le furfural, composé instable, est également converti en furyl bis(indolyl)méthane avec un rendement de 65% dans l'eau.

Tableau 4 : Généralisation du procédé

Entrée	Dérivés d'indole	Dérivés d'aldéhyde	Temps (min)	Produit	Rendement (%)
1			3		95
2			3		95
3			60		85
4			60		85
5			60		85
6			10		65
7			10		95
8			20		65

4 Transposition à la glycérine

Ayant démontré la forte stabilité du catalyseur Ph-PMO-SO₃H en présence d'eau, nous avons ensuite évalué son activité dans une réaction impliquant la glycérine, objectif final de cette étude. Pour cela, nous avons étudié l'éthérisation catalytique de la glycérine avec le 1-phénylpropane-1-ol comme réaction modèle (Figure 23). Cette réaction conduit à la formation d'éthers benzylique de glycérol qui trouvent des applications dans de nombreux domaines. Une glycérine composée de 80% de glycérol et de 20% d'eau a été utilisée. Typiquement, un mélange de glycérine et de 1-phénylpropane-1-ol (rapport molaire glycérine/1-phénylpropane-1-ol = 4) a été chauffé à 100°C en présence de 2% molaire de sites acides supportés sur SBA-15 ou Ph-PMO ou en présence d'une résine échangeuses d'ions de type Amberlyst-15.

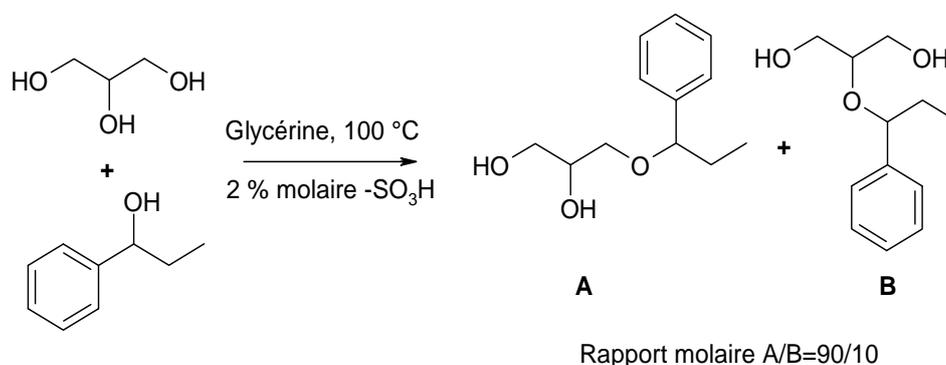


Figure 23 : Ethérisation catalytique de la glycérine avec le 1-phénylpropane-1-ol

Comme observé précédemment, le catalyseur Ph-PMO-SO₃H s'est avéré le plus actif conduisant aux éthers de glycérol avec un rendement de 85% après 1 heure de réaction (Tableau 5). Dans les mêmes conditions, les catalyseurs SBA-15-SO₃H et Amberlyst 15 ne conduisent respectivement qu'à 70% et 25% de rendement. Notons que, quel que soit le catalyseur, les éthers de glycérol sont toujours produits sous la forme de deux régioisomères avec une prépondérance pour une éthérisation sur l'hydroxyle primaire (90%).

Il est important de souligner que si le catalyseur Ph-PMO-SO₃H s'est avéré plus actif que le catalyseur SBA-SO₃H, il est en outre moins sélectif. En effet, alors qu'en présence du catalyseur SBA-SO₃H les diéthers de glycérol sont produits à l'état de trace, ces derniers ont été détectés à hauteur de 15% en présence de Ph-PMO-SO₃H. Cette légère baisse de la sélectivité observée avec le catalyseur Ph-PMO-SO₃H est en parfait accord avec les résultats décrits dans le chapitre 1. En effet, une augmentation de l'hydrophobicité du catalyseur entraîne une interaction plus importante du catalyseur avec le 1-phénylpropane-1-ol. Par

conséquent, la quantité de 1-phénylpropane-1-ol présent en surface du catalyseur Ph-PMO-SO₃H est plus importante que dans le cas du catalyseur SBA-SO₃H conduisant inévitablement à la formation plus importante de diéthers de glycérol.

Tableau 5 : Catalyseurs hétérogènes utilisés dans la réaction d'éthérisation du 1-phénylpropane-1-ol avec le glycérol

Catalyseur	Conversion ^(a) (%)	Rendement monoéther ^(b) (%)	Rendement diéther ^(c) (%)
Amberlyst 15	60	25	5
SBA-15-SO ₃ H	80	70	3
Ph-PMO-SO ₃ H	99	85	15

(a) La conversion en 1-phénylpropane-1-ol après une heure de réaction. (b) Rendement isolé, (c) rendement calculé par CPG

Ensuite, nous avons évalué la stabilité du catalyseur Ph-PMO-SO₃H dans la glycérine. Pour cela et comme décrit précédemment, des tests de recyclage ont été réalisés. Les éthers de glycérol ont été sélectivement extraits de la glycérine en utilisant de l'acétate d'éthyle puis un mélange stœchiométrique de glycérine et de 1-phénylpropane-1-ol a été rajouté à la suspension de catalyseur dans la glycérine. Là encore, aucune purification ou traitement des catalyseurs n'a été réalisée entre chaque cycle catalytique. Les résultats obtenus ont été systématiquement comparés à ceux obtenus en présence de SBA-SO₃H et sont présentés sur la Figure 24.

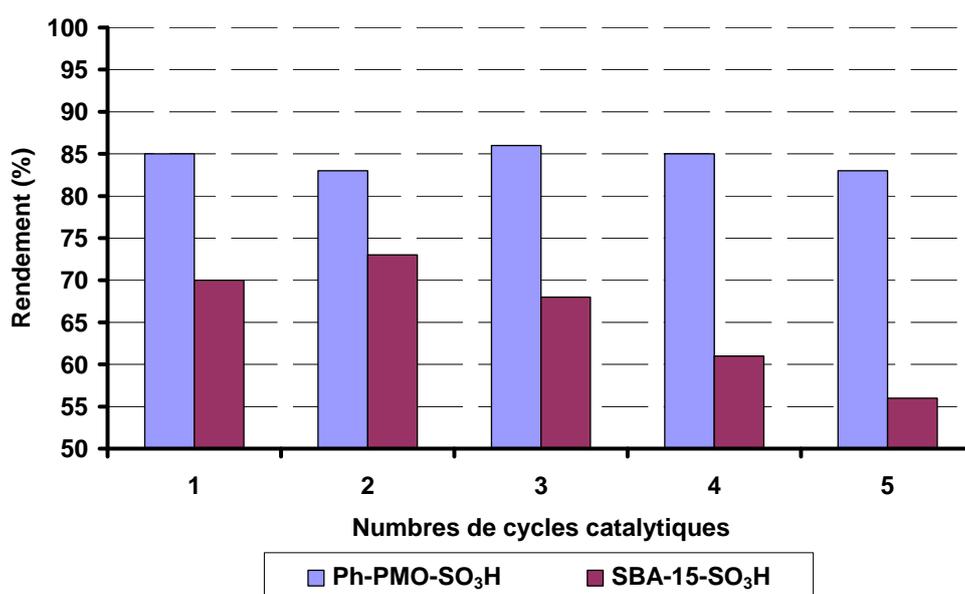


Figure 24 : Recyclage des catalyseurs Ph-PMO-SO₃H et SBA-15-SO₃H (la durée des réaction = 1h)

Alors que dans la glycérine, le catalyseur SBA-SO₃H est désactivé cycle après cycle, aucune perte notable d'activité n'a été observée en présence du catalyseur Ph-PMO-SO₃H. En effet, après 5 cycles catalytiques, les éthers de glycérol sont toujours obtenus avec un rendement de l'ordre de 85% montrant ainsi la contribution remarquable de ce nouveau type de matériaux oragnosiliciques pour la conversion directe de la glycérine.

5 Conclusion

Si au cours du premier chapitre nous avons montré que la surface hydrophile des catalyseurs siliciques pouvait être favorablement mise à profit pour contrôler les réactions impliquant le glycérol, nous avons montré ici que l'incorporation de groupement phényle à l'intérieur des parois de ces catalyseurs siliciques permettait (1) d'augmenter de manière significative leur activité dans les milieux polaires tels que l'eau et le glycérol et (2) d'augmenter leur stabilité en présence d'eau. Ainsi, alors que les catalyseurs siliciques classiques sont rapidement désactivés en présence de glycérine, le catalyseur Ph-PMO-SO₃H a pu être utilisé et recyclé au moins 5 fois dans la glycérine sans perte notable d'activité, permettant ainsi de s'affranchir des étapes de distillation nécessaires à la purification de la glycérine.

S'il est clair que le coût de ces catalyseurs n'est actuellement pas compétitif pour une éventuelle application industrielle, ils constituent néanmoins un excellent modèle pour la conception de nouveaux catalyseurs actifs et stables dans la glycérine.

Il est important de souligner que ce chapitre de thèse a permis de démarrer une étroite collaboration avec le centre de recherche des matériaux céramiques et composites (CECICO) de l'Université d'Aveiro au Portugal.

Section II : Partie Expérimentale

1 Préparation des catalyseurs

1.1 Préparation des catalyseurs siliciques de type HMS-SO₃H et SBA-15-SO₃H

Les catalyseurs **HMS-SO₃H** et **SBA-15-SO₃H** ont été synthétisés selon les mêmes modes d'opérateurs que ceux décrits dans la partie expérimentale du chapitre I excepté que pour le catalyseur **SBA-15-SO₃H**, le rapport molaire TEOS/MPTMS est ici de 20

1.2 Préparation des catalyseurs organosiliciques de type Ph-PMO-SO₃H

Ce catalyseur a été préparé selon la méthode de co-condensation décrite par N.Bion *et al.*¹³ Typiquement, 1,12 g d'octadecyltriméthylammonium bromide (OTMAB) ont été dissous dans 30 mL d'eau et en présence de 0,8 mL d'une solution de NaOH 6M. Le mélange a été agité à 50 °C jusqu'à avoir une solution translucide. Ensuite, la solution obtenue a été refroidie à température ambiante. Un mélange de 0,4 g de 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène (BTEB) et de 0,2 g de MPTMS, dans un rapport molaire BTEB/MPTMS de 1, a été ajouté goutte à goutte dans la solution d'OTMAB. Le mélange a été agité pendant 24 heures à température ambiante puis à reflux pendant 24 heures supplémentaires. Finalement, le solide blanc formé a été récupéré par filtration, rincé à l'eau distillée et séché à 60 °C toute la nuit. Le tensioactif (OTMAB) a été éliminé en utilisant une solution d'HCl-éthanol (3 g HCL dans 200 mL éthanol par gramme de solide) conduisant ainsi au matériau **Ph-PMO-SH**.

Enfin, après avoir extrait le tensioactif, les groupes thiol ont été oxydés en groupes sulfoniques avec une solution de HNO₃. Typiquement, 0,5 g de **Ph-PMO-SH** a été mélangé avec 1 mL d'eau distillée puis 1 mL d'une solution aqueuse de HNO₃ (20% massique). Ensuite, 10 g d'HNO₃ ont été ajoutés goutte à goutte. Le mélange résultant a été agité à température ambiante pendant 24 heures. 10 mL d'eau distillée ont été ajoutés avant centrifugation du mélange. Ensuite, le solide **Ph-PMO-SO₃H** obtenu a été rincé plusieurs fois par de l'eau distillée et séché toute la nuit à 60 °C.

2 Test catalytique

2.1 Préparation des dérivés bis(indolyl)méthane

2 mmol de dérivés indolique, 1 mmol d'aldéhyde et 0,7% molaire de sites sulfonique ont été mélangés dans 2 ml de l'eau et ont été agités magnétiquement à 60 ° C. A la fin de la réaction, les produits de la réaction ont été sélectivement extraits de l'eau avec de l'acétate d'éthyle (3×2mL). L'acétate d'éthyle a ensuite été évaporé sous vide et les produits ont été purifiés par colonne chromatographique sur gel de silice (60Å, 40-63 µm, Surface: 550 m²g⁻¹). Pour tous les produits, un mélange d'acétate d'éthyle/heptane (30/70) a été utilisé comme éluant. Les produits finaux ont été caractérisés par RMN, IR et spectrométrie de masse.

2.2 Test de recyclage dans l'eau

Le recyclage des catalyseurs a été réalisé à partir de 2 mmol d'indole, 1 mmol de benzaldéhyde et 0,7% molaire de-SO₃H supporté sur **Ph-PMO**, **SBA-15** ou **HMS**. La réaction a été réalisée dans 2 ml d'eau et chauffée à 60 °C pendant 20 min. Après cette période de temps, le produit de la réaction (3,3'-bis(indolyl) phényle méthane) a été sélectivement extrait de la phase aqueuse avec de l'acétate d'éthyle. Pendant tous les tests de recyclage, le catalyseur solide est resté en suspension dans l'eau et n'a pas été réactivé ou purifié. Ensuite, 2 mmol d'indole et 1 mmol du benzaldéhyde ont été directement rechargées à la suspension de catalyseur solide dans l'eau. Cette procédure a ensuite été répétée 5 fois dans le cas de **SBA-15-SO₃H** et **HMS-SO₃H** et 6 fois dans le cas de **Ph-PMO-SO₃H**.

2.3 Ethérification du glycérol avec 1-phényle-1-propanol

4 mmol de glycérine (glycérol/eau : 80/20), 1 mmol de 1-phényle-1-propanol ont été agités magnétiquement à 100 ° C en présence de 2% molaire de-SO₃H supportés sur **Ph-PMO** ou **SBA-15**. Après 1h de réaction, les éthers benzyliques de glycérol ont été extraits de la phase de glycérol avec de l'acétate d'éthyle (3×5 mL). Après avoir concentré la phase acétate d'éthyle, le produit brut a été ensuite purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (60Å, 40-63 µm, Surface: 550 m²g⁻¹). Un mélange acétate d'éthyle/heptane (5/1) a été utilisé comme éluant. Le produit final est un mélange de deux régioisomères: 1-phényle-1-propyle-éther- α-glycérol et le 1-phényle-1-propyle-éther-β-glycérol. Le rapport molaire α/β a été déterminé par RMN ¹H et CPG et est égal à 9.

2.4 Test de recyclage dans la glycérine

Comme précédemment décrit, après extraction des produits de la réaction avec de l'acétate d'éthyle, les catalyseurs solides **SBA-SO₃H** et **Ph-PMO-SO₃H** sont restés en suspension dans de la glycérine puis 1 mmol de glycérine et de 1-phényle-1-propanol ont été directement rechargées. Cette procédure a ensuite été répétée 5 fois.

3 Caractérisation des produits

L'analyse des produits obtenus a été réalisée à l'aide des techniques suivantes :

3.1 Spectroscopie RMN

Les spectres ¹H et ¹³C ont été réalisés sur un appareil Bruker Avance 300 DPX 300 avec une fréquence de 400 MHz pour le ¹H et 100 MHz pour le ¹³C.

3.2 Spectroscopie Infrarouge

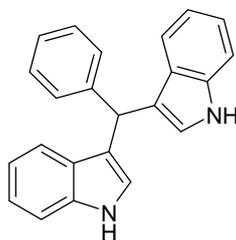
Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil à transformé de Fourier Perkin Elmer, les échantillons ont été analysés purs par réflexion sur diamant.

3.3 Spectrométrie de masse

Les spectres ont été réalisés par injection direct d'un échantillon du produit dilué à 10 mg.L⁻¹ dans le méthanol dans un spectromètre de masse LCQ Deca XP Max. Ce spectromètre de masse à source électrospray est muni d'un détecteur d'un détecteur de masse à trappe ionique.

4 Analyse des différents produits obtenus

3,3'-(phenylmethylene)bis-1H-indole



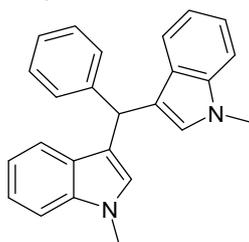
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 5,88 (s, 1H, -CH), 6,63 (d, 2H, *J* = 2,4 Hz, -NH-CH=), 7,00 (dd, 2H, *J* = 7,9 Hz, -CH=), 7,17 (dd, 2H, *J* = 7,9 Hz, -CH=), 7,21 (m, 1H, -CH=), 7,27 (m, 2H, -CH=), 7,33 (d, 4H, *J* = 8,0 Hz, -CH=), 7,38 (d, 2H, *J* = 8,0 Hz, -CH=), 7,87 (large s, 2H, -NH).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 40,2 (-CH-), 111,0 (-CH=), 119,3 (-CH=), 119,7 (-C=), 119,9 (-CH=), 121,9 (-CH=), 123,6 (-CH=), 126,2 (-C=), 127,1 (-CH=), 128,2 (-CH=), 128,7 (-CH=), 136,9 (-C=), 144,0 (-C=).

Infrarouge (neat) ν 740, 1011, 1092, 1224, 1330, 1455, 1599, 2852 (-CH-), 2928 (-CH-), 3022 (Ar-H), 3055 (Ar-H), 3410 (-NH-) cm^{-1}

MS (EI): $m/z = 322$ $[\text{M}]^+$, 246 $[\text{M-Ph}]$.

3,3'-(phenylmethylene)bis(1-methyl-1H-indole)



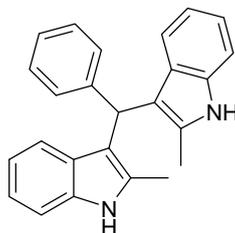
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3,66 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 5,87 (s, 1H, $-\text{CH}$), 6,52 (s, 2H, $-\text{N-CH=}$), 6,98 (dd, 2H, $J = 7,9$ Hz, $-\text{CH=}$), 7,19 (dd, 3H, $J = 7,9$ Hz, $-\text{CH=}$), 7,29 (m, 4H, $-\text{CH=}$), 7,33 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz, $-\text{CH=}$), 7,35 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz, $-\text{CH=}$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 32,7 ($-\text{CH}_3$), 40,1 (-CH-), 109,1 (-CH=), 118,3 (-C=), 118,7 (-CH=), 120,1 (-CH=), 121,4 (-CH=), 126,0 (-CH=), 127,5 (-C=), 128,2 (-CH=), 128,3 (-CH=), 128,7 (-CH=), 137,4 (-C=), 144,5 (-C=).

Infrarouge (neat) ν 739, 801, 1011, 1225, 1328, 1369, 1472, 1598, 2853 (-CH-), 2927 (-CH-), 3021 (Ar-H), 3054 cm^{-1}

MS (EI): $m/z = 350$ $[\text{M}]^+$, 274 $[\text{M-Ph}]^+$

3,3'-(phenylmethylene)bis(2-methyl-1H-indole)



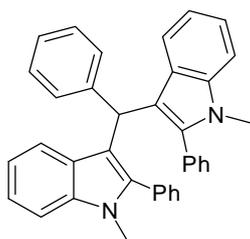
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 2,11 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 6,05 (s, 1H, $-\text{CH}$), 6,71 (dd, 2H, $J = 7,9$ Hz, $-\text{CH=}$), 6,92 (m, 4H, $-\text{CH=}$), 7,26 (m 7H, $-\text{CH=}$), 9,85 (large s, 2H, $-\text{NH=}$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 12,3 (- CH_3), 40,2 (- CH -), 111,1 (- $\text{CH}=\text{}$), 113,7 (- $\text{C}=\text{}$), 119,1 (- $\text{CH}=\text{}$), 119,8 (- $\text{CH}=\text{}$), 120,8 (- $\text{CH}=\text{}$), 126,6 (- $\text{C}=\text{}$), 128,8 (- $\text{CH}=\text{}$), 129,8 (- $\text{CH}=\text{}$), 129,9 (- $\text{CH}=\text{}$), 132,8 (- $\text{C}=\text{}$), 136,4 (- $\text{C}=\text{}$), 145,6 (- $\text{C}=\text{}$).

Infrarouge (neat) ν 719, 808, 833, 924, 1022, 1039, 1127, 1171, 1206, 1291, 1439, 1453, 1484, 1584, 1623, 2925 (- CH -), 2960 (- CH -), 3314, 3391 (- NH -) cm^{-1}

MS (EI): $m/z = 350$ [M] $^+$, 274 [M-Ph] $^+$

3,3'-(phenylmethylene)bis(1-methyl-2-phenyl-1H-indole)

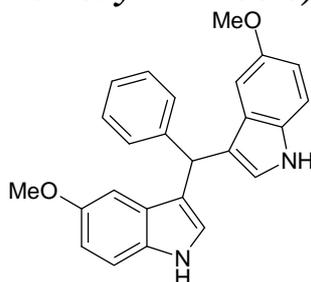


RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3,42 (s, 6H, - CH_3), 5,68 (s, 1H, - $\text{CH-CH}=\text{}$), 6,82 (dd, 6H, $J = 6,9$ Hz, - $\text{CH}=\text{}$), 6,89 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, - $\text{CH}=\text{}$), 7,11-7,25 (m, 15H, - $\text{CH}=\text{}$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 30,7 (- NCH_3), 40,3 (- CH -), 109,0 (- $\text{CH}=\text{}$), 115,3 (- $\text{C}=\text{}$), 119,0 (- $\text{CH}=\text{}$), 120,9 (- $\text{CH}=\text{}$), 121,4 (- $\text{C}=\text{}$), 125,7-128,3 (- $\text{CH}=\text{}$), 127,8 (- $\text{CH}=\text{}$), 130,5 (- $\text{CH}=\text{}$), 132,0 (- $\text{C}=\text{}$), 137,1 (- $\text{C}=\text{}$), 138,6 (- $\text{C}=\text{}$), 145,2 (- $\text{C}=\text{}$).

Infrarouge (neat) ν 731, 761, 798, 882, 1006, 1091, 1196, 1314, 1333, 1411, 1442, 1562, 2923 (- CH -), 3108 (Ar-H) cm^{-1}

3,3'-(phenylmethylene)bis(5-methoxy-1H-indole)



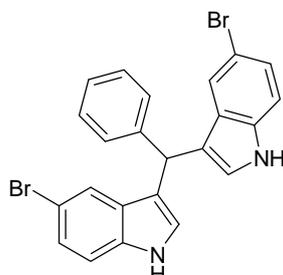
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3,66 (s, 6H, - OCH_3), 5,76 (s, 1H, - $\text{CH-CH}=\text{}$), 6,66 (d, 2H, $J = 1,7$ Hz, - $\text{N-CH}=\text{}$), 6,65-6,85 (m, 4H, - $\text{CH}=\text{}$), 7,21-7,35 (m, 7H, - $\text{CH}=\text{}$), 7,81 (large s, 2H, NH).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 40,3 (- CH -), 55,9 (- OCH_3), 102,0 (- $\text{CH}=\text{}$), 111,7 (- $\text{CH}=\text{}$), 111,9 (- $\text{CH}=\text{}$), 119,3 (- $\text{C}=\text{}$), 124,4 (- $\text{CH}=\text{}$), 126,1 (- $\text{CH}=\text{}$), 127,5 (- $\text{C}=\text{}$), 128,2 (- $\text{CH}=\text{}$), 128,7 (- $\text{CH}=\text{}$), 131,8 (- $\text{C}=\text{}$), 143,9 (- $\text{C}=\text{}$), 153,7 (- $\text{O-C}=\text{}$).

Infrarouge (neat) ν 719, 808, 924, 1022, 1171, 1206, 1291, 1439, 1453, 1484, 1584, 1623, 2925 (-CH-), 2960 (-CH-), 3004 (Ar-H), 3314, 3391 (-NH-) cm^{-1}

MS (ESI): m/z = 382 $[\text{M}]^+$

3,3'-(phenylmethylene)bis(5-bromo-1H-indole)



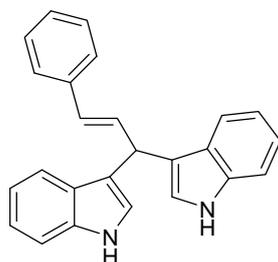
RMN ^1H (400 MHz, CD_3COCD_3) δ (ppm) : 5,96 (s, 1H, -CH-CH=), 6,90 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz, -N-CH=), 7,22 (dd, 2H, $J = 8,4$ Hz, -CH=); 7,32 (m, 3H, -CH=), 7,41 (m, 4H, -CH=), 7,55 (d, 2H, $J = 1,6$ Hz, -CH=); 10,32 (large s, 2H, -NH-).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 40,6 (-CH-), 112,5 (-C=), 114,2 (-CH=), 119,4 (-C=), 122,7 (-CH=), 124,9 (-CH=); 126,3 (-C=), 127,1 (-CH=), 129,1 (-CH=), 129,4 (-CH=), 129,8 (-C=), 136,8 (-C=), 145,4 (-C=).

Infrarouge (neat) ν 700, 790, 882, 1094, 1211, 1318, 1416, 1451, 1565, 2851 (-CH-), 2924 (-CH-), 3025 (Ar-H), 3419 (-NH-) cm^{-1}

MS (ESI): m/z = 480 $[\text{M}]^+$

3,3'-[(1E)-1-phenylbut-1-ene-4,4'-diyl]bis-1H-indole



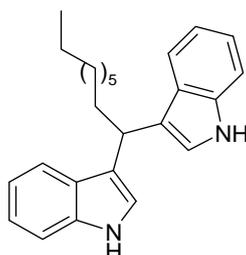
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 5,23 (d, 1H, $J = 7,2$ Hz, -CH-), 6,45 (d, 1H, $J_{trans} = 15,6$ Hz, Ph-CH=CH-), 6,78 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, -CH=), 6,81 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, -CH=), 6,93 (dd, 2H, $J = 7,2$ Hz, -CH=), 7,00 (d, 2H, $J = 2,0$ Hz, -N-CH=), 7,04 (dd, 1H, $J_{cis} = 7,2$ Hz, $J_{trans} = 15,6$ Hz Ph-CH=CH-), 7,13 (dd, 2H, $J = 7,6$ Hz, -CH=), 7,28 (m, 3H, -CH=), 7,43 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, -CH=), 9,96 (large s, 2H, -NH-)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 38,7 (-CH-), 112,2 (-CH=), 118,7 (-C=), 119,3 (-CH=), 120,4 (-CH=), 122,0 (-CH=), 123,6 (-CH=), 127,0 (-CH=), 127,7 (-C=), 128,0 (-CH=), 129,4 (-CH=), 130,0 (-CH=), 134,1 (-CH=), 138,1 (-C=), 138,9 (-C=).

Infrarouge (neat) ν 738, 964, 1093, 1218, 1245, 1337, 1417, 1455, 1490, 1530, 1599, 2855 (-CH-), 2925 (-CH-), 3055 (Ar-H), 3407 (-NH-) cm^{-1}

MS (EI): $m/z = 322$ $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$

3,3'-nonane-1,1-diylbis-1H-indole



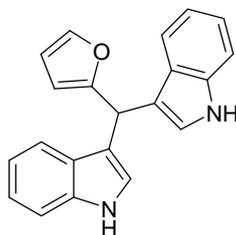
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,83 (t, 3H, $J = 6,8$ Hz, - CH_3), 1,22-1,37 (s, 12H, - CH_2), 2,18 (m, 2H, - CH_2 -), 4,44 (t, 1H, $J = 7,2$ Hz, - $\text{CH}-\text{CH}=\text{}$), 6,89 (d, 2H, $J = 2,0$ Hz, -N- $\text{CH}=\text{}$), 7,02 (dd, 2H, $J = 6,9$ Hz, - $\text{CH}=\text{}$), 7,13 (dd, 2H, $J = 7,0$, $\text{CH}=\text{}$), 7,26 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, - $\text{CH}=\text{}$), 7,58 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, - $\text{CH}=\text{}$), 7,73 (large s, 2H, NH).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,2 (- CH_3), 22,7 (- CH_2), 28,4-29,9 (- CH_2), 31,9 (- CH_2), 34,1 (- CH_2), 35,9 (-CH-), 111,1 (-CH=), 119,0-121,7 (-CH=), 127,2 (-C=), 136,6 (-C=).

Infrarouge (neat) ν 738, 1011, 1095, 1334, 1455, 1485, 1618, 2853 (-CH-), 2924 (-CH-), 2953 (-CH-), 3057 (Ar-H), 3386 (-NH-) cm^{-1}

MS (ESI): $m/z = 358$ $[\text{M}]^+$, 397 $[\text{M}+\text{K}]^+$

3,3'-(furylmethylene)bis-1H-indole



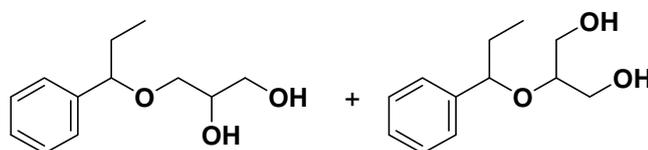
RMN ^1H (400 MHz, CD_3COCD_3) δ (ppm) : 5,97 (s, 1H, - $\text{CH}-\text{CH}=\text{}$), 6,07 (d, 1H, $J = 3,2$ Hz, -O- $\text{CH}=\text{}$), 6,31 (d, 2H, $J = 1,9$ Hz, -N- $\text{CH}=\text{}$), 6,92 (dd, 2H, $J = 7,2$ Hz, - $\text{CH}=\text{}$), 7,06 (m, 3H, - $\text{CH}=\text{}$), 7,38 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, - $\text{CH}=\text{}$), 7,42 (m, 1H, - $\text{CH}=\text{}$), 7,47 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, - $\text{CH}=\text{}$), 10,03 (large s, 2H, -NH-).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3COCD_3) δ (ppm) : 35,0 (-CH-), 106,9 (-CH=), 110,9 (-CH=), 112,2 (-CH=), 112,3 (-CH=), 117,5 (-CH=), 117,6 (-C=), 119,5 (-CH=), 120,2 (-CH=), 122,1 (-CH=), 124,1 (-CH=), 124,2 (-CH=), 127,9 (-C=), 137,8 (-CH=), 137,9 (-C=), 141,9 (O-CH=), 158,9 (-O-C=).

Infrarouge (neat) ν 741, 927, 1009, 1239, 1416, 1456, 1615, 1693, 2920 (-CH-), 3055 (Ar-H), 3406 (-NH-) cm^{-1}

MS (ESI): $m/z = 312$ $[\text{M}]^+$

1-Phenyl-1-propyl α -glycéryl ether et 1-phenyl-1-propyl β -glycéryl ether
($\alpha/\beta = 90/10$)



RMN ^1H (400 MHz, CD_3COCD_3) δ (ppm) : 0,85 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H), 1,59-1,73 (m, 1H), 1,76-1,91 (m, 1H), 3,25-3,35 (m, 2H), 3,46-3,75 (m, 4H), 3,77-3,82 (m, 1H), 4,12 (t, $J = 6,7$ Hz, 0,9 H), 4,30 (t, $J = 6,8$ Hz, 0,1 H), 7,21-7,34 (m, 5H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3COCD_3) δ (ppm) : 10,2 (- CH_3), 10,4 (- CH_3), 30,8 (- CH_2), 31,0 (- CH_2), 64,0 (- CH_2), 64,2 (- CH_2), 70,1(- CH_2), 70,2(- CH_2), 70,9 (-CH-), 71,1 (-CH-), 82,8 (-CH-), 84,6 (-CH-), 126,7 (-CH=), 126,8 (-CH=), 127,6 (-CH=), 127,8 (-CH=), 128,4 (-CH=), 128,5 (-CH=), 141,9 (-C=), 142,4 (-C=).

Infrarouge (neat) ν 3381, 2965, 2933, 2876, 1452, 1103, 1042, 727, 755, 700 cm^{-1} .

Analyse Élémentaire : Calculée pour : $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C, 68,54; H, 8,63. Mesurée : C, 68,35; H, 8,91.

Références Bibliographiques

- 1- B.Karimi, M.Khalkhali, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 232, (2005) 113.
- 2- S.Koujout, D.R.Brown, *Catalysis in Application*, ISBN 0-85404-608-9, (2003) 178
- 3- S.Koujout, D.R.Brown, *Catalysis Letters*, 98, (2004) 195.
- 4- I.K.Mbaraka, K.J.McGuire, B.H.Shanks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, (2006) 3022.
- 5- T.Asefa; M.J.MacLachlan, N.Coombs, G.A.Ozin, *Nature*, 402, (1999) 867.
- 6- B.J.Melde, B.T.Holland, C.F.Blanford, A.Stein, *Chem.Mater.*, 11, (1999) 3302.
- 7- S.Inagaki, S.Guan, Y.Fukushima, T.Ohsuna, O.Terasaki, *J. Am.Chem. Soc.*, 121, (1999) 9611.
- 8- B.Hatton, K.Landskron, W.Whitnall, D.Perovic, G.A.Ozin, *Acc. Chem. Res.*, 38, (2005) 305.
- 9- F.Hoffmann, M.Cornelius, J.Morell, M.Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, (2006) 3216.
- 10- T.ASefa, M.J.MacLachlan, H.Grondey, N.Coombs, G.A.Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, (2000) 1808.
- 11- C.Yoshina-Ishii, T.Asefa, N.Coombs, M.J.MacLachlan, G.A.Ozin, *Chem. Commun.*, (1999) 2539.
- 12- S.Inagaki, S.Guan, T.Ohsuna, O.Terasaki, *Nature*, 416, (2002) 304.
- 13- N.Bion, P.Ferreira, A.Valente, I.S.Gonçalves, J.Rocha, *J. Mater. Chem.*, 13, (2003) 1910.
- 14- M.P.Kapoor, Q.Yang, S.Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002) 15176.
- 15- S.Shylesh, A.Wagener, A.Seifert, S.Ernst, W.R.Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, (2010) 184.
- 16- Q.Yang, M.P.Kapoor, S.Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002) 9694.
- 17- J.A.Melero, R.van Grieken, G.Morales, *Chem. Rev.*, 106, (2006) 3790.
- 18- P. L. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, A. Fukuoka, *Catal. Lett.*, 102, (2005) 163.
- 19- A.Hasaninejad, A.Zare, H.Sharghi, K.Niknam, M.Shekouhy, *ARKIVOC*, XIV, (2007) 39.

- 20- S.V.Nadkarni, M.B.Gawande, R.V.Jayaram, J.M.Nagarkar, *Catalysis Communications*, 9, **(2008)** 1728.
- 21- E.Rafiee, Z.Zolfagharifar, M.Joshaghani, S.Eavani, *Applied Catalysis A: General*, 365, **(2009)** 287.
- 22- Advanced Chemistry Development Inc. desktop software pKa, Version 6, **(2002)**.
- 23- J.T.A.Jones, C.D.Wood, C.Dickinson, Y.Z.Khimyak, *Chem. Mater.*, 20, **(2008)** 3385.
- 24- K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Applied Catalysis A: General*, 294, **(2005)** 141
- 25- A.Cassez, A.Ponchel, F.Hapiot, E.Monflier, *Organic Letters*, 8, **(2006)** 4823.

Sulfonic acid functionalized crystal-like mesoporous benzene–silica as a remarkable water-tolerant catalyst†

Ayman Karam,^a João Carlos Alonso,^b Tsvetelina Ivanova Gerganova,^b Paula Ferreira,^b Nicolas Bion,^a Joël Barrault^a and François Jérôme^{*a}

Received (in Cambridge, UK) 21st July 2009, Accepted 16th September 2009

First published as an Advance Article on the web 6th October 2009

DOI: 10.1039/b914689j

Here we report that sulfonated crystal-like benzene–silica is much more robust and active than conventionally used periodic mesoporous silica for catalyzing aqueous organic reactions.

Owing to its low cost, non-flammability and environmental friendliness, water is now witnessing a sort of renaissance.¹ In particular, utilization of water as a solvent for acid catalyzed reactions has become of growing interest either in industry or academia. In this context, the search of water-tolerant acid solid catalysts has emerged as a challenging task.²

Amberlysts, nafions and zeolites are among the most stable solid catalysts in water. However, the important hindrance of their framework represents one of the main limitations to their broad utilization in organic synthesis. In order to circumvent this issue, many researches were directed towards the synthesis of periodic mesoporous silica (PMS).³ Their easy functionalization with Brønsted or Lewis acids combined to the presence of large pore openings offer notable advantages for catalysis. However, acid PMS-based catalysts are poorly stable in water because of their amorphous nature.

In 1999, the groups of Inagaki, Stein and Ozin reported independently an exciting new class of nanomaterial named Periodic Mesoporous Organosilica (PMO).⁴ These mesostructured materials were prepared using a silsesquioxane of the type (EtO)₃Si–R–Si(OEt)₃ as a sole siliceous precursor.⁵ In the literature, it has been shown that functionalization of amorphous ethyl or oxime bridged PMOs with palladium provided more active solid catalysts in water than those commonly prepared from PMSs.⁶ The greater hydrophobicity of PMOs is generally invoked to explain their superior activity. However, in water, a strong deactivation of these amorphous PMOs was still observed.

Remarkably, in 2002, Inagaki and co-workers reported that starting from 1,2-bis(triethoxysilyl)benzene as a siliceous precursor, mesoporous benzene–silica with crystal-like pore walls (Ph–PMO) can be successfully prepared.⁷ Owing to their crystallinity, hydrophobicity and large pore openings, sulfonated Ph–PMO (Ph–PMO–SO₃H) is now receiving more and more

attentions especially in water generating reactions.⁸ Recently, Fukuoka and co-workers reported that Ph–PMO–SO₃H can be successfully used directly in water.⁹ To the best of our knowledge this preliminary work represents the first and unique example involving a Ph–PMO–SO₃H material for catalysis in water, thus opening a new field to be explored.

In this context, we wish to show that, in water, sulfonated Ph–PMO is much more active and much more robust than the conventionally used sulfonated periodic mesoporous silica (PMS–SO₃H). In particular, whereas sulfonic sites grafted over SBA–15 (a water-resistant siliceous support) were progressively deactivated after prolonged reaction time in water, we found that the Ph–PMO support was able to prevent this deactivation, allowing us to successfully recycle the Ph–PMO–SO₃H catalyst without any loss of activity.

In a first set of experiments, we investigated the acid-catalyzed reaction of indole with benzaldehyde as a model reaction. This reaction gives access to the bis(indolyl)methane derivatives which constitute an important class of compounds that display diverse pharmacological activities.¹⁰ In water, utilization of recyclable heterogeneous catalysts for this reaction is scarce mainly because of the huge difficulty to design a water-resistant acid solid catalyst.¹¹

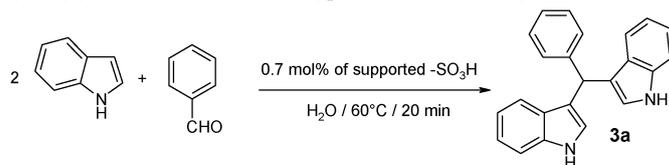
In a typical procedure, benzaldehyde was mixed with 2 eq. of indole and heated in water at 60 °C in the presence of 0.7 mol% of sulfonic sites supported either over Ph–PMO, PMSs, resin or carbonaceous materials. Ph–PMO–SO₃H,⁸ HMS–SO₃H,¹² SBA–SO₃H¹² and Carb–SO₃H¹³ were prepared as described in the literature. After 20 min of reaction at 60 °C in water, cation exchange resin A15 (wet) and HMS–SO₃H afforded the corresponding bis(indolyl)methane **3a** with 35% and 40% yield, respectively (entries 2, 3). In agreement with previous works, owing to its higher hydrothermal stability and the presence of a larger pore opening, SBA–SO₃H was found more active (TOF = 257 h^{−1}) than HMS–SO₃H (entry 4).

To our delight, we found that Ph–PMO–SO₃H was far more active (TOF = 943 h^{−1}) than PMS–SO₃H catalysts, affording **3a** with 95% yield (entry 6). Note when comparing this result with the one of the sulfonated carbon, Ph–PMO–SO₃H was still much more active (entries 5, 6). As already observed for other reactions, the low activity of the carbonaceous material (TOF = 107 h^{−1}) can be attributed to its very poor dispersion in water.¹⁴ For the moment, we are not able to discriminate between different parameters (hydrophobicity, acid strength, acid site content, π – π stacking, among others) to explain the greater efficiency of Ph–PMO–SO₃H over other tested solid acid catalysts and this aspect is now topic of current studies.

^a Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers/CNRS, 40 avenue du recteur Pineau, 86022 Poitiers, France. E-mail: francois.jerome@univ-poitiers.fr; Fax: (+33) 549453349; Tel: (+33) 549454052

^b Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal. E-mail: pferreira@ua.pt; Fax: (+351) 234401470; Tel: (+351) 234401419

† Electronic supplementary information (ESI) available: Catalytic procedures, catalyst and product characterizations. See DOI: 10.1039/b914689j

Table 1 Aqueous synthesis of bis(indolyl)methanes over different type of solid acid catalysts

Entry	Catalyst	Surface (m ² /g) ^a	Pore diameter (nm) ^b	H ⁺ exchange capacity (mmol/g) ^c	TOF (h ⁻¹)	Isolated yield (%)
1	Without catalyst	—	—	—	—	0
2	Amberlyst 15 (wet)	53	30	4.70	150	35
3	HMS-SO ₃ H	520	2.8	0.45	171	40
4	SBA-SO ₃ H	690	3.5	0.55	257	50
5	Ph-PMO-SO ₃ H	680	2.3	0.73	943	95
6	Carb-SO ₃ H ^d	nd	nd	0.30	107	25

^a Measured by BET. ^b Calculated from the adsorption branch of the N₂ isotherm using the BJH method. ^c Determined by potentiometric titration. ^d Vulcan was used as carbonaceous support.

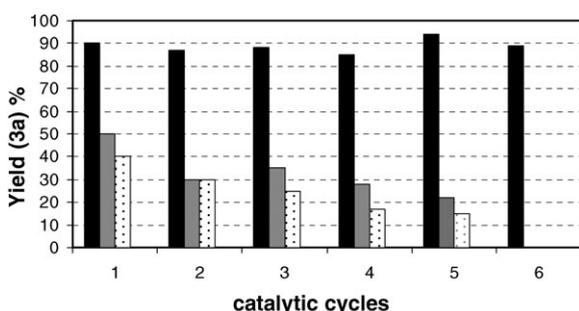


Fig. 1 Catalytic recycling over ■ Ph-PMO-SO₃H, ■ SBA-SO₃H, □ HMS-SO₃H (20 min, 60 °C, 0.7 mol% of supported -SO₃H).

Next, we compared the stabilities of PMS-SO₃H and Ph-PMO-SO₃H catalyst in water. To this end, recycling experiments were undertaken (Fig. 1). After the first catalytic run, **3a** was selectively extracted from water with ethyl acetate. Note that the solid catalysts remained in suspension in water and no reactivation or purification of the catalyst was performed between each cycle. Benzaldehyde and indole were then reloaded for another catalytic cycle. As shown in Fig. 1, cycle after cycle, an important drop in catalytic activity was observed with HMS-SO₃H since only 15% yield of **3a** was recovered after 5 cycles. Further inspections of the reused HMS-SO₃H catalyst revealed a total collapse of the mesoporous structure and a decrease of the proton exchange capacity, thus showing the instability of such catalyst in water (Table 2).

As expected, owing to a higher hydrothermal stability, the mesoporous structure of SBA-SO₃H was preserved after 5 catalytic runs in water (Table 2). However, a significant drop of yield was still observed (50 to 22% yield of **3a**). Titration of

Table 2 Comparison between the fresh and reused catalysts

Catalyst	BET surface (m ² /g)		mmol H ⁺ /g Reused ^a
	Fresh	Reused	
HMS-SO ₃ H	520	20 ^b	0.31
SBA-SO ₃ H	690	670 ^b	0.55
Ph-PMO-SO ₃ H	680	670 ^c	0.72 ^c

^a See H⁺ exchange capacity of the fresh catalysts in Table 1. ^b Measured after 5 catalytic cycles. ^c Measured after 6 catalytic cycles.

the reused SBA-SO₃H showed that the amount of acid sites remained unchanged, thus confirming the superior stability of SBA-SO₃H over HMS-SO₃H in water (Table 2). Note that elemental and TDA analyses showed that there is no loss of carbon or sulfur after 5 catalytic cycles. These results suggest that this drop of yield can be attributed to a decrease of the acid strength of SBA-SO₃H probably caused by a solvation of the catalytic sites by water. To support this hypothesis, fresh SBA-SO₃H catalyst was first heated at 60 °C in water for 2 hours before addition of the reactants. In this case, **3a** was obtained with only 25% yield confirming the harmful role of water towards the activity of SBA-SO₃H.

Remarkably, over Ph-PMO-SO₃H, no drop of yield was observed since, after 6 successive catalytic cycles in water, 90% yield of **3a** was still recovered (Fig. 1). We assume that the hydrophobic environment created by the presence of the phenyl rings in the pore wall of Ph-PMO-SO₃H protects the grafted sulfonic sites against water. XRD patterns and BET surface area of the reused Ph-PMO-SO₃H were similar than those of the fresh Ph-PMO-SO₃H confirming the remarkable tolerance of this catalyst for water (Table 2, ESI Fig. S6†).

On the course of our work, we next investigated the scope of the Ph-PMO-SO₃H catalyst. As summarized in Table 3, in water, various indole and aldehyde derivatives were successfully converted to the bis(indolyl)methanes **3b-i** with 65–95% yield. Interestingly, Ph-PMO-SO₃H was tolerant to the presence of highly hydrophobic substrate since, starting from nonylaldehyde, **3h** was isolated with 95% yield. Note that even the acid sensitive furfuraldehyde derivative reacted smoothly with indole to give **3i** with 65% yield in water.

Having these results in hand, we then investigated the efficiency of Ph-PMO-SO₃H in the conversion of glycerin, which is an important industrial chemical platform.¹⁵ Industrially available glycerin contains 15–20 wt% of water (residual salts may be also present) which unfortunately causes serious damage to the heterogeneous catalysts.

Being aware of the promising performances of Ph-PMO-SO₃H in the presence of water, we investigated the ability of Ph-PMO-SO₃H to catalyze the conversion of crude glycerin. To this end, the catalytic etherification of crude glycerin with 1-phenylpropan-1-ol was chosen as a model reaction. In a typical experiment, 4 mmol of glycerin (glycerol/H₂O 80/20)

Table 3 Substrate scope of the Ph-PMO-SO₃H catalyst

Entry	indole	R4	Time (min)	Product	Yield (%) ^a
1		Ph	3	3b	95
2		Ph	3	3c	95
3		Ph	60	3d	85
4		Ph	60	3e	85
5		Ph	60	3f	85
6		Ph-CH=CH-	10	3g	65 ^b
7		CH ₃ (CH ₂) ₇ -	10	3h	95
8			20	3i	65

^a Isolated yield. ^b The 35% missing comes from the Michael addition of indole to the cinnamaldehyde.

was mixed with 1 mmol of 1-phenylpropan-1-ol and stirred at 100 °C in the presence of 10 mg of Ph-PMO-SO₃H (0.02 eq. of -SO₃H). After 1 h, the benzylalcohol was totally consumed and the desired monoethers of glycerol were recovered with 85% yield (the 15% remaining are dibenzylethers of glycerol).

As observed above, using SBA-SO₃H as catalyst, a strong deactivation occurs cycle after cycle (Scheme 1). Remarkably, in glycerin, we found that Ph-PMO-SO₃H was much more robust and can be recycled at least 5 times without any loss of activity further demonstrating the great potential of Ph-PMO-SO₃H for catalyzing aqueous organic reactions.¹⁶

In conclusion, we have shown that, in water, Ph-PMO-SO₃H is more active and more robust than the commonly used acid

catalyst*	run 1	run 2	run 3	run 4	run 5
Ph-PMO-SO ₃ H	85%	83%	86%	85%	83%
SBA-SO ₃ H	70%	73%	68%	61%	56%

At each cycle, products were selectively extracted from the glycerin/catalyst phase with ethyl acetate. Then, glycerin (1eq.) and 1-phenyl-1-propanol (1eq.) were directly added to the suspension of catalyst in glycerin

Scheme 1 Catalytic etherification of glycerin over Ph-PMO-SO₃H.

solid catalysts (including SBA-15-based catalyst), thus increasing the scope of this recently discovered acid solid catalyst for aqueous organic reactions.

The authors are grateful to the CNRS and POCI 2010, FEDER and FCT for financial support (POCI/CTM/ 55648/2004 and PPCDT/CTM/55648/2004).

Notes and references

- As selected examples see (a) N. Shapiro and A. Vigalok, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2849; (b) C.-J. Li and L. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 68; (c) U. M. Lindström, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2751.
- As recent articles: (a) A. Molnar, *Curr. Org. Chem.*, 2008, **12**, 159; (b) C. X. A. Da Silva, V. L. C. Gonçalves and C. J. A. Cata, *Green Chem.*, 2009, **11**(1), 38; (c) B. Karimi and D. Zareyee, *Org. Lett.*, 2008, **10**(18), 3989; (d) C. Tagusagawa, A. Takagaki, S. Hayashi and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(23), 7230; (e) K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara and S. Yamanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**(40), 7625; (f) T. Okuhara, *Chem. Rev.*, 2002, **102**(10), 3641.
- As selected reviews see (a) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Froba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**(20), 3216; (b) E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan and M. E. Davis, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**(6), 1118; (c) S. Minakata and M. Komatsu, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 711.
- (a) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford and A. Stein, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3302; (b) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9611; (c) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs and G. A. Ozin, *Nature*, 1999, **402**, 867.
- As review see: (a) B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic and G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 305; (b) Q. Yang, J. Liu, L. Zhang and C. Li, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 1945.
- (a) A. Corma, D. Has, H. Garcia and A. Leyva, *J. Catal.*, 2005, **229**, 322; (b) H. Li, M. Xiong, F. Zhang, J. Huang and W. Chai, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 6366.
- S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki, *Nature*, 2002, **416**, 304.
- (a) B. Rac, P. Hegyes, P. Forgo and A. Molnar, *Appl. Catal., A*, 2006, **299**, 193; (b) M. Rat, M. H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine and T. O. Do, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **112**, 26; (c) Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, N. Shirokura, J. N. Kondo and K. Domen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **230**, 85; (d) Q. Yang, J. Liu, M. P. Kapoor, S. Inagaki and C. Li, *J. Catal.*, 2004, **228**, 265.
- P. L. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa and A. Fukuoka, *Catal. Lett.*, 2005, **102**(3-4), 163.
- (a) C. A. Bradfield and L. F. Bjeldanes, *J. Toxicol. Environ. Health*, 1987, **21**, 311; (b) R. H. Dashwood, L. Uyetake, A. T. Fong, J. D. Hendricks and G. S. Bailey, *Food Chem. Toxicol.*, 1987, **27**, 385; (c) M. A. Zeligs, *J. Med. Food*, 1998, **1**, 67.
- (a) S.-Y. Wang and S.-J. Ji, *Synth. Commun.*, 2008, **38**, 1291; (b) N. Azizi, L. Torkian and M. R. Saidi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **275**, 109.
- I. K. Mbaraka, D. R. Radu, V. S.-Y. Lin and B. H. Shanks, *J. Catal.*, 2003, **219**, 329.
- V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque and D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 2007, 634.
- A. Cassez, A. Ponchel, F. Hapiot and E. Monflier, *Org. Lett.*, 2006, **8**(21), 4823.
- (a) F. Jérôme, Y. Pouilloux and J. Barrault, *ChemSusChem*, 2008, **1**(7), 586; (b) C.-H. Zhou, J. N. Beltrami, Y. X. Fan and G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**(3), 527; (c) M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi and C. Della Pinna, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 4434; (d) A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski and F. Lindner, *Green Chem.*, 2008, **10**, 13; (e) Y. Zheng, X. Chen and Y. Shen, *Chem. Rev.*, 2008, **108**(12), 5253; (f) M. Pagliaro and M. Rossi, *The Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material*, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2008.
- Note that the Amberlyst 15 (wet) was also found to be far less active than the Ph-PMO-SO₃H catalyst affording the corresponding monoethers of glycerol with only 25% yield after 1 h of reaction at 100 °C.

Chapitre III

Le Glycérol : Un Nouveau Solvant Vert pour la Catalyse

Section I : Résultats et discussion

Dans les deux premiers chapitres, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du glycérol en tant que réactif. Nos derniers travaux, consistant à développer des catalyseurs solides stables en phase aqueuse, nous ont rapidement conduit à observer des similitudes très proches entre l'eau et le glycérol pour leur utilisation en tant que solvant pour la catalyse. Au cours de ce chapitre, nous tenterons de montrer que le glycérol peut être considéré non plus comme un réactif mais comme un solvant vert prometteur pour développer des procédés plus respectueux de l'environnement.

1 Contexte général

La plupart des réactions ont lieu en phase liquide et le choix du solvant est un paramètre crucial permettant de contrôler plus finement la vitesse et la sélectivité d'une réaction. En effet, le solvant permet un meilleur contact entre les réactifs, stabilise ou déstabilise des intermédiaires et/ou états de transition et détermine le choix des méthodes de purification et de gestion des déchets. En prenant désormais en compte l'impact des procédés chimiques sur l'environnement, la recherche de concepts innovants pour la substitution des solvants organiques volatils est devenu un défi majeur aussi bien au niveau académique qu'industriel. Dans ce contexte, de nouvelles et fascinantes stratégies ont émergé ces dernières années. En particulier, l'utilisation de l'eau, des liquides ioniques, des polyéthylènes glycols et des fluides supercritiques est apparue comme autant de solutions prometteuses.

Dans le cadre général de la chimie verte, l'eau est probablement le solvant le plus étudié. Cette tendance provient du fait que l'eau combine à la fois des avantages économiques et environnementaux ce qui représente un critère indispensable dans la recherche d'un solvant vert. Cependant, si des travaux remarquables ont été obtenus dans l'eau, l'utilisation de l'eau en tant que solvant vert présente des limitations importantes tels que (1) le faible point d'ébullition de l'eau, (2) ses propriétés dissociantes et (3) sa réactivité vis-à-vis de nombreux groupes fonctionnels ou sites catalytiques.

Parallèlement à l'eau, des recherches ont également été menées dans les liquides ioniques. Ces approches sont basées sur le fait que les liquides ioniques sont peu volatils, présentent une très faible tension de vapeur et un haut point d'ébullition ainsi qu'une importante stabilité thermique. Cependant, leur toxicité et leur prix élevés sont actuellement un frein à leur utilisation massive dans les procédés industriels.

Notons que d'autres stratégies basées sur l'utilisation des polyéthylènes glycols, des solvants fluorés ou bien encore des fluides supercritiques¹ ont été étudiés. Toutefois, dans tous les cas, le coût et/ou la toxicité de ces solvants représentent un inconvénient majeur.

Sur la base des travaux décrits dans la littérature, il est clair que le nombre de solvants verts aujourd'hui disponibles sur le marché est relativement faible et la recherche de solutions innovantes pour la substitution des solvants organiques volatils reste un enjeu considérable.

2 Objectif et verrou scientifique

L'impact économique et environnemental d'un solvant est le principal critère d'évaluation dans la recherche de nouveaux solvants verts. Dans le tableau suivant sont résumées les principales caractéristiques du glycérol par rapport à celles des solvants verts usuels. Il y apparaît clairement que les avantages du glycérol proviennent essentiellement de son haut point d'ébullition, de sa faible tension de vapeur, de sa biodégradabilité, de son stockage aisé (liquide non-inflammable) et de sa non-toxicité.¹

Tableau 1 : Comparaison du glycérol à d'autres solvants verts

	Glycérol	H ₂ O	[BMIm]PF ₆	C ₆ F ₁₄
Point d'ébullition (°C)	290	100	> 300	58-60
Tension de vapeur à 50°C (mmHg)	< 1	92,51	< 1	n.a.
Constante diélectrique (25°C)	42,5	78,5	11,4	< 5
Viscosité (cP) (30 °C)	629	1	312	n.a.
Biodégradabilité	Oui	-	Non	Non
LD50 (oral rat) (mg/kg) ⁽¹⁾	12600	> 90000	~ 1500	~ 5000
Modification des CMTs ⁽²⁾	Sans/Léger	Léger	Sans	Difficile

(1) La dose létale 50 est un indicateur quantitatif de la toxicité d'une substance qui mesure la dose de substance causant la mort de 50 % d'une population animale donnée (souvent des souris ou des rats), (2) complexes de métaux de transition

Parallèlement à ces chiffres, il est important de souligner que, comme l'eau, le glycérol est très largement abondant (co-produit de l'industrie des huiles végétales ; 1,5Mt/an) et peu onéreux (0,5€/Kg, voire parfois même moins cher que l'eau).

Comme l'eau, le glycérol est fortement hydrophile et par conséquent la plupart des réactifs chimiques sont peu solubles dans le glycérol. Dans ce cas de figure, le milieu est biphasique et la réaction catalytique a lieu à l'interface eau (ou glycérol)/réactifs conduisant généralement à des vitesses de réactions très faibles. Pour surmonter ce problème, le groupe de Kobayashi a développé une approche basée sur l'utilisation de catalyseurs amphiphiles littéralement baptisés « surfactant combined catalysts ».² Dans l'eau, ces catalyseurs amphiphiles permettent la formation d'une émulsion augmentant ainsi considérablement la dispersion des réactifs dans la phase aqueuse et par conséquent leur contact avec le catalyseur. L'utilisation de ces catalyseurs amphiphiles se traduit généralement par une augmentation spectaculaire des vitesses de réaction. Toutefois, si des résultats prometteurs ont été obtenus, l'émulsification du milieu réactionnel rend malheureusement l'extraction des produits de la réaction de la phase aqueuse très difficile. En effet, il est nécessaire, dans la plupart des cas, d'utiliser un solvant organique pour extraire les produits de la réaction diminuant ainsi fortement les avantages économiques et environnementaux liés à l'utilisation de l'eau comme solvant. Il est à noter dans ce domaine que les cyclodextrines apparaissent comme une alternative prometteuse pour surmonter ce problème. En effet, les cyclodextrines permettent d'éviter l'émulsification du milieu réactionnel tout en maintenant une importante diffusion des réactifs organiques dans la phase aqueuse.³ Néanmoins, même si l'extraction des produits de la réaction a été considérablement facilitée, cette approche ne s'applique pas à l'utilisation de substrats hautement hydrophobes.

Sur la base de tous ces travaux, il est clair que l'utilisation du glycérol en tant que solvant vert pour la catalyse (et plus généralement pour la chimie organique) nécessite de surmonter deux obstacles majeurs que sont (1) la faible solubilité des réactifs dans ce milieu et (2) la réactivité intrinsèque du glycérol.

3 Catalyse dans le glycérol

3.1 Réaction modèle

Pour montrer les potentialités offertes par l'utilisation du glycérol en catalyse, nous avons étudié une réaction modèle qui est l'ouverture du 1,2-époxydodécane par l'acide laurique dans le glycérol, en présence d'un catalyseur basique et à 110 °C (Figure 1).

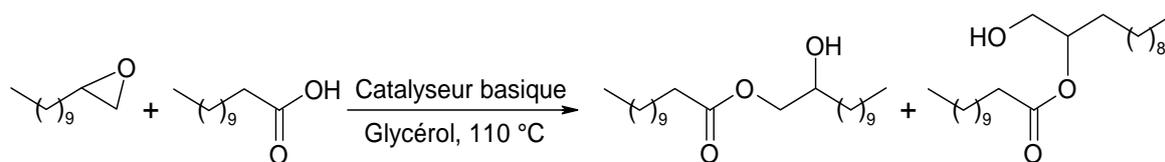


Figure 1 : Réaction d'ouverture du 1,2-époxydodécane par l'acide laurique

Cette réaction conduit à la formation d'un ester gras existant sous la forme d'un mélange de deux régioisomères. Notons que cette réaction peut avoir lieu sans catalyseur. Cependant, dans ce cas, les vitesses de réaction sont très faibles et la dégradation thermique du 1,2-époxydodécane est alors la réaction prépondérante. C'est pourquoi, l'utilisation d'un catalyseur basique est alors préconisée dans ce type de réaction. Dans le glycérol, la présence d'un catalyseur basique peut également conduire à la formation d'éthers de glycérol résultant de l'ouverture du 1,2-époxydodécane par le glycérol. En effet, lors de l'ouverture du 1,2-époxydodécane en milieu basique, il se forme intermédiairement un alcoolate fortement basique capable de déprotoner le glycérol.

La Figure 2 présente le mécanisme de formation des différents produits susceptibles de se former lors de la réaction catalytique.

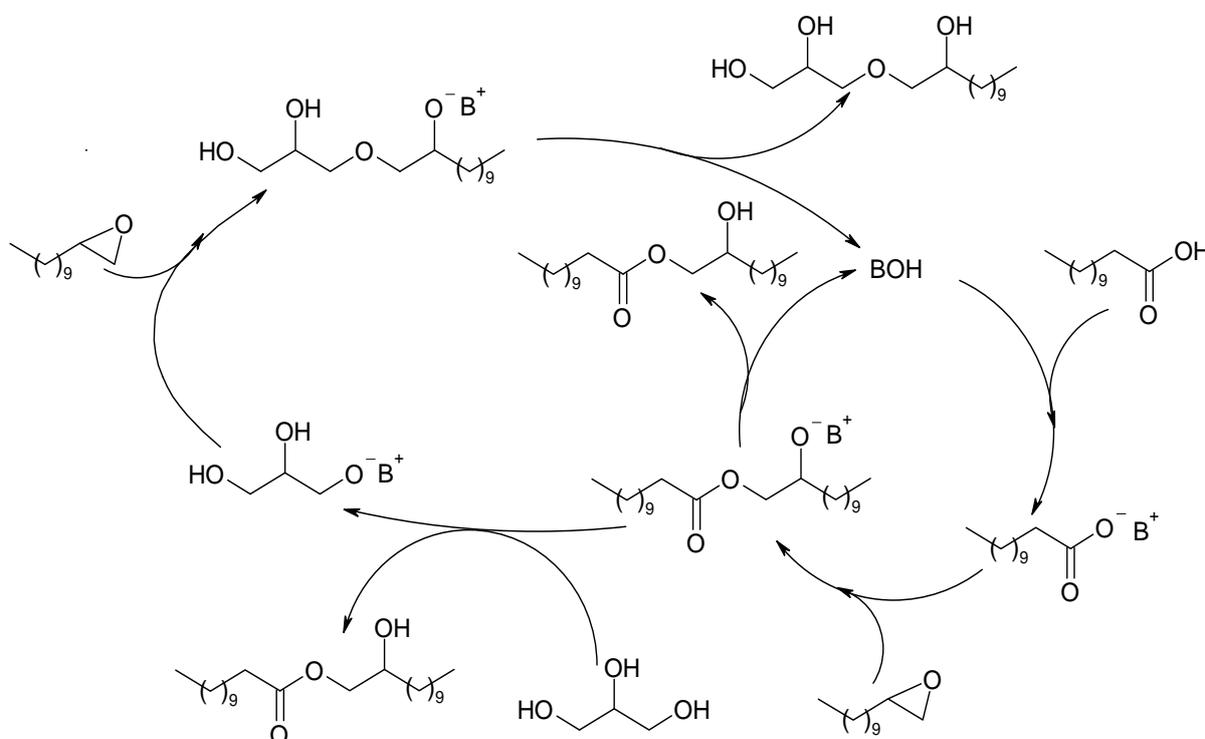
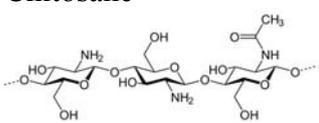


Figure 2 : Mécanisme réactionnel de l'ouverture du 1,2-époxydodécane avec l'acide laurique en présence d'une base

3.2 La catalyse

Des tests catalytiques ont tout d'abord été réalisés au départ de 1 mmol d'acide laurique et de 1,2-époxydodécane dissous dans 4 ml de glycérol et chauffé à 110 °C en présence de 20% molaire de base (Tableau 2).

Tableau 2 : ouverture catalytique du 1,2-époxydodécane par l'acide laurique dans le glycérol

Entrée	Catalyseur	Temps (h)	Conversion ^(a) (%)	Rendement en ester ^(b) (%)	Ethers de glycérol ^(b) (%)
	Chitosane ^(c)				
1		18	98	54	15
2	SiO ₂ -NHMe	18	98	80	15
3	ZnO	18	80	70	10
4	K ₂ CO ₃	18	70	60	10
5	NH(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	6	98	70	10

(a) conversion en 1,2-époxydodécane. (b) rendement déterminé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en utilisant le dodécane comme étalon interne. (c) Le chitosane, est un polysaccharide naturel possédant des fonctions -NH₂

Lors de l'utilisation de catalyseurs solides basiques tels que le chitosane, ZnO, K₂CO₃ ou bien d'une amine secondaire supportée sur un support silicique (SiO₂-NHMe), les vitesses de réaction sont faibles. En effet, 18h de réaction sont nécessaires pour atteindre des conversions supérieures à 70%. Comme mentionné précédemment, ce phénomène est principalement lié à la faible solubilité des réactifs dans la phase glycérol (phase à l'intérieur de laquelle se situe le catalyseur). De plus, ces catalyseurs sont peu sélectifs conduisant à l'ester désiré avec des rendements compris entre 54% et 80%. Les faibles rendements résultaient (1) de la dégradation thermique du 1,2-époxydodécane et (2) de la formation d'éthers de glycérol (rendement de 10 à 15%). De manière intéressante, lorsque la diéthanolamine est utilisée en tant que catalyseur, le temps de la réaction est abaissé de 18h à 6h. Cette augmentation de la vitesse de la réaction est attribuée à la formation d'un carboxylate d'ammonium (réaction entre la diéthanolamine et l'acide laurique) jouant alors le rôle d'agent de transfert de phase et facilitant ainsi un meilleur contact entre la phase glycérol-

catalyseur et les réactifs. Cependant, si l'utilisation de la diéthanolamine a permis d'augmenter significativement les vitesses de réaction dans le glycérol, elle n'a en outre pas permis de limiter la formation parasite d'éthers de glycérol (10%).

De manière à (1) limiter la réactivité du glycérol vis-à-vis du 1,2-époxydodécane et (2) de favoriser un meilleur contact entre les réactifs et la phase glycérol-catalyseur, nous avons exploré la possibilité de réaliser, dans le glycérol, une catalyse micellaire (Figure 3). L'idée est ici de créer, dans le glycérol, des poches catalytiques hydrophobes, à l'intérieur desquelles le glycérol diffusera difficilement en permettant ainsi d'inhiber la réactivité du glycérol. Toute la difficulté de cette approche réside bien entendu dans la localisation des entités catalytiques qui doivent impérativement se trouver à proximité de ces cavités hydrophobes.

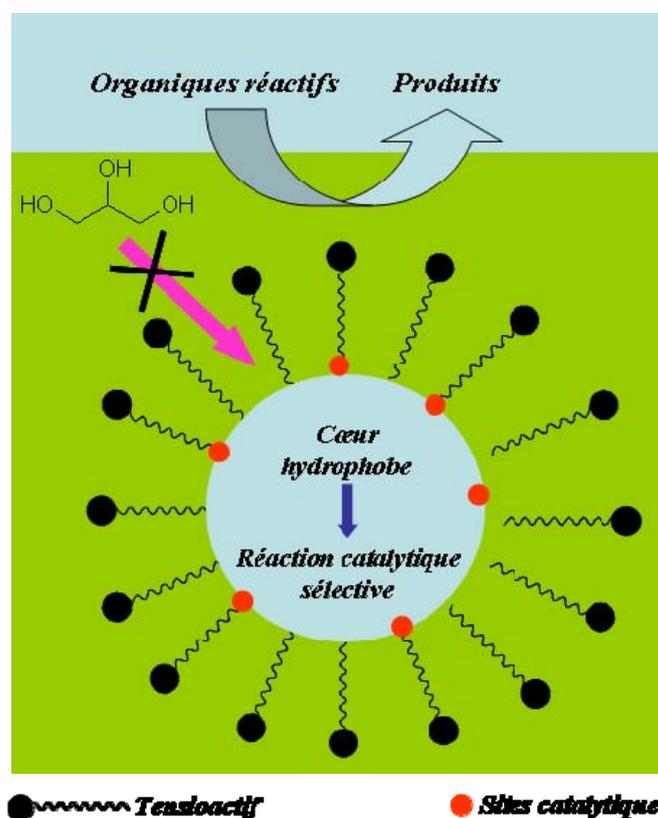


Figure 3 : Principe de la catalyse micellaire dans le glycérol

3.3 Catalyse micellaire

Le choix du catalyseur est ici un paramètre crucial. En effet le catalyseur doit non seulement présenter des propriétés tensioactives mais également posséder des sites basiques pouvant jouer le rôle de sites catalytiques. Toujours dans le souci de valoriser les matières premières d'origine végétale, nous nous sommes orientés vers la synthèse d'un « aminopolysaccharide » symbolisé dans ce chapitre par « AP ».

3.3.1 Préparation de l'AP

Les APs présentés dans ce chapitre ont tous été obtenus au départ de l'hydroxyéthylcellulose (HEC). L'HEC a été choisie dans cette étude car il s'agit d'un polysaccharide soluble dans le glycérol.

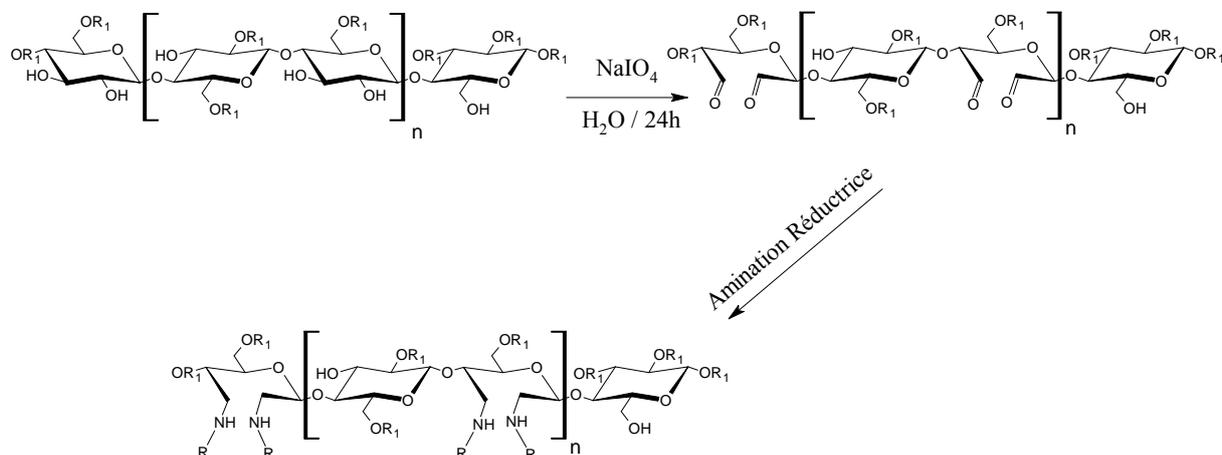


Figure 4 : Préparation de l'aminopolysaccharide

La synthèse des APs implique deux étapes distinctes (1) une oxydation de l'HEC afin d'ouvrir les unités glucidiques et créer des fonctions aldéhyde et (2) une réaction d'amination réductrice en présence de diverses amines grasses.

a) Oxydation de l'HEC

Cette partie de l'étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles de l'université de Limoges (LCSN). L'oxydation de l'HEC a été réalisée en présence de *periodate* de sodium (NaIO_4) en utilisant un rapport molaire NaIO_4/HEC égal à 1,7. La réaction a été agitée à température ambiante et dans l'obscurité pendant 24 heures.⁴

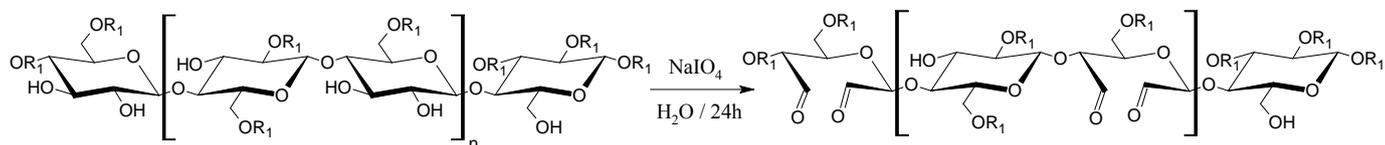


Figure 5 : Oxydation de l'HEC

Ensuite, l'HEC oxydée a été purifiée selon deux modes opératoires :

- 1) par dialyse,
- 2) par précipitation dans l'acétone

Suivant le mode de purification, une HEC oxydée avec des degrés de substitution (DS) différents ont été obtenus. Par dialyse, le $DS_{C=O}$ de l'HEC oxydée est de 0,5 contre seulement 0,3 dans le cas de la méthode de précipitation. Après lyophilisation, l'HEC oxydée est obtenue sous la forme d'une poudre blanche.

b) Greffage des amines grasses par amination réductrice

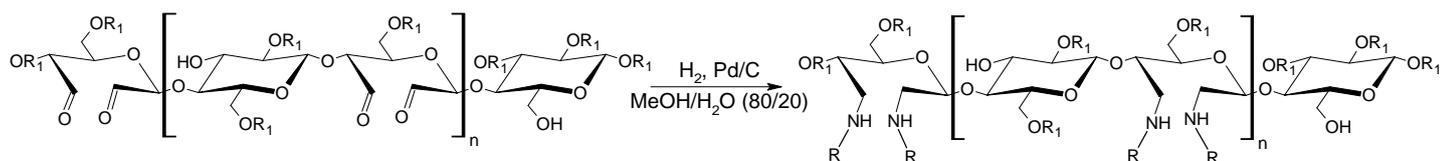


Figure 6 : Greffage des amines sur l'HEC oxydée par une réaction d'amination réductrice

Les chaînes « amine grasse » ont été introduites sur l'HEC oxydée par une réaction d'amination réductrice catalysée par le Pd/C. Typiquement, l'amine (ici la dodécylamine, l'octylamine ou la butylamine) a tout d'abord été dissoute dans du méthanol avant d'introduire l'HEC et le Pd/C en solution dans l'eau (rapport méthanol/eau = 8/2). Le milieu réactionnel a ensuite été agité à la température ambiante et sous 40 bar d'hydrogène^{5,6}. Après 15 heures de réaction, le Pd/C a été éliminé par filtration sur célite.

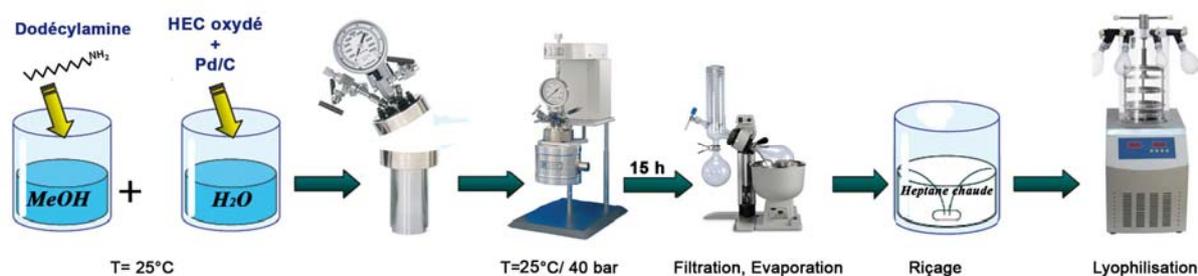


Figure 7 : Préparation du catalyseur AP

Après évaporation du mélange H_2O /méthanol, un gel jaunâtre a été récupéré. Ce gel brut est totalement soluble dans le chloroforme confirmant le greffage d'amines grasses sur l'HEC (l'HEC oxydée étant insoluble dans le chloroforme). Afin d'éliminer l'excès d'amine, l'AP résultant a été lavé plusieurs fois avec de l'heptane chaud avant d'être lyophilisé (Figure 7).

3.3.2 Caractérisation de l'aminopolysaccharide :

Après avoir purifié l'AP, des analyses RMN ^1H ont été réalisées afin de calculer le degré de substitution en dodécylamine.

a) Calcul du degré de substitution en dodécylamine (DS_{NH}) :

Le DS_{NH} représente le nombre de chaînes grasses fixées par unité glucidique et est déterminé par la formule suivante (équation 1).

$$\text{DS} = \frac{\text{Nombre de chaînes fixées}}{\text{Nombre d'unités glucidiques}} \quad (1)$$

La démonstration du calcul sera effectuée ici dans le cas de la dodécylamine. Les déplacements des protons glucidiques se situent dans la zone $3 \text{ ppm} < \delta < 5 \text{ ppm}$, tandis que les déplacements des protons de la chaîne grasse se situent entre $0,5 \text{ ppm}$ et 2 ppm . (Figure 8).

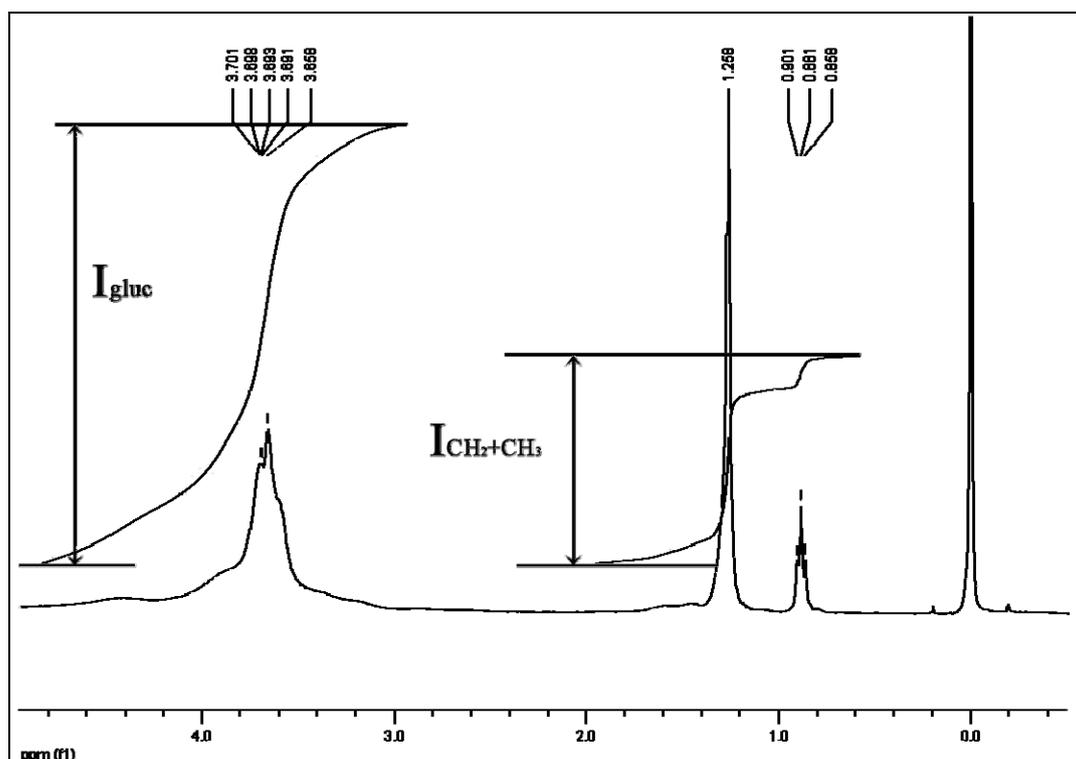


Figure 8 : Exemple de spectre RMN ^1H obtenu pour un AP

$I_{\text{CH}_2+\text{CH}_3}$ et I_{gluc} représentent respectivement l'intégration des protons de la chaîne grasse et l'intégration des protons glucidiques. Pour mesurer le DS_{NH} , Il est possible d'écrire l'équation (2) (cas de dodécylamine), pour laquelle le nombre de protons par chaîne fixée est de 25 :

$$DS = \frac{16 \times I_{CH_2+CH_3}}{(25 \times I_{Gluc} - 3 \times I_{CH_2+CH_3})} \quad (2)^*$$

Lorsqu'une autre amine est utilisée, il suffit de remplacer le nombre de protons correspondant à la chaîne grasse.

b) Caractéristique des différents APs :

Divers APs différant par la nature de l'amine utilisée (AP) ont été synthétisés :

- **AP-1a** résulte du greffage de la dodécylamine sur l'HEC oxydée possédant un $DS_{NH} = 0,5$
- **AP-1b** résulte du greffage de la dodécylamine sur l'HEC oxydée possédant un $DS_{NH} = 0,3$
- **AP-2** résulte du greffage de l'octylamine sur l'HEC oxydée possédant un $DS_{NH} = 0,5$
- **AP-3** résulte du greffage de la butylamine sur l'HEC oxydée possédant un $DS_{NH} = 0,5$

Le nombre de chaînes grasses fixées par unité glucidique a été déterminé par RMN 1H et par dosage acido-basique. Le Tableau 3 résume les caractéristiques physico-chimiques de ces aminopolysaccharides.

Tableau 3 : Caractéristiques physicochimiques des divers APs synthétisés

Aminopolysaccharide	Amine	DS_{NH}	Teneur en amine ^(a) (mmol.g ⁻¹)
AP-1a	Dodécylamine	0,5	1,6
AP-1b	Dodécylamine	0,3	1,0
AP-2	Octylamine	0,5	0,8
AP-3	Butylamine	0,5	0,7

Dans le cadre de notre étude, la structure moléculaire de ces APs est très intéressante. En effet, les APs présentent une partie hydrophile (squelette du polysaccharide) et une partie hydrophobe (chaîne grasse) leur conférant des propriétés amphiphiles. De plus, les atomes d'azote, jouant ici le rôle de sites catalytiques, se trouvent à proximité de la zone hydrophobe, propriété recherchée dans cette étude.

* Cette équation a été proposée par l'équipe de LSCN de Limoges

c) La microscopie à contraste de phase:

De manière à vérifier la possible formation d'émulsion dans le glycérol, une solution de **AP-1a** (25 g.L^{-1} , ce qui correspond à nos conditions catalytiques) a tout d'abord été vigoureusement agitée dans du glycérol en présence de 2 ml d'une solution de 1,2-époxydodécane ($0,1\text{M}$ dans l'acétate d'éthyle). Rapidement, un trouble blanc caractéristique d'une émulsion est formé (Figure 9 - A).

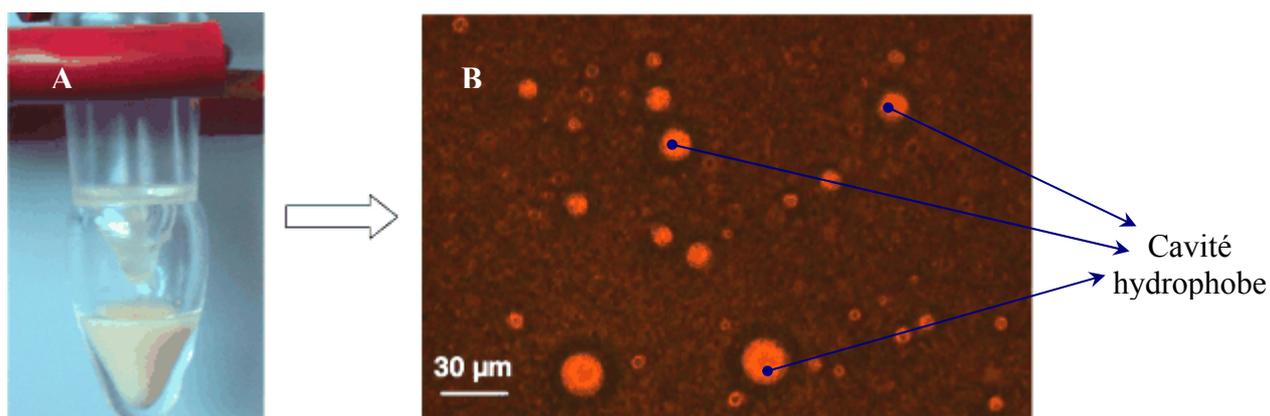


Figure 9 : Formation d'une émulsion dans le glycérol (photo obtenue en mélangeant une solution de 25 g.L^{-1} d'AP-1a dans le glycérol avec 2ml d'une solution $0,1\text{M}$ de 1,2-époxydodécane dans l'acétate d'éthyle)

L'émulsion formée dans le glycérol a été analysée par microscopie à contraste de phase (Figure 9, Figure 10). Comme attendu, sur la Figure 9 et la Figure 10, la formation de gouttelettes de 1,2-époxydodécane dispersées dans le glycérol est clairement mise en évidence. Ces gouttelettes sont sous la forme de particules sphériques avec une taille variant de 5 à 30 μm (Figure 9 - B). Cette large distribution en taille des gouttelettes est liée à la structure chimique même des APs. En effet, lors de la synthèse des APs, une importante dépolymérisation du squelette polysaccharidique a lieu. Par conséquent, les APs utilisés sont en réalité un mélange d'oligomères et ne présentent donc pas une structure moléculaire uniforme. Cette disparité a été clairement mise en évidence par une analyse chromatographique en phase liquide (*chromatographie par perméation de gel*), réalisées par le LSCN. Initialement, l'HEC de départ possède une masse moléculaire de 1267 kDa. Après l'oxydation par NaIO_4 , la masse moléculaire de l'HEC chute jusqu'à 495 kDa. Après la réaction d'amination réductrice, une masse molaire moyenne de 26,5 kDa est obtenue. Ainsi, la distribution en taille des gouttelettes de 1,2-époxydodécane observées dans le glycérol est le reflet de la distribution en masse des APs.

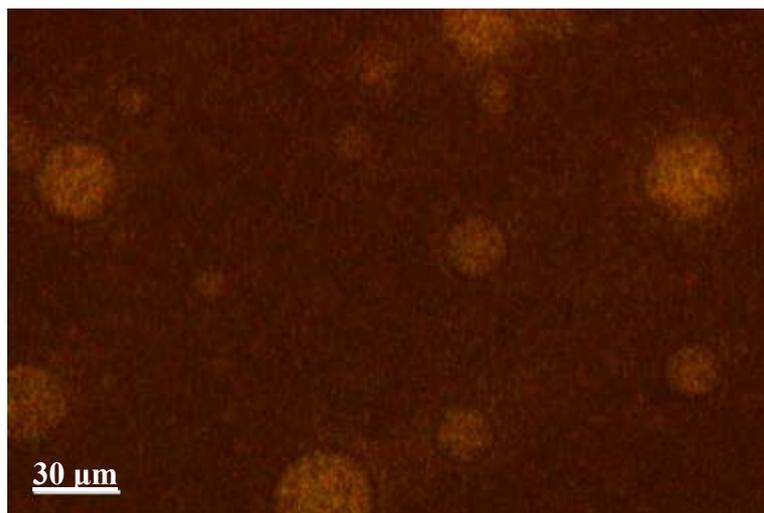


Figure 10 : Distribution de la taille des gouttelettes observées par microscopie par contraste de phase

3.3.3 Activité catalytique

Ayant démontré que les APs étaient capables de former, dans le glycérol, des émulsions, nous avons ensuite étudié leurs propriétés catalytiques (activité et sélectivité) dans l'ouverture du 1,2-époxydodécane par l'acide laurique. Toutes les réactions ont été réalisées comme décrit ci-dessus (cf. La catalyse). Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 3.

Comme dans le cas de la diéthanolamine, en présence du catalyseur **AP-3** (0,2 eq. de sites basiques), la vitesse de réaction est fortement augmentée puisque seulement 6h de réaction sont nécessaires pour obtenir 98% de conversion en 1,2-époxydodécane (Tableau 4, entrée 1). Par contre, contrairement à la diéthanolamine, la quantité d'éthers de glycérol est fortement diminuée (5%) confirmant que la présence de sites basiques à proximité de zones hydrophobes permet de limiter la réactivité intrinsèque du glycérol.

Lorsque la longueur de la chaîne grasse est augmentée, les propriétés tensioactives du catalyseur deviennent plus importantes. Ainsi, en utilisant le catalyseur **AP-2**, la vitesse de la réaction est à nouveau augmentée puisque la réaction est terminée après seulement 4h d'agitation. La formation d'éthers de glycérol reste toujours de l'ordre de 5% (Tableau 4, entrée 2).

De manière remarquable, les catalyseurs **AP-1a** et **AP-1b**, présentent les activités les plus élevées. De plus, lors de l'utilisation d'une chaîne hydrocarbonée composée de 12 atomes de carbone, les interactions hydrophobes/hydrophiles avec le glycérol deviennent très

fortes inhibant ainsi totalement la réactivité du glycérol. De cette manière, les éthers de glycérol ne sont détectés qu'à l'état de trace et les esters correspondants ont été obtenus avec un rendement de 95% contre 70% dans le cas de la diéthanolamine (Tableau 4, entrées 3 et 4).

Tableau 4 : Réaction d'ouverture du 1,2-époxydodécane avec l'acide laurique catalysée par les APs

Entrée	Catalyseur	Temps (h)	Conversion ^(a) (%)	Rendement ^(b) (%)	
				Ester	Ethers du glycérol
1	AP-3 ^(c)	6	98	95	Trace
2	AP-2 ^(c)	4	95	85	5
3	AP-1a ^(c)	3	98	95	Trace
4	AP-1b ^(c)	5	90	85	5
5	AP-1a ^(d)	6	98	95	Trace

(a) conversion en 1,2-époxydodécane. (b) rendement est déterminé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en utilisant le dodécane comme étalonne interne. (c) la réaction est réalisée à 110 °C (d) la réaction est réalisée à 90 °C

Notons que la température de la réaction peut être diminuée de 110°C à 90°C sans modification notable de la sélectivité, montrant ainsi l'intérêt des **AP-1** pour la catalyse dans le glycérol. (Tableau 4, entrée 5).

3.3.4 Généralisation du procédé

Suite à ces résultats, nous avons ensuite généralisé ce procédé à différents acides carboxyliques et différents époxydes de manière à déterminer les domaines d'utilisation d'un tel système. Les réactions catalytiques ont été effectuées à 90 °C en présence d'**AP-1a** (20% molaire de sites basiques). Les résultats de cette étude sont résumés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Ouverture sélective des époxydes avec des acides carboxyliques catalysée par AP-1a

$$R-COOH + \text{Epoxyde} \xrightarrow[\text{(20\% mol) AP-1a}]{\text{90 } ^\circ\text{C}}$$

Esters
Ethers
Mélange des régioisomères
Mélange des régioisomères

Entrée	Acide	Epoxyde	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%)	
					Ester	Ethers du glycérol
1			15	95	80	Trace
2			22	95	90	Trace
3			22	90	80	Trace
4			14	90	80	Trace
5			18	98	95	<2
6			27	97	85	Trace
7			24	98	90	<2
8				98	80	Trace
9			14	85	60	<2
10			14	95	65	Trace

De nombreux époxydes et acides carboxyliques ont pu être utilisés avec succès puisque les esters correspondants ont été obtenus avec des rendements élevés compris entre 80% et 95% (Tableau 5, entrées 1-8). Dans tous les cas, les éthers de glycérol ne sont détectés qu'à l'état de trace montrant ainsi l'efficacité de notre système catalytique. Soulignons toutefois que dans le cas de l'acide 2-(3,4-diméthoxyphényl) acétique et de l'acide cyclohexanecarboxylique, des rendements plus faibles en ester ont été obtenus (60-65%, Tableau 5, entrées 9 et 10) en raison d'une dégradation importante du 1,2-époxydodecane.

3.3.5 Recyclage du catalyseur AP-1:

La possibilité de recycler les catalyseurs homogènes représente une issue importante quant à la viabilité du procédé. Comme mentionné précédemment, lors de la formation d'une émulsion, l'élimination des produits de la réaction est complexe et nécessite bien souvent l'assistance d'un solvant organique volatil.

A titre d'exemple, lorsque cette réaction est réalisée dans l'eau en présence du catalyseur **AP-1a**, il se produit une émulsion très stable rendant difficile la séparation des produits de la réaction de la phase aqueuse par simple décantation de phase (Figure 11, A ; Figure 11, B). De manière remarquable, nous avons observé que les émulsions formées dans le glycérol sont beaucoup plus instables que dans l'eau. Par conséquent, après arrêt de l'agitation et centrifugation, le milieu réactionnel décante très rapidement permettant ainsi d'extraire directement les produits de la réaction sans assistance d'un solvant organique (Figure 11, C et D).

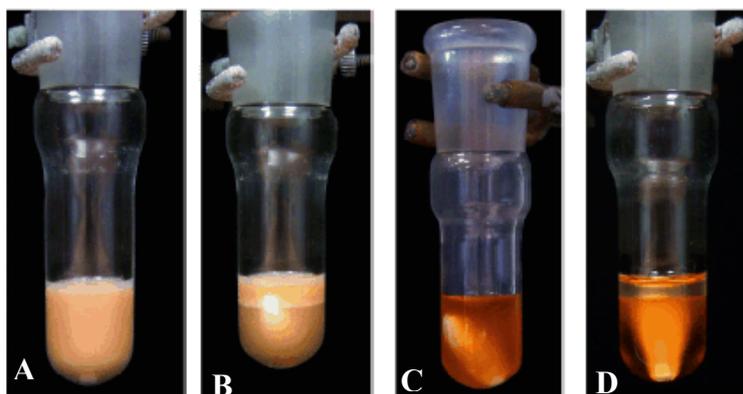


Figure 11 : emulsion obtenue en présence de AP-1b (A) pendant la réaction dans l'eau, (B) dans l'eau après centrifugation, (C) pendant la réaction dans le glycérol et (D) dans le glycérol après centrifugation

En tirant profit de cet avantage du glycérol, nous avons ensuite exploré la possibilité de recycler le catalyseur. Les tests de recyclage ont été réalisés au départ du 1,2-époxydodecane et de l'acide laurique. Pour ce faire, après extraction des produits de la

réaction par simple décantation, le 1,2-époxydodecane et l'acide laurique ont été rechargés directement à la phase glycérol.

Lors de l'utilisation du catalyseur **AP-1a**, une importante diminution de l'activité catalytique a été observée cycle après cycle (Figure 12) principalement en raison de sa solubilisation partielle dans les produits de la réaction.

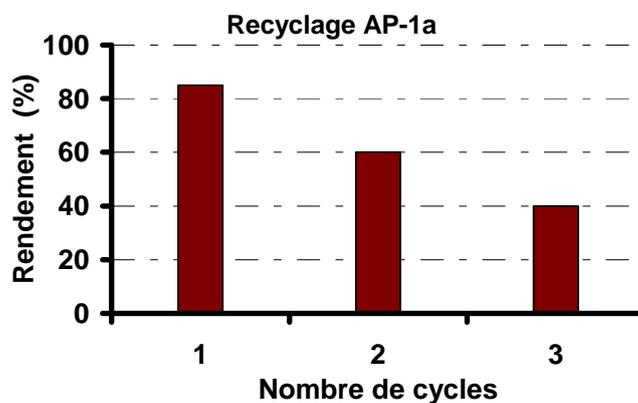


Figure 12 : Recyclage du catalyseur AP-1a

En outre, en raison de sa polarité plus importante ($DS_{NH}=0,3$), le catalyseur **AP-1b** est plus fortement retenu dans la phase glycérol. Par conséquent, contrairement au catalyseur **AP-1a**, le catalyseur **AP-1b** est très peu soluble dans les produits de la réaction. Ainsi, après séparation des produits de la réaction, le catalyseur **AP-1b** reste dissous dans la phase glycérol nous permettant ainsi de le recycler jusqu'à dix fois sans perte notable d'activité ou de sélectivité (Figure 13).

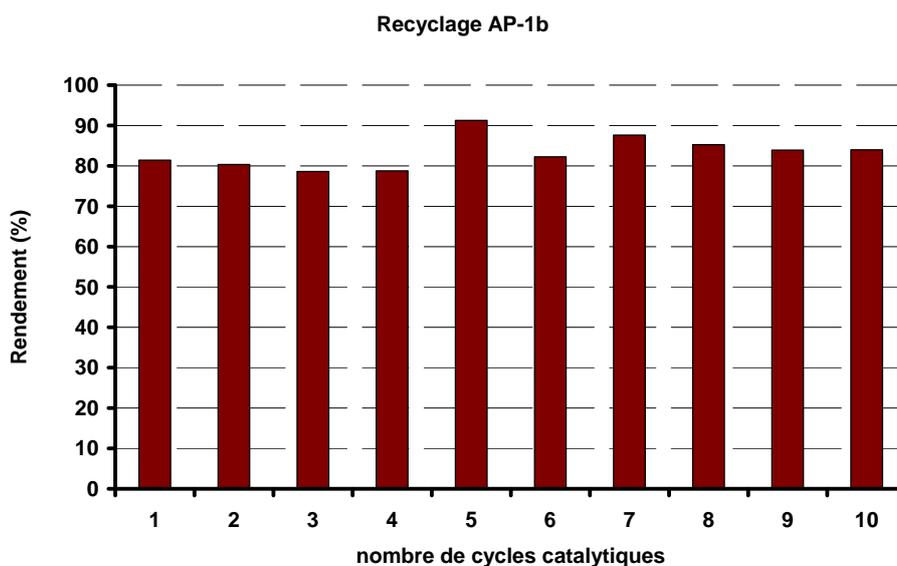
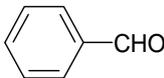
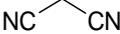
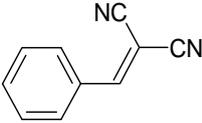
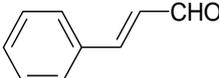
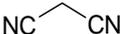
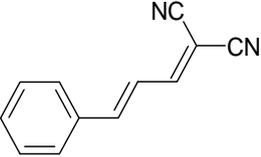
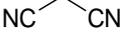
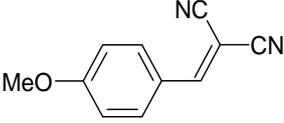
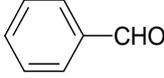
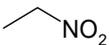
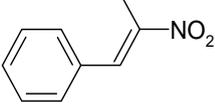
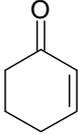
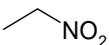
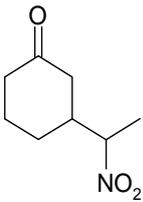


Figure 13 : Recyclage du catalyseur AP-1b

3.4 Autre réaction modèle

Enfin, dans une dernière partie, nous avons étudié la possibilité de réaliser d'autres réactions en utilisant le couple **AP-1b**/glycérol de manière à mettre en avant les potentialités offertes par l'utilisation du glycérol en tant que solvant de réaction pour la catalyse. Ainsi, notre procédé catalytique a été généralisé à d'autres réactions usuelles de la chimie organique telles qu'une réaction de Michael (addition du nitroéthane au 2-cyclohexène-1-one), une réaction de Henry (réaction entre le nitroéthane et le benzaldéhyde) et une réaction de Knoevenagel (réaction entre le malononitrile et des dérivés de benzaldéhyde) (Tableau 6). Dans tous les cas, le catalyseur **AP-1b** a été systématiquement comparé à la diéthanolamine afin de clairement illustrer la contribution des propriétés tensioactives du catalyseur sur ses performances. Les résultats sont résumés dans le Tableau 5.

Tableau 6 : Généralisation du procédé à d'autres réactions usuelles de la chimie organique

Electrophile	Nucléophile	Catalyseur	Produits	Rendement (%)
		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ AP-1b		< 5 95
		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ AP-1b		25 85
		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ AP-1b		35 96
		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ AP-1b		15 86
		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ AP-1b (1 ^{ère} cycle)		85 88
		2 ^{ème} cycle		85
		3 ^{ème} cycle		87

Quelle que soit la réaction étudiée, le catalyseur **AP-1b** est toujours plus actif que la diéthanolamine conduisant à des rendements en produits supérieurs à 85%. Notons que cette différence d'activité entre le catalyseur **AP-1b** et la diéthanolamine n'est toutefois pas observée dans le cas de l'addition de Michael, principalement liée à la solubilité plus importante des réactifs dans le glycérol. Ce dernier résultat illustre à nouveau le rôle clé joué par les propriétés tensioactives du catalyseur pour la catalyse dans le glycérol.

Comme observé précédemment, en fin de réaction, les produits de la réaction ont tous été isolés par simple décantation et le catalyseur a pu ainsi être recyclé au moins trois fois sans perte notable d'activité.

4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que le glycérol pouvait être considéré comme un solvant vert pour la catalyse. En effet, comme l'eau, le glycérol est non toxique, abondant, non inflammable et peu onéreux ce qui représente les critères de base dans la recherche d'un solvant vert. En outre, nous avons montré que la conception de catalyseurs capables de promouvoir des transformations chimiques sélectives dans le glycérol est sujette aux mêmes règles que celles requises dans l'eau. Ainsi, la possibilité de réaliser dans le glycérol une catalyse micellaire a permis de (1) disperser les réactifs dans la phase glycérol et d'augmenter ainsi considérablement les vitesses de réaction et (2) d'inhiber la réactivité du glycérol grâce à la présence de poches catalytiques hydrophobes.

Contrairement à l'eau où un solvant organique est généralement nécessaire pour l'extraction des produits de la réaction, nous avons montré que, dans le glycérol, ces émulsions sont instables. Par conséquent, après arrêt de l'agitation, le milieu réactionnel décante rapidement permettant de récupérer les produits de la réaction sans l'assistance d'un solvant organique volatil. En utilisant cette propriété remarquable du glycérol, le catalyseur amphiphile utilisé a pu être recyclé 10 fois sans perte notable d'activité.

Ce travail a donc permis d'ouvrir une nouvelle voie dans la recherche de solvant plus respectueux de l'environnement et aujourd'hui de nombreux travaux proposant le glycérol comme solvant de réaction apparaissent dans la littérature.⁷

Section II : Partie Expérimentale

1 Préparation des APs

1.1 Etape 1 : Oxydation de l'hydroxyéthylcellulose (HEC)

L'oxydation de l'HEC a été réalisée en présence de *periodate* de sodium (NaIO_4) : 12,2 g d'HEC ont été dissous dans 285 mL d'eau. 15,5 g (72,8 mmol) de *periodate* de sodium ont ensuite été directement ajoutés à la solution. Le mélange a été agité dans l'obscurité à température ambiante pendant 24 heures.

Ensuite, l'HEC oxydée a été purifiée selon deux modes opératoires :

- 1. Par Dialyse :** Après 24 h d'agitation, 45 ml d'éthylène glycol ont été ajoutés et le mélange a été dialysé (Spectra/Por membranes; diamètre 25,5 mm, largeur à plat : 40 mm, 6-8 kDa) pendant 48 heures. La solution récupérée dans les membranes a ensuite été évaporée sous vide puis lyophilisée pendant 48 heures. Le DS en aldéhyde a été déterminé par dosage en utilisant la réaction de Cannizzaro⁸.

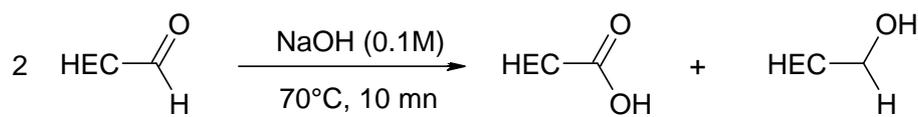


Figure 14 Dosage de Cannizzaro

Typiquement, 100 mg d'HEC oxydée ont été dissous dans 10 mL d'une solution de NaOH (0,1 M) et agitée pendant 10 minutes à 70° C. La solution obtenue a ensuite été refroidie à température ambiante et 10 ml d'HCl (0,1 M) ont ajoutés. L'excès d'HCl a été titré avec une solution de 0,02M NaOH. Le nombre d'aldéhyde correspond au double de la quantité de NaOH utilisée.

Dans ce cas, le dosage de l'aldéhyde avec la réaction Cannizzaro a révélé 3,64 mmol de-CHO par gramme de polysaccharide ce qui correspond à un DS = 0,5.

- 2. Par Précipitation dans l'Acétone :** L'HEC oxydée a été précipitée par addition de 750 mL d'un mélange acétone/éthanol (2:1 v/v). Le solide blanc résultant a été filtré et lavé abondamment à froid avec un mélange acétone/éthanol (2:1 v/v). Après lyophilisation, l'HEC oxydée a été maintenue sous vide (15 mmHg).

Comme mentionné précédemment, le titrage des fonctions aldéhyde par la réaction Cannizzaro a révélé 2,18 mmol de-CHO par gramme de polysaccharide correspondant à un DS = 0,3.

1.2 Étape 2: Amination réductrice d'HEC oxydée

32,4 mmol d'amine (butyle, octyle ou dodécylamine) ont d'abord été dissoutes dans 196 mL de méthanol avant addition de 48 mL d'eau. 5 g d'HEC oxydée (DS = 0,5 ou 0,3) et 600 mg de Pd/C (5% massique) ont ensuite été ajoutés à la solution. Le mélange obtenu a été agité pendant 15 heures dans un autoclave à température ambiante (25-30 °C) et sous pression d'hydrogène (40 bars). A la fin de la réaction, le Pd/C a été éliminé par filtration sur Célite® 545 et le filtrat a été évaporé sous vide produisant un gel jaune. Le gel récupéré a été lavé cinq fois à l'heptane chaud afin d'éliminer l'excès d'amine. Après ce lavage, le gel obtenu a été lyophilisé conduisant environ à 4 g d'aminopolysaccharide [AP-1a, AP-1b, AP-2, AP-3].

2 Caractérisation des aminopolysaccharides

Tous les spectres RMN (^1H et ^{13}C) enregistrés pour AP1a, 1b, AP-2 et AP-3 sont similaires. Les spectres RMN ^1H ne diffèrent que par l'intégration des protons de la chaîne grasse.

AP-1a: RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) : 0,88 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,25 (m, 20H, $-\text{CH}_2$), 3,51 (large pic, unité glucidique, $-\text{CHO}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$), 3,65 (large pic, unité glucidique, $-\text{CHO}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$), 3,69 (large pic, unité glucidique, $-\text{CHO}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$).

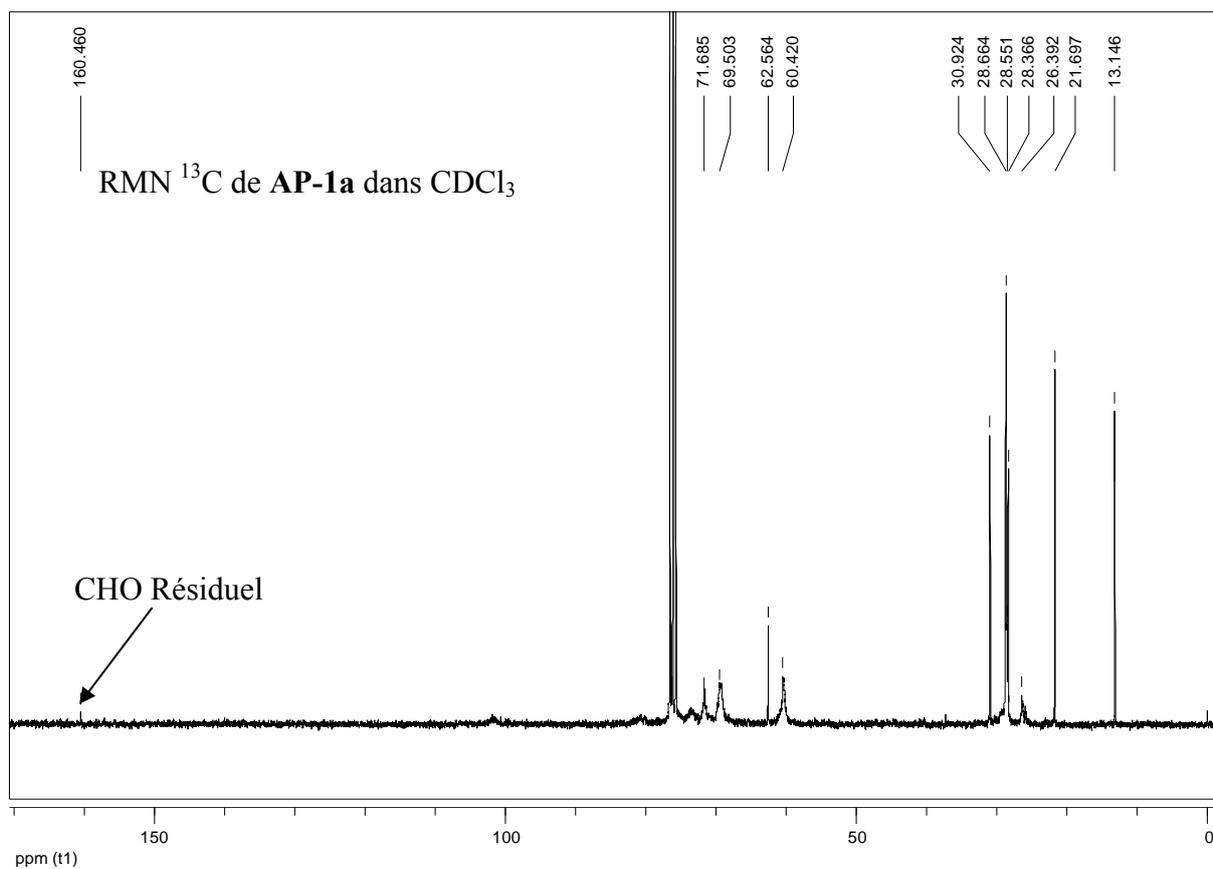
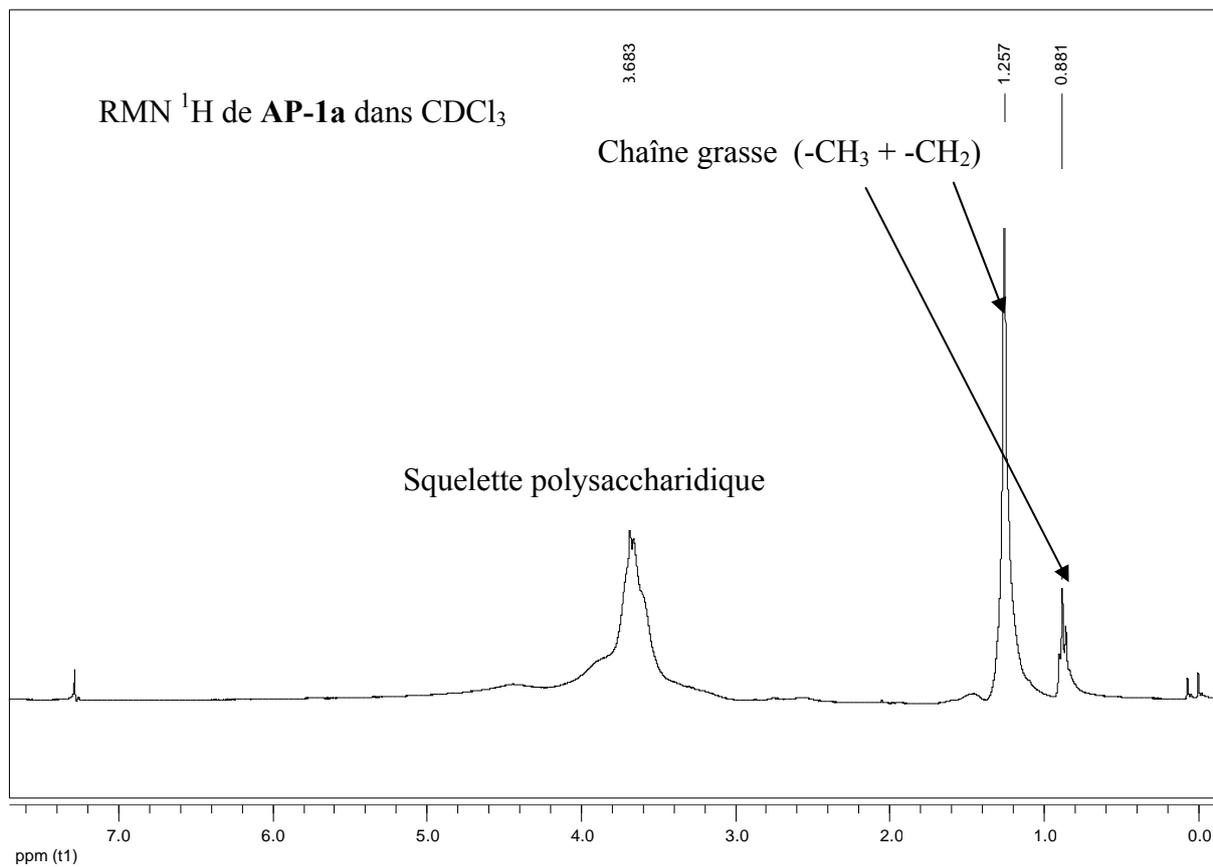
RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) : 14,5 ($-\text{CH}_3$), 23,1 ($-\text{CH}_2$), 29,7-30,1 ($-\text{CH}_2$), 32,3 ($-\text{CH}_2$), 61,7 (large pic, unité glucidique $-\text{CH-O}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$), 70,8 (large pic, unité glucidique, $-\text{CH-O}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$), 72,9 (large pic, unité glucidique, $-\text{CHO}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$).

Infrarouge (in KBr) ν 3417 (OH), 2924 (CH, CH_2), 1601, 1456, 1354, 1246 cm^{-1}

AP-1b: RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CD_3OD) δ (ppm) : 0,76 (large, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,15 (m, 20H, $-\text{CH}_2$), 3,45 (large pic, unité glucidique, $-\text{CHO}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$), 3,53 (large pic, unité glucidique, $-\text{CHO}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$), 3,72 (large pic, unité glucidique, $-\text{CHO}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$).

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, MeOD) δ (ppm) : 15,3 ($-\text{CH}_3$), 24,5-25,0 ($-\text{CH}_2$), 31,2-33,8 ($-\text{CH}_2$), 62,7 (large pic, unité glucidique $-\text{CH-O}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$), 71,45 (large pic, unité glucidique, $-\text{CH-O}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$), 74,03 (large pic, unité glucidique, $-\text{CH-O}$ -, $-\text{CH}_2\text{O}$).

Infrarouge ν : 3424 (OH), 2924, 2854 (CH, CH_2), 1607, 1451, 1356, 1052 cm^{-1}



3 Tests catalytiques :

3.1 Origine des réactifs :

Le glycérol a été fournis par la société Stéarinerie Dubois. Tous les réactifs (acides carboxyliques et époxydes) ont été achetés chez Sigma-Aldrich, Acros et Alfa-Aesar et utilisés sans aucune purification.

3.2 Ouverture catalytique des époxydes avec des acides carboxyliques

1 mmol d'époxyde et 1 mmol de l'acide carboxylique ont été mélangés dans 4 ml de glycérol en présence de 20% molaire de groupes amine (AP). Le mélange obtenu a ensuite été agité à la température désirée (90 ° C ou 110 ° C). A la fin de la réaction, les produits de réaction ont été directement extraits à l'acétate d'éthyle. Après évaporation l'acétate d'éthyle sous vide, le brut récupérée a été purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (Kieselgel 60Å, 40-63 µm, Surface: 550 m²g⁻¹) en utilisant un mélange heptane/acétate d'éthyle (70/30) comme éluant.

3.3 Recyclage du catalyseur :

1 mmol de 1,2-époxydodecane et 1 mmol d'acide laurique ont été mélangés à 110 ° C en présence de 20% molaire de **AP-1b**. En fin de réaction, le mélange brut a été centrifugé pendant 5 minutes à 4000 tr/min. La phase organique a été directement prélevée et éliminée du milieu réactionnel. Ensuite, 1 mmol de 1,2-époxydodecane et 1 mmol d'acide laurique ont été rechargés. Le recyclage a ainsi été répété avec succès jusqu'à 10 cycles.

3.4 Mode opératoire de la réaction de Knoevenagel.

1 mmol de benzaldehyde et 1 mmol de malononirile ont été mélangés dans 4 ml de glycérol en présence de 20% molaire d'amine (**AP-1b**). Le mélange obtenu a été ensuite agité à 70 °C. A la fin de la réaction, de l'eau a été ajoutée et les produits de réaction ont été directement extrait à l'acétate d'éthyle. Après évaporation sous vide, le brut récupérée a été

purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (Kieselgel 60Å, 40-63 μm , Surface: 550 m^2g^{-1}) en utilisant un mélange heptane/acétate d'éthyle (70/30) comme éluant.

3.5 Mode opératoire de la réaction d'Henry.

La même procédure que celle décrite dans le cas de la réaction de Knoebenagel a été utilisée. La réaction est effectuée à partir de 1 mmol de benzaldéhyde et 2 mmol de nitroéthane.

3.6 Mode opératoire de l'addition de Michael.

La même procédure que celle décrite dans le cas de la réaction de Knoebenagel a été utilisée. La réaction est effectuée à partir de 1 mmol de 2-cyclohexène-1-one et 1 mmol de nitroéthane.

4 Caractérisation de produits

4.1 Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse des produits obtenus a été réalisée à l'aide d'une chromatographie Varian 3300 décrite dans la section II du chapitre I

4.2 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires en azote, carbone, hydrogène et soufre ont été réalisées en utilisant le même appareillage décrit précédemment.

4.3 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil à transformé de Fourier Perkin Elmer, les échantillons ont été analysés purs.

4.4 Spectroscopie RMN

Les spectres ^1H et ^{13}C ont été réalisés sur un appareil Bruker Avance 300 DPX 300 avec une fréquence de 300 MHz pour le ^1H et 75 MHz pour le ^{13}C .

4.5 Point de fusion :

Les mesures de point de fusion des produits purs obtenus sont effectuées par l'appareil BUCHI B-540

4.6 Spectrométrie de masse à haute résolution

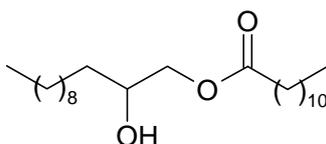
Les spectres de masse à haute résolution ont été réalisés sur un appareil à transformé de Fourier Mass Spectrometry, APEX II, Bruker

4.7 Dosage GC

L'avancement de la réaction à été réalisée par GC en utilisant le dodécane comme étalon interne (Colonne capillaire BPX5 (diamètre intérieur : 0,22 mm, longueur 12m et épaisseur de phase: 0,25 μ m).

5 Analyse des différents produits obtenus

2-Hydroxydodécyl laurate



RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) : 0,88 (t, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, - CH_3), 1,26 (m, 32H, - CH_2), 1,47 (m, 2H, - CH_2), 1,63 (m, 2H, - CH_2), 2,34 (t, 2H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, - $\text{CH}_2\text{-C=O}$), 3,83 (m, 1H, - CHOH), 3,96 (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10,9$ Hz, - CHO-), 4,15 (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 2,4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 11,2$ Hz, - CHO-).

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) : 14,1 (- CH_3), 22,7 (- CH_2), 23,2 (- CH_2), 24,9 (- CH_2), 25,4 (- CH_2), 29,1-29,6 (- CH_2), 31,9 (- CH_2), 33,4 (- CH_2), 34,2 (- CH_2), 68,5 (- CH_2OH), 70,1 (- CHO-), 174,1 (- C=O).

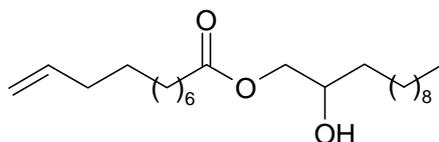
Infrarouge (neat) ν 1084, 1734 (C=O), 2849, 2915, 2954 (CH_2 , CH_3), 3363 (O-H) cm^{-1}

Analyse Élémentaire : Calculé pour: $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_3$: %C 74,94%, %H 12,58. Mesuré: %C 75,39; %H 12,08

HRMS (ESI+): m/z : Calculé pour: $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_3$: 385,3676 [$M+H$]; Trouvé: 385,3674 [$M+H$].

Coefficient de Réponse de CPG: 0,6285

Point de Fusion: $62,5 \pm 2$ °C

2-Hydroxydodécyl undéc-10-enoate

RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 0,88 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,4$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,26 (m, 26H, $-\text{CH}_2$), 1,47 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,81 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2,04 (m, 3H, $-\text{CH}_2$, $-\text{OH}$), 2,34 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 3,83 (m, 1H, $-\text{CHOH}$), 3,96 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11,1$ Hz, $-\text{CHO}-$), 4,15 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 2,7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11,3$ Hz, $-\text{CHO}-$), 4,94 (dd, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 10,5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11,3$ Hz, $-\text{CH}_2=$); 5,77 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{}$).

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 14,1 ($-\text{CH}_3$), 22,7 ($-\text{CH}_2$), 23,2 ($-\text{CH}_2$), 24,9 ($-\text{CH}_2$), 25,4 ($-\text{CH}_2$), 28,9-29,6 ($-\text{CH}_2$), 31,2 ($-\text{CH}_2$), 33,4 ($-\text{CH}_2$), 33,8 ($-\text{CH}_2$), 34,2 ($-\text{CH}_2$), 68,5 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 70,0 ($-\text{CHO}-$), 114,2 ($=\text{CH}_2$), 139,1 ($=\text{CH}-$), 174,0 ($-\text{C}=\text{O}$).

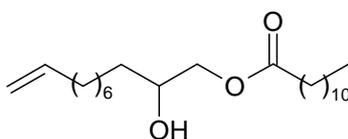
Infrarouge (neat) ν 1079, 1643 ($\text{C}=\text{C}$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 2848, 2916, 2954 (CH_2 , CH_3), 3320 (OH) cm^{-1}

Analyse Élémentaire : Calculé pour: $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_3$: %C 74,95, %H 12,03. Mesuré: %C 74,54; %H 11,96

HRMS (ESI+): m/z : Calculé pour: $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_3$: 369,3363 [$M+\text{H}$]; Trouvé: 369,3370 [$M+\text{H}$].

Coefficient de Réponse de CPG: 0,6759.

Point de Fusion: $55,6 \pm 2$ °C

2-Hydroxyundéc-10-en-1-yl laurate

RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 0,88 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,26 (m, 26H, $-\text{CH}_2$), 1,47 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,63 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2,02 (m, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz, $-\text{CH}_2$), 2,22 (large s, 1H, $-\text{OH}$), 2,32 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 3,82 (m, 1H, $-\text{CHOH}$), 3,95 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11,2$ Hz, $-\text{CHO}-$), 4,13 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 3,0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11,2$ Hz, $-\text{CHO}-$), 4,94 (dd, 2H, $J_{\text{H-H}} = 11,0$ Hz, $-\text{CH}_2=$); 5,82 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{}$).

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 14,1 (- CH_3), 22,7 (- CH_2), 24,9 (- CH_2), 25,4 (- CH_2), 28,9-29,7 (- CH_2), 31,5 (- CH_2), 33,8 (- CH_2), 34,2 (- CH_2), 34,6 (- CH_2), 68,5 (- CH_2O -), 70,0 (- CHOH), 114,2 (=CH $_2$), 139,1 (=CH-), 174,1 (-C=O).

Infrarouge (neat) ν 1085, 1643 (C=C), 1731 (C=O), 2848, 2916, 2957 (CH_2 , CH_3), 3320 (O-H) cm^{-1}

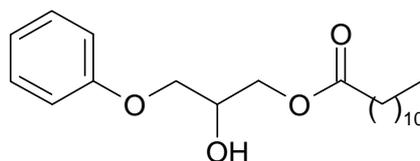
Analyse Élémentaire : Calculé pour: $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_3$: %C 74,95, %H 12,03. Mesuré: %C 75,21; %H 12,15

HRMS (ESI+): m/z : Calculé pour: $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_3$: 369,3363 [$M+H$]; Trouvé: 369,3357 [$M+H$].

Coefficient de Réponse de CPG: 0,6635.

Point de Fusion: $55,9 \pm 2$ °C

2-Hydroxy-3-phenoxypropyl laurate



RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 0,88 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, - CH_3), 1,25 (m, 16H, - CH_2), 1,62 (m, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz, - CH_2), 2,32 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, - $\text{CH}_2\text{-C=O}$), 4,01 (m, 1H, - CHOH), 4,25 (m, 4H, - CH_2O), 6,94 (m, 3H, Ph), 7,28 (m, 2H, Ph)

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 14,1 (- CH_3), 22,7 (- CH_2), 24,7 (- CH_2), 24,9 (- CH_2), 28,1-29,9 (- CH_2), 31,9 (- CH_2), 34,3 (- CH_2), 65,2 (- CH_2OH), 68,6 (- CHO -), 114,5 (=CH-, Ph), 121,4 (=CH-, Ph), 129,5 (=CH-, Ph), 129,9 (=CH-, Ph), 158,3 (=CH-, Ph), 173,8 (-C=O)

Infrarouge (neat) ν 1083, 1175, 1241, 1500, 1600, 1723 (C=O), 2849, 2916, 2942 (CH_2 , CH_3), 3485 (OH) cm^{-1}

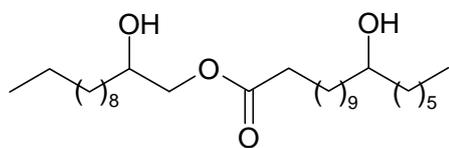
Analyse Élémentaire : Calculé pour: $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$: %C 71,96, %H 9,78. Mesuré: %C 71,66; %H 9,45

HRMS (ESI+): m/z : Calculé pour: $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$: 368,2795 [$M+\text{NH}_4$]; Trouvé: 368,2791 [$M+\text{NH}_4$].

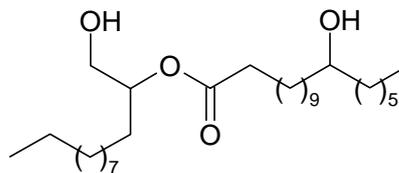
Coefficient de Réponse de CPG: 0,7645.

Point de Fusion: $43,7 \pm 2$ °C

2-Hydroxydodécyl 12-hydroxyoctadécanoate et 1-(hydroxyméthyl)undécyl 12-hydroxyoctadécanoate



regioisomer 1



regioisomer 2

RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3 , mixture of régioisomères) δ (ppm) 0,88 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,26 (m, 36H, $-\text{CH}_2$), 1,46 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1,62 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 2,35 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 3,61 (m, $-\text{CH}_2\text{O}$ -régioisomère 2), 3,82 (m, $-\text{CHOH}$, régioisomère 1), 3,95 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11,2$ Hz, $-\text{CHO}$ -, régioisomère 1), 4,14 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 2,9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11,2$ Hz, $-\text{CHO}$ -, régioisomère 1), 4,90 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 3,2$ Hz, $-\text{CHOH}$, régioisomère 2)

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3 , mixture of régioisomères) δ (ppm) 14,1 ($-\text{CH}_3$), 22,6 ($-\text{CH}_2$), 25,1 ($-\text{CH}_2$), 25,4 ($-\text{CH}_2$), 25,6 ($-\text{CH}_2$), 29,1-29,7 ($-\text{CH}_2$), 31,8 ($-\text{CH}_2$), 33,4 ($-\text{CH}_2$), 34,2 ($-\text{CH}_2$), 37,5 ($-\text{CH}_2$), 64,9 ($-\text{CH}_2\text{OH}$, régioisomère 2), 68,6 ($-\text{CH}_2\text{O}$, régioisomère 1), 70,0 ($-\text{CHOH}$, régioisomère 1) 72,0 ($-\text{CHOH}$, régioisomère 1) 75,5 ($-\text{CHO}$ -, régioisomère 2), 174,1 ($-\text{C}=\text{O}$, régioisomère 1), 174,4 ($-\text{C}=\text{O}$, régioisomère 2).

Infrarouge (neat) ν 1076, 1180, 1471, 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 2849, 2915, 2953 (CH_2 , CH_3), 3351, 3505 (OH) cm^{-1}

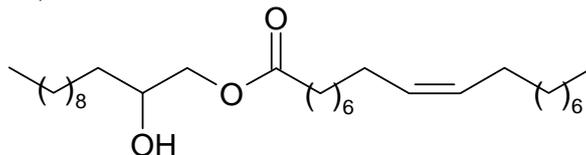
Analyse Élémentaire : Calculé pour: $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_4$: %C 74,32, %H 12,47. Mesuré: %C 74,16; %H 12,86

HRMS (ESI+): m/z : Calculé pour: $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_4$: 485,4564 [$M+H$]; Trouvé: 485,4559 [$M+H$].

Coefficient de Réponse de CPG: 0,4922.

Point de Fusion: $74,5 \pm 2$ °C

2-Hydroxydodécyl (9E)-octadéc-9-énoate



RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 0,88 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,26 (m, 38H, $-\text{CH}_2$), 1,47 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,63 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2,02 (m, 3H, $-\text{CH}_2$, $-\text{OH}$), 2,29 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} =$

7,5 Hz, -CH₂-C=O), 3,82 (m, 1H, -CHOH), 3,92 (dd, 1H, ²J_{H-H} = 7,2 Hz, -CHO-), 4,13 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 11,2 Hz, -CHO-), 5,34 (m, 2H, -CH=).

RMN ¹³C (75 MHz, 22°C, CDCl₃) δ (ppm) 14,5 (-CH₃), 22,9 (-CH₂), 25,8 (-CH₂), 26,0 (-CH₂), 27,6 (-CH₂), 29,4-30,2 (-CH₂), 32,3 (-CH₂), 33,7 (-CH₂), 34,2 (-CH₂), 34,6 (-CH₂), 68,9 (-CH₂O-), 70,4 (-CHOH), 130,2 (=CH-), 130,4 (=CH-), 174,5 (-C=O).

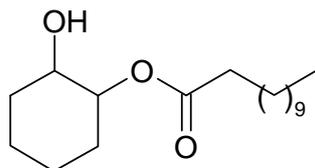
Infrarouge (neat) ν 1084, 1177, 1203, 1467, 1723 (C=O), 1655 (C=C), 2853, 2921 (CH₂, CH₃), 3461 (O-H) cm⁻¹

Analyse Élémentaire : Calculé pour: C₃₀H₅₈O₃: %C 77,19, %H 12,52. Mesuré: %C 77,57; %H 12,96

Coefficient de Réponse de CPG: 0,7707.

Point de Fusion: Gum like compound at 25 °C

2-Hydroxycyclohexyl laurate



RMN ¹H (300 MHz, 22°C, CDCl₃) δ (ppm) 0,90 (t, 3H, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, -CH₃), 1,26 (m, 20H, -CH₂), 1,65 (m, 5H, -CH₂ and -OH), 2,03 (m, 2H, -CH₂), 2,30 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, -CH₂-C=O), 3,56 (m, 1H, -CHOH-), 4,58 (m, 1H, -CHO-).

RMN ¹³C (75 MHz, 22°C, CDCl₃) δ (ppm) 14,1 (-CH₃), 22,6 (-CH₂), 23,7-25,0 (-CH₂), 25,7 (-CH₂), 29,1-31,9 (-CH₂), 32,8 (-CH₂), 33,0 (-CH₂), 34,6 (-CH₂), 72,8 (-CHOH), 78,0 (-CHOH), 174,2 (-C=O).

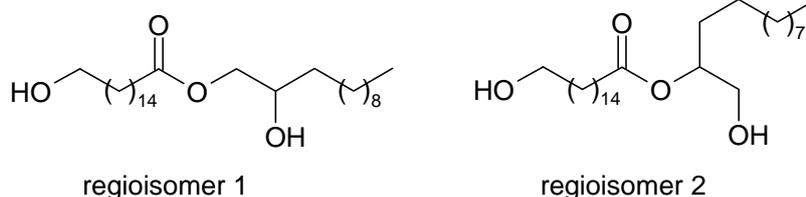
Infrarouge (neat) ν 1075, 1179, 1455, 1734 (C=O), 2854, 2923 (CH₂, CH₃), 3461 (OH) cm⁻¹

Analyse Élémentaire : Calculé pour: C₁₈H₃₄O₃: %C 72,44, %H 11,48. Mesuré: %C 72,03; %H 11,26

HRMS (ESI+): m/z: Calculé pour: C₁₈H₃₄O₃: 299,2581 [M+H]; Trouvé: 299,2582 [M+H].

Coefficient de Réponse de CPG: 1,3564.

2-Hydroxydodécyl 16-hydroxyhexadécanoate et 1-(hydroxyméthyl)undécyl 16-hydroxyhexadécanoate



RMN ¹H (300 MHz, 22°C, CDCl₃, mixture of régioisomères) δ (ppm) 0,88 (t, 3H, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, -CH₃), 1,25 (m, 34H, -CH₂), 1,46 (m, 2H, -CH₂), 1,60 (m, 4H, -CH₂), 2,04 (m, 2H, -CH₂), 2,31 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, -CH₂-C=O), 3,63 (t, 2H, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, -CH₂OH), 3,69 (m, CH₂O-, régioisomère 2), 3,83 (m, -CHOH, régioisomère 1), 3,96 (dd, -CHO-, ²J_{H-H} = 7,3 Hz, ³J_{H-H} = 11,3 Hz, régioisomère 1), 4,13 (dd, -CHO-, ²J_{H-H} = 2,9 Hz, ³J_{H-H} = 11,3 Hz, régioisomère 1), 4,91 (m, -CHOH, régioisomère 2).

RMN ¹³C (75 MHz, 22°C, CDCl₃, mélange de régioisomères) δ (ppm) 14,1 (-CH₃), 22,7 (-CH₂), 24,9 (-CH₂), 25,3 (-CH₂), 25,7 (-CH₂), 29,1-29,6 (-CH₂), 31,9 (-CH₂), 32,8 (-CH₂), 33,4 (-CH₂), 33,8 (-CH₂), 34,6 (-CH₂), 63,1 (-CH₂OH), 64,9 (-CH₂O, régioisomère 2), 68,6 (-CH₂O-, régioisomère 1) 70,0 (-CHOH, régioisomère 1) 75,5 (-CHOH, régioisomère 2), 174,1 (-C=O, régioisomère 1), 172,4 (-C=O, régioisomère 2).

Infrarouge (neat) ν 1045, 1059, 1200, 1471, 1699 (C=O), 2848, 2913, 2952 (CH₂, CH₃), 3278, 3503 (OH) cm⁻¹

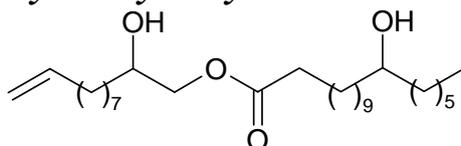
Analyse Élémentaire : Calculé pour: C₂₈H₅₆O₄: %C 73,63, %H 12,36, Mesuré: %C 73,37; %H 12,23

HRMS (ESI+): m/z: Calculé pour: C₂₈H₅₆O₄: 457,4251 [M+H]; Trouvé: 457,4246 [M+H].

Coefficient de Réponse de CPG: 0,8417.

Point de Fusion: 69,5 ± 2 °C

2-Hydroxyundéc-10-en-1-yl 12-hydroxyoctadécanoate



RMN ¹H (300 MHz, 22°C, CDCl₃) δ (ppm) 0,88 (t, 3H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, -CH₃), 1,27 (m, 38H, -CH₂), 1,65 (m, 2H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, -CH₂), 2,02 (m, 2H, -CH₂), 2,34 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, -

CH₂-C=O), 3,57 (m, 1H, -CHOH), 3,81 (m, 1H, -CHOH), 3,95 (dd, 1H, ²J_{H-H} = 7,2 Hz, ³J_{H-H} = 11,2 Hz, -CHO-), 4,13 (dd, 1H, ²J_{H-H} = 3,0 Hz, ³J_{H-H} = 11,3 Hz, -CHO-), 4,94 (dd, 2H, J_{H-H} = 11,2 Hz, -CH₂=); 5,81 (m, 1H, -CH=).

RMN ¹³C (75 MHz, 22°C, CDCl₃) δ (ppm) 14,5 (-CH₃), 23,0 (-CH₂), 25,3 (-CH₂), 25,7-26,0 (-CH₂), 29,2-30,1 (-CH₂), 30,9 (-CH₂), 32,2-37,8 (-CH₂), 37,9 (-CH₂), 68,9 (-CH₂O-), 70,3 (-CHOH), 72,3 (-CHOH), 114,6 (=CH₂), 139,4 (-CH=), 174,4 (-C=O).

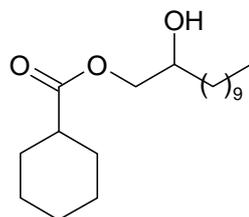
Infrarouge (neat) ν 1079, 1464, 1643 (C=C), 1735 (C=O), 2849, 2915 (CH₂, CH₃), 3365 (OH) cm⁻¹

Analyse Élémentaire : Calculé pour: C₂₉H₅₆O₄: %C 74,31, %H 12,04. Mesuré: %C 74,14; %H 11,87

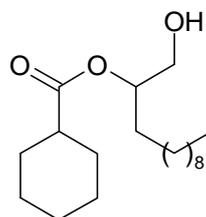
Coefficient de Réponse de CPG: 0,5876.

Point de Fusion: 65,3 ± 2 °C

2-Hydroxydodécyl cyclohexanecarboxylate et 1-(hydroxyméthyl)undécyl cyclohexanecarboxylate



regioisomer 1



regioisomer 2

RMN ¹H (300 MHz, 22°C, CDCl₃, mixture of régioisomères) δ (ppm) 0,88 (t, 3H, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, -CH₃), 1,25 (m, 22H, -CH₂), 1,47 (m, 2H, -CH₂), 1,77 (m, 2H, -CH₂), 2,04 (m, 2H, -CH₂), 2,38 (m, -CH₂-C=O, régioisomère 1 +2), 3,61 (dd, -CHO-, ²J_{H-H} = 6,2 Hz, ³J_{H-H} = 11,9 Hz, régioisomère 2), 3,69 (dd, -CHO-, ²J_{H-H} = 3,2 Hz, ³J_{H-H} = 11,9 Hz, régioisomère 2), 3,82 (m, -CHOH, régioisomère 1), 3,95 (dd, -CHO-, ²J_{H-H} = 7,2 Hz, ³J_{H-H} = 11,2 Hz, régioisomère 1), 4,13 (dd, -CHO-, ²J_{H-H} = 2,9 Hz, ³J_{H-H} = 11,3 Hz, régioisomère 1), 4,98 (m, -CHOH, régioisomère 2)

RMN ¹³C (75 MHz, 22°C, CDCl₃, mélange de régioisomères) δ (ppm) 14,1 (-CH₃), 22,7 (-CH₂), 25,3 (-CH₂), 29,0-29,6 (-CH₂), 31,9 (-CH₂), 33,4 (-CH₂), 43,2 (-CH₂), 65,1 (-CH₂OH, régioisomère 2), 68,4 (-CH₂O-, régioisomère 1), 70,1 (-CHOH, régioisomère 1), 75,2 (-CHO-, régioisomère 2), 176,3 (-C=O, régioisomère 1), 176,6 (-C=O, régioisomère 2).

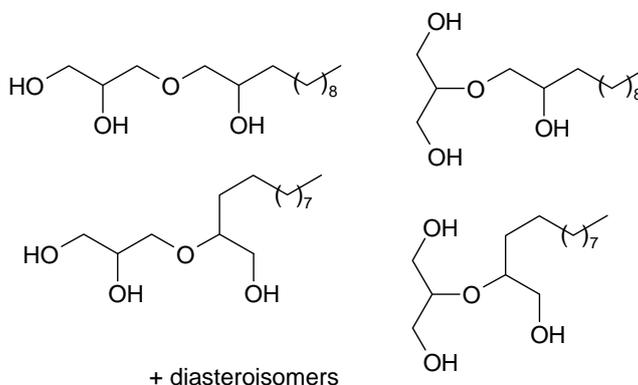
Infrarouge (neat) ν 1170, 1452, 1464 (CH₂), 1733 (C=O), 2854, 2924 (CH₂, CH₃), 3460 (OH) cm⁻¹

Analyse Élémentaire : Calculé pour: C₁₉H₃₆O₃: %C 73,03, %H 11,61. Mesuré: %C 72,75; %H 11,51

HRMS (ESI+): m/z : Calculé pour: C₁₉H₃₆O₃: 313,2737 [M+H]; Trouvé: 313,2734 [M+H].

Coefficient de Réponse de CPG: 0,7479.

3-[(2-hydroxydodécyl)oxy]propane-1,2-diol,
3-[[1-(hydroxyméthyl)undécyl]oxy]propane-1,2-diol,
2-[(2-hydroxydodécyl)oxy]propane-1,3-diol
et 2-[[1-(hydroxyméthyl)undécyl]oxy]propane-1,3-diol



RMN ¹H (300 MHz, 22°C, CDCl₃, mixture of régioisomères and diastéréoisomères)

δ (ppm) 0,87 (t, 3H, CH₃, ³J_{HH}=6,3), 1,26 (m, CH₂), 1,39 (m, CH₂), 3,33 (m, CH₂), 3,56 (m, 2CH₂O), 3,78 (m, CHOH), 3,89 (m, CHOH), 4,28 (m, OH).

RMN ¹³C (75 MHz, 22°C, CDCl₃, mélange de régioisomères et

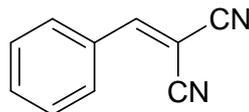
diastéréoisomères) δ (ppm) 14,5 (CH₃), 23,1 (CH₂), 26,2 (CH₂), 29,5-30,1 (CH₂), 32,3 (CH₂), 33,5 (CH₂), 61,4, (CH-O), 61,9 (CH-O), 63,7 (CH₂-O), 63,8 (CH₂-O), 70,3 (CH₂-O), 70,4 (CH₂-O), 70,6 (CH-O), 70,9 (CH₂-O), 71,2 (CH₂-O), 72,5 (CH₂-O), 72,7 (CH₂-O), 74,3 (CH₂-O), 75,9 (CH-O), 76,1 (CH-O), 80,9 (CH-O).

Infrarouge (neat) ν , 1037, 1051, 1063, 1081, 1118, 1130 (C-O), 2852, 2921, 1480 (CH₂), 2880, 2951, 1480 (CH₃), 3310, 3395 (O-H) cm⁻¹

Analyse Élémentaire : Calculé pour: C₁₅H₃₂O₄: %C 65,18, %H 11,67. Mesuré: %C 65,66; %H 12,06.

Coefficient de Réponse de CPG: 0,7097.

Point de Fusion: Gum-like compound at 25 °C

Benzylmalononitrile

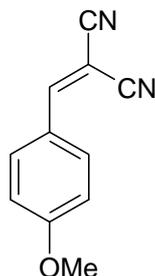
RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 7,54 (m, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, =CH-), 7,63 (m, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, =CH-), 7,78 (s, 1H, -CH=C(CN) $_2$), 7,91 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, -CH=).

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 82,8 (-C(CN) $_2$), 112,3 (-CN), 113,7 (-CN), 128,7 (C, Ph), 129,1 (=CH, Ph), 130,9 (=CH, Ph), 135,0 (=CH, Ph), 159,6 (-CH=C(CN) $_2$).

Infrarouge (neat) ν 958, 1450, 1567, 1589, 2223 (C=C-CN), 2854, 2925 (-CH-), 3033 (Vinyl -CH=CH-) cm^{-1}

Analyse Élémentaire : Calculé pour: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2$: %C 77,91, %H 3,92, %N 18,17. Mesuré: %C 77,95; %H 3,85, %N 18,20.

Point de Fusion: $79,8 \pm 2$ °C

(4-methoxybenzylidene)malononitrile

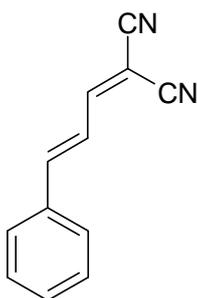
RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 3,85 (s, 3H, -OCH $_3$), 6,95 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = \underline{7,3}$ Hz, =CH-), 7,58 (s, 1H, -CH=C(CN) $_2$), 7,86 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = \underline{7,5}$ Hz, -CH=).

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 54,8 (-OCH $_3$), 77,5 (=C(CN) $_2$), 112,3 (-CN), 113,1 (-CN), 123,0 (C, Ph), 132,4 (=CH, Ph), 157,9 (=CH-C(CN) $_2$), 163,8 (CH $_3$ O-C=, Ph).

Infrarouge (neat) ν 831, 1019, 1179, 1276, 1511, 1557, 1568, 1604 (Aromatic ring C=C), 2220 (C \equiv N) 2853, 2919 (CH), 3030 (vinyl C=C) cm^{-1} ,

Analyse Élémentaire : Calculé pour: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$: %C 71,73, %H 4,38, %N 15,21. Mesuré: %C 71,95; %H 4,47, %N 15,04.

Point de Fusion: $105,4 \pm 2$ °C

[(2E)-3-phénylprop-2-èn-1-ylidène]malononitrile

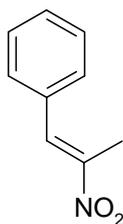
RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 7,27 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz), 7,48-4,42 (m, 3H), 7,61-7,59 (m, 3H).

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 83,1 ($=\text{C}(\text{CN})_2$), 111,7 ($-\text{CN}$), 113,5 ($-\text{CN}$), 122,3 ($-\text{CH}=\text{C}$), 128,9 ($=\text{CH}$, Ph), 129,3 ($=\text{CH}$, Ph), 132,1 ($=\text{CH}$, Ph), 133,9 (C, Ph), 150,5 ($-\text{CH}=\text{C}$), 160,0 ($=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})_2$).

Infrarouge (neat) ν 977, 1178, 1560, 1576, 1608 (Aromatic $\text{C}=\text{C}$), 2224 ($\text{C}=\text{C}-\text{CN}$), 2853, 2925 ($-\text{CH}-$), 3032, 3054 (Vinyl $-\text{CH}=\text{CH}-$) cm^{-1}

Analyse Élémentaire : Calculé pour: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$: %C 79,98, %H 4,47, %N 15,55. Mesuré: %C 79,44; %H 4,80, %N 15,60.

Point de Fusion: $125,8 \pm 2$ °C

[(1E)-2-nitroprop-1-en-1-yl]benzene

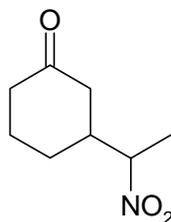
RMN ^1H (300 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 2,45 (s, 3H, CH_3), 7,44 (m, 5H, $=\text{CH}-$), 8,02 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{C}-$)

RMN ^{13}C (75 MHz, 22°C, CDCl_3) δ (ppm) 14,0 (CH_3), 127,9 ($=\text{CH}$, Ph), 129,9 ($=\text{CH}$, Ph), 132,4 (C, Ph), 133,5 ($=\text{CH}$), 147,8 ($=\text{C}(\text{NO}_2)$).

Infrarouge (neat) ν 979, 1214, 1313, 1506, 1651, 2871, 2947 (CH), 3058 ($=\text{CH}$) cm^{-1}

Analyse Élémentaire : Calculé pour: C₉H₉NO₂: %C 66,25, %H 5,56, %N 8,58. Mesuré: %C 66,03; %H 5,82, %N 8,22.

3-(1-nitroéthyl)cyclohexanone



mixture of diastereoisomers

RMN ¹H (300 MHz, 22°C, CDCl₃) δ (ppm) 1,55 (dd, 3H, -CH₃, ²J_{H-H} = 6,8 Hz, ³J_{H-H} = 7,6 Hz), 1,40-2,44 (m, 9H, -CH₂, -CH), 4,5 (m, 1H, -CH).

RMN ¹³C (75 MHz, 22°C, CDCl₃) δ (ppm) 16,5 (-CH₃), 24,6 (-CH₂), 27,3 (-CH₂, diastéréoisomère 1), 27,9 (-CH₂, diastéréoisomère 2), 41,3 (-CH₂), 42,7 (-CH₂, diastéréoisomère 1), 42,9 (-CH₂, diastéréoisomère 2), 43,7 (-CH₂, diastéréoisomère 1), 44,0 (-CH₂, diastéréoisomère 2), 87,4 (-CH-NO₂), 208,9 (C=O, diastéréoisomère 1), 209,1 (C=O, diastéréoisomère 2).

Infrarouge (neat) ν 1391, 1542 (N-O), 1711 (C=O), 2871, 2947 (CH, CH₂, CH₃) cm⁻¹.

Analyse Élémentaire : Calculé pour: C₈H₁₃NO₃: %C 56,13, %H 7,65, %N 8,18. Mesuré: %C 56,03; %H 7,82, %N 8,32.

Références Bibliographiques

- 1- A. Wolfson, C. Dlugy, Y. Shotland, *Environmental Chemistry Letters*, 5, (2007) 67.
- 2- S. Shirakawa, S. Kobayashi, *Organic Letters*, 9, (2007) 311.
- 3- M. Ferreira, H. Bricout, A. Sayede, A. Ponchel, S. Fourmentin, S. Tilloy, E. Monflier, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 350, (2008) 609.
- 4- T. Azzam, A. Raskin, A. Makovitzki, H. Brem, P. Vierling, M. Lineal, A. J. Domb, *Macromolecules*, 35, (2002) 9947.
- 5- H. Lammets, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Tetrahedron*, 50, (1994) 8103.
- 6- B. Schuur, A. Wagenaar, A. Heeres, E. H. J. Heeres, *Carbohydrate Research*, 339, (2004) 1147.
- 7- F. He, P. Li, Y. Gu, G. Li, *Green Chem.*, 11, (2009) 1767. b) H. García-Marín, J. C. Van Der Toorn, J. A. Mayoral, J. I. García, I. W. C. E. Arends, *Green Chem.*, 11, (2009) 1605. c) A. Wolfson, C. Dlugy, Y. Shotland, D. Tavor, *Tet. Lett.*, 50, (2009) 5951. d) C. C. Silveira, S. R. Mendes, F. M. Libero, E. J. Lenardao, G. Perin, *Tet. Lett.*, 50, (2009) 6060. e) A. Wolfson, G. Litvak, C. Dlugy, Y. Shotland, D. Tavor, *Ind. Crop. Prod.*, 30, (2009) 78. f) Y. Gu, J. Barrault, F. Jérôme, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 350, (2008) 2007.
- 8- K. Pommerening, H. Rein, D. Bertram, R. Müller, *Carbohydr. Res.*, 233, (1992) 219.

Rational Design of Sugar-Based-Surfactant Combined Catalysts for Promoting Glycerol as a Solvent

Ayman Karam,^[a] Nicolas Villandier,^[a] Mathieu Delample,^[a, c] Carmen Klein Koerkamp,^[b] Jean-Paul Douliez,^[c] Robert Granet,^[b] Pierre Krausz,^[b] Joël Barrault,^[a] and François Jérôme^{*[a]}

Since the last decade, catalysis in water has attracted a lot of attention.^[1] Indeed, it has been well established that the design of catalytic processes in water offers indisputably environmentally friendlier pathways. However, to get over the reactivity of water and the low solubility of most of organic substrates in water, researchers, especially Kobayashi's group, have developed a new concept based on the use of surfactant combined catalysts (SCCs).^[2] These SCCs are able to form stable emulsions in water, which results in a considerable increase in both the reaction selectivity and the reaction rate. However, even if spectacular results were reported under micellar catalysis, emulsification of the reaction mixture unfortunately makes extraction of the reaction products highly difficult. Indeed, in most cases assistance of an organic solvent is required, which considerably decreases the environmental benefit of using water as solvent.^[2,3] It has to be noted that cyclodextrins appear to be a good alternative to overcome this issue because these carbohydrates avoid emulsification of the reaction media while maintaining a good diffusion of the organic reactants in the aqueous phase.^[4] However, even if extraction of the reaction products was considerably facilitated, the use of highly hydrophobic substrates is still subject to strict limitations.

Seeking new improvements for catalysis in water, we found that using glycerol as a solvent offers as many advantages as water, and our aim herein is to convince the reader that glycerol could be familiarly considered as "organic water". Indeed, like water, glycerol is natural, highly hydrophilic, nontoxic (LD50 (oral rat) = 12 600 mg Kg⁻¹), abundant (1.5Mt year⁻¹ in 2008), biodegradable and very cheap ($\approx 1\text{€}/\text{kg}$).^[5] Moreover, compared with water, glycerol has a higher boiling point (290 °C) and a lower vapour pressure (< 1 mmHg at 50 °C), which makes the development of catalytic processes at temperatures around 100 °C technically easier. Surprisingly, despite having very similar solvent properties to those of water, only pioneer catalytic studies have been investigated in glycerol.^[6] This tendency might arise from 1) the very low solubility of organic substrates in glycerol and 2) the intrinsic reactivity of this natural polyol, which leads to the formation of side products.

Herein, we wish to show that the use of SCCs allow all drawbacks to the use of glycerol as a solvent to be overcome by favouring a better diffusion of organic substrates in the glycerol phase and creating some hydrophobic environments inside which it is possible to inhibit the reactivity of glycerol. Moreover, we found that micellar catalysis in glycerol offers a remarkable advantage compared with water because the emulsions formed in glycerol were found to be unstable. Consequently, two phases rapidly formed at the end of the reaction, which allowed an easy extraction of the reaction products without the assistance of any organic solvents, as is generally the case in water.

In the first set of experiments, we investigated the base-catalyzed ring opening of 1,2-epoxydodecane with dodecanoic acid as a model reaction. For the reasons mentioned above, when this reaction was performed at 110 °C in glycerol by using conventional basic catalysts, such as chitosan, silica-supported methylamine, ZnO or K₂CO₃, the reaction rate was low and total conversion only occurred after 18 h (Table 1, entries 2–5). Similarly, the selectivity of the reaction was poor because glycerol ethers that resulted from the

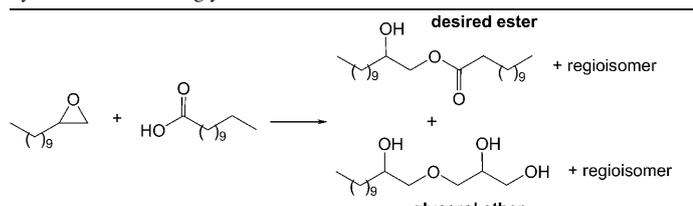
[a] A. Karam, Dr. N. Villandier, M. Delample, Dr. J. Barrault, Dr. F. Jérôme
Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique
Université de Poitiers/CNRS
40 avenue du recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)
Fax: (+33) 549-453-349
E-mail: francois.jerome@univ-poitiers.fr

[b] C. K. Koerkamp, Dr. R. Granet, Prof. P. Krausz
Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles
Faculté des Sciences et Techniques
La Borie, 123 avenue Albert Thomas 87060 Limoges (France)

[c] M. Delample, Dr. J.-P. Douliez
INRA Nantes, BIA équipe Interfaces et Systèmes Dispersés
Rue de la Géraudière, 44316 Nantes (France)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200801495>.

Table 1. Ring opening of 1,2-epoxydodecane with dodecanoic acid, catalyzed by different bases in glycerol.^[a]



Entry	Catalyst	Time [h]	Conv. ^[b] [%]	Ester ^[c] [%]	Ether ^[c] [%]
1	–	18	30	20	5
2	chitosan	18	98	54	15
3	SiO ₂ -NHMe	18	98	80	15
4	ZnO ^[d]	18	80	70	10
5	K ₂ CO ₃	18	70	60	10
6	HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	6	98	70	10
7	AP-1a	3	98	95	trace
8	AP-2	5	90	85	5
9	AP-3	6	95	85	5
10	AP-1b	4	98	95	trace
11	AP-1a ^[e]	6	98	95	trace

[a] Epoxide (1 mmol) and carboxylic acid (1 mmol) were stirred in glycerol (4 mL) at 110 °C in the presence of catalyst (20 mol %). [b] Conversion of 1,2-epoxydodecane. [c] Determined by gas chromatography (GC) with dodecane as internal standard. GC response factors are given in the SIES. [d] 5 wt %. [e] Reaction performed at 90 °C.

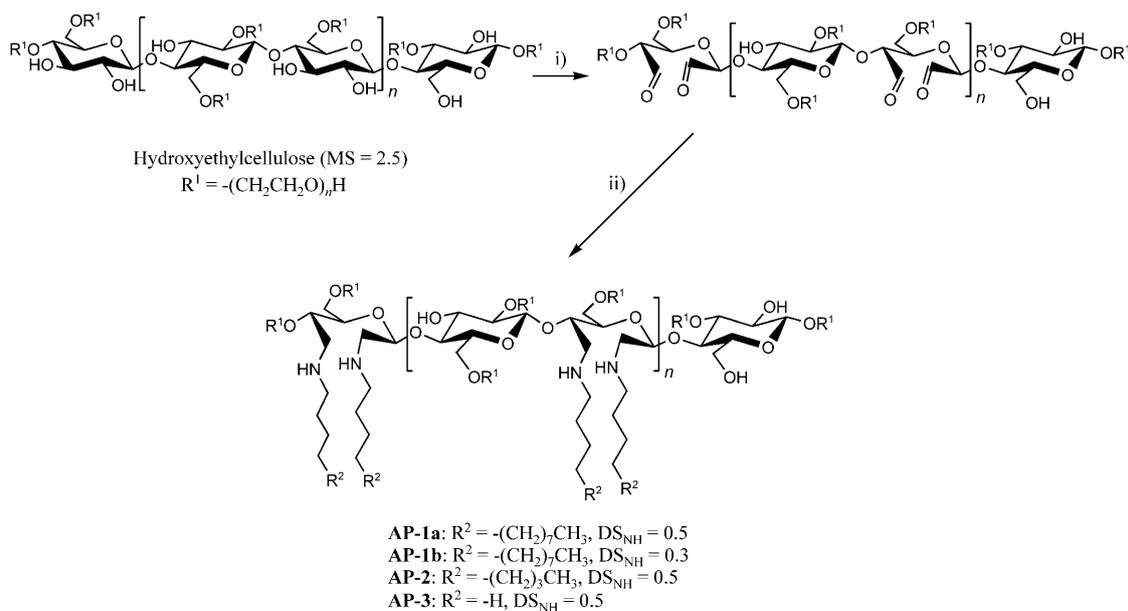
addition of glycerol to 1,2-epoxydodecane were produced as secondary products in 10–15% yield.

Interestingly, compared with other tested catalysts, use of diethanolamine led to a decrease in reaction time from 18 to 6 h (Table 1, entry 6). In this case, we assumed that diethanolamine rapidly reacted with dodecanoic acid at the interface to form an amphiphilic ammonium carboxylate. This

amphiphilic intermediate may act as a phase-transfer agent that favours better diffusion of organic substrates in the glycerol phase. However, despite this clear rate acceleration, glycerol ethers were unfortunately still produced as a side product in more than 10% yield, which confirmed the harmful reactivity of glycerol towards 1,2-epoxydodecane.

To overcome this problem, we synthesised a new family of SCCs. As observed in water, the SCCs were expected to form some hydrophobic environments in glycerol. Thanks to hydrophobic–hydrophilic interactions, diffusion of glycerol inside these hydrophobic pockets should be difficult, which thus makes the development of selective catalytic processes possible. The success of this approach closely depends on the localization of the catalytic sites, which have to be as close as possible to this hydrophobic environment. To reach our goal, we prepared different aminopolysaccharides (APs). These APs were synthesised by oxidation of hydroxyethylcellulose with sodium periodate^[7] followed by a catalytic reductive amination^[8] over Pd/C starting from dodecylamine, octylamine and butylamine to afford the basic catalysts **AP-1a,b**, **-2** and **-3**, respectively (Scheme 1). Physico-chemical data concerning these APs are provided in the Supporting Information Experimental Section (SIES). The structures of these APs are highly interesting owing firstly to their amphiphilic properties and secondly because the hydrophobic core is surrounded by some amino moieties that can act as basic catalysts.

As expected, when a solution of **AP-1a** (25 g L⁻¹, which corresponds to catalytic conditions) in glycerol was vigorously stirred with 2 mL of a solution of 1,2-epoxydodecane (0.1 M) in ethyl acetate, a white turbid mixture, corresponding to the diffusion of the 1,2-epoxydodecane solution in glycerol, formed rapidly (see Figure 1, left).



Scheme 1. Synthesis of amphiphilic AP catalysts. DS = degree of substitution, MS = molecular weight and is commonly used to describe hydroxyethylcellulose. Conditions: i) NaIO₄, H₂O, 24 h, ii) MeOH/H₂O (80:20), fatty amine, Pd/C, H₂ (10 bar), 30 °C, 15 h.

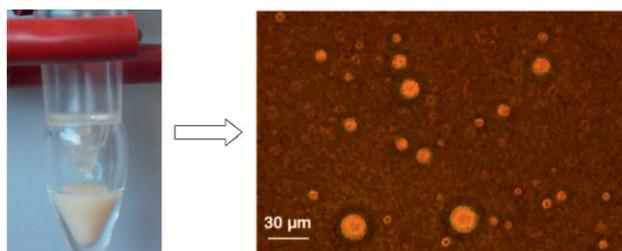


Figure 1. Micelles in a mixture of **AP-1a** and a solution of 1,2-epoxydodecane in glycerol, as detected by phase contrast microscopy.

The average size of spherical colloidal particles formed in glycerol from **AP-1a** and 1,2-epoxydodecane was determined by phase-contrast microscopy. This analysis showed a large distribution of particle sizes (from 5 to 30 µm; Figure 1, right), which is in perfect agreement with the structure of **AP-1a**. As mentioned in the SIES, an important fragmentation of the polysaccharide structure occurs during the synthesis of APs, and **AP-1a** is actually a mixture of different oligomers with a large distribution of molecular weights, which might explain the large distribution of particle sizes observed by phase-contrast microscopy.

Taking into account the unique ability of **AP-1a** to form emulsions in glycerol in the presence of an organic substrate, we investigated its catalytic performances, activity and selectivity in the ring opening of 1,2-epoxydodecane with dodecanoic acid. As shown herein, if amphiphilic **AP-1a** was used as the catalyst, the reaction rate was considerably increased and total conversion was achieved within 3 h (Table 1, entry 7). Decreasing the hydrocarbon chain length of APs from dodecyl to octyl and butyl resulted in a decrease in the reaction rate, which further indicates the key role played by the amphiphilic nature of APs in conducting organic transformations in glycerol (Table 1, entries 7–9).

To our great delight, as described above, the hydrophobic environment created by APs in glycerol decreased the side-formation of glycerol ethers. Indeed, use of **AP-2** and **-3** as the catalyst led to a drop in the yields of glycerol ether from 10–15% in the case of conventional basic catalysts to only 5% yield (Table 1, entries 8, 9). Further increasing the fatty chain length from butyl/octyl to dodecylamine afforded an even more selective catalyst. Indeed, with **AP-1a** catalyst, glycerol ethers were only detected as trace and the desired ester was produced in 95% yield (Table 1, entry 7). A decrease in the number of fatty chains grafted on APs from a DS_{NH} of 0.5 to 0.3 (**AP-1b**) led to only a slight decrease in reaction rate but no change in selectivity was observed (Table 1, entries 7, 10). Interestingly, the catalytic reaction can be also successfully carried out at 90°C without any change in selectivity, whereas the other tested catalysts were found to be poorly active at such temperatures (Table 1, entry 11).

These experiments clearly demonstrate that 1) the amphiphilic properties of APs are responsible for the increase in the reaction rate of the ring opening of 1,2-epoxydodecane

with dodecanoic acid in glycerol and 2) the hydrophobic environments created by APs are crucial for performing highly selective organic reactions in glycerol.

The scope of this method was then studied by conducting the reaction with different carboxylic acids and epoxides. Reactions were performed at 90°C in the presence of **AP-1a** (20 mol% of basic sites; Table 2). Interestingly, in all cases **AP-1a** was found to be highly selective and the desired esters were always produced as the exclusive product. Indeed, this catalytic process was highly tolerant of the presence of functional carboxylic acids or epoxides, and their corresponding esters were obtained in yields of 80–95% (Table 2, entries 1–8). Lower yields were obtained when

Table 2. Selective ring opening of epoxides with carboxylic acids, catalyzed by **AP-1a** (20 mol% of basic sites) in glycerol.^[a]

Entry	Acid	Epoxide	Products		
			Conv. ^[b] [%]	Ester ^[c] [%]	Ether ^[d] [%]
1			95	80	trace
2			95	90	trace
3			90	80	trace
4			90	80	trace
5			98	95	<2
6			97	85	trace
7			98	90	<2
8			98	80	trace
9			85	60	<2
10			95	65	trace

[a] Epoxide (1 mmol) and carboxylic acid (1 mmol) were stirred overnight at 90°C in glycerol (4 mL). [b] Conversion of epoxide. [c] Isolated yield. [d] Determined by GC at the end of the reaction, trace means below the detection limit of the GC.

starting from 2-(3,4-dimethoxyphenyl)acetic acid and cyclohexanecarboxylic acid (60–65%; Table 2, entries 9, 10). In these cases the epoxides were partially degraded, which explains the observed drop in yield. However, in both cases, only trace amounts of glycerol ethers were detected, which confirms the great efficiency of APs.

Following these results, we then studied the extraction of the reaction products with the aim of recycling the homogeneous amphiphilic AP catalysts and showing all the possibilities offered by glycerol as a solvent. To our great delight, we found that the emulsion formed by APs in glycerol was much less stable than in water (Figure 2). Consequently,

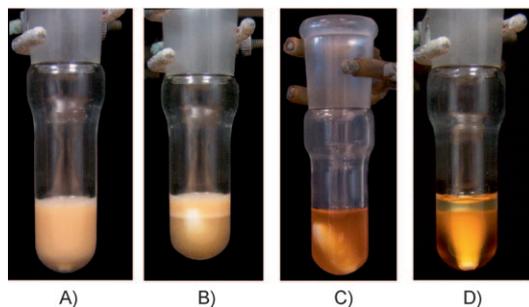


Figure 2. Emulsion behaviour of APs in A) water during the reaction (70% yield after 8 h at 90 °C), B) in water after centrifugation at the end of the reaction, C) in glycerol during the reaction and D) in glycerol after centrifugation at the end of the reaction.

after centrifugation at the end of the reaction, the reaction media rapidly became biphasic, which allowed direct extraction of the reaction products without the assistance of any organic solvents as is generally required in water.

Based on this remarkable advantage of glycerol compared with water, we chose to examine the possibility of catalyst recycling. After extraction of the reaction products by simple decantation, 1,2-epoxydodecane and dodecanoic acid were reloaded for another catalytic run. With **AP-1a**, a decrease in the catalytic activity was observed cycle after cycle, mainly because of its partial solubilization in the product phase (see the SIES). However, **AP-1b**, which has a lower fatty chain content, was found to be totally insoluble in the reaction product phase. Consequently, by using **AP-1b** as the homogeneous catalyst, up to ten consecutive catalytic runs were successfully performed without any change in activity or selectivity, which shows the great advantage of using glycerol as a solvent (Figure 3).

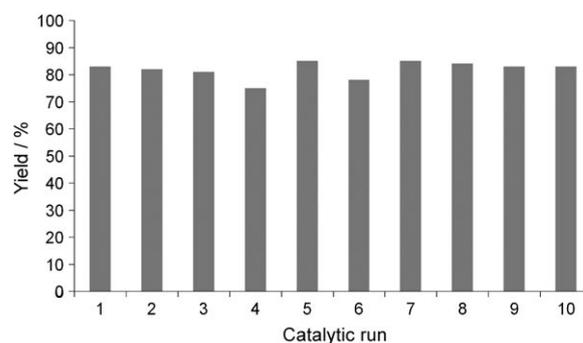


Figure 3. Recycling experiments in the presence of 20 mol% of **AP-1b** (conditions: dodecanoic acid (1 mmol), 1,2-epoxydodecane (1 mmol), glycerol (2 mL), 110 °C, 3 h).

To show the versatility of our procedure, we then moved on to other base-catalyzed reactions and in particular screened some Knoevenagel-type reactions between malonitrile and benzaldehyde derivatives and the Henry reaction and Michael addition of nitroethane to 2-cyclohexen-1-one (Table 3).

Remarkably, whereas in most cases diethanolamine catalyzed these reactions with a lot of difficulty, mainly because of the poor solubility of the reactants in glycerol (except for the Michael addition), **AP-1b** afforded all the desired products in yields ranging from 85 to 96%. Moreover, as observed above for the ring opening of epoxides, **AP-1b** was easily recycled by simple decantation/extraction of the reaction products. In this way, it was possible to successfully perform three successive catalytic runs for the Michael addition, which shows the versatility of our methodology.

In conclusion, we showed herein that glycerol could be a very convenient solvent for conducting environmentally friendly organic reactions. Like water, glycerol is safe and

Table 3. Versatility of **AP-1a** for conducting base-catalyzed reactions in glycerol.^[a]

Electrophile	Nucleophile	Catalyst	Product	Yield ^[b] [%]
		HN(C ₂ H ₄ OH) ₂ AP-1b		< 5 95
		HN(C ₂ H ₄ OH) ₂ AP-1b		25 85
		HN(C ₂ H ₄ OH) ₂ AP-1b		35 96
		HN(C ₂ H ₄ OH) ₂ ^[c] AP-1b ^[c]		15 86
		HN(C ₂ H ₄ OH) ₂ ^[c] AP-1b ^[c]		85 88 85 87

[a] Electrophile (1 mmol) and nucleophile acid (1 mmol) were stirred overnight in the presence of **AP-1b** (20 mol% of basic sites) at 70 °C in glycerol (4 mL). [b] Isolated yield. [c] 2 mmol of nitroethane was used.

very cheap, but its use as solvent requires the development of surfactant combined catalysts to favour better diffusion of organic substrates in glycerol and to limit the intrinsic reactivity of glycerol. However, if we showed here that glycerol behaves similarly to water as a solvent, note that glycerol also offers a unique advantage compared with water. Emulsions formed in glycerol were found to unstable, which thus allows easy extraction of the reaction products without the assistance of any organic solvents. This particular property of glycerol allowed the homogeneous **AP-1b** catalyst to be recycled up to ten times without any change in selectivity or reaction rate. Moreover, note that many renewable resources were used in this study, which further increases the environmental friendliness of this approach. We strongly believe that the use of glycerol as a solvent will provide improved results compared with those observed in water, and further investigations are currently underway in our group on this topic.

Acknowledgements

The authors thank the French Ministry of Research and the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) for their financial support. The authors are also grateful to Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) for funding (AGRICE grant number 0401C0051). N.V. thanks ADEME and the Region Poitou-Charentes for his PhD grant. M.D. is grateful to the CNRS and l'Insitute National de la Recherche Agronomique (INRA) for his PhD grant. A.K. acknowledges the Syrian Government for his PhD grant.

Keywords: aminopolysaccharides • glycerol • green chemistry • homogeneous catalysis • solvent effects • surfactant combined catalysts

- [1] a) C.-J. Li, L. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 68–82; b) C.-J. Li, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3095–3164; c) U. M. Lindström, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2751–2771; d) Lubineau, J. Augé, Y. Queneau, *Synthesis* **1994**, 8, 741–760.
- [2] For selected recent works, see : a) Y.-L. Liu, L. Liu, Y.-L. Wang, Y.-C. Han, D. Wang, Y.-J. Chen, *Green Chem.* **2008**, 10, 635–640; b) S. Luo, H. Xu, J. Li, L. Zhang, X. Mi, X. Zheng, J.-P. Cheng, *Tetrahedron* **2007**, 46, 11307–11314; c) L. Zhong, Q. Gao, J. Gao, J. Xiao, C. Li, *J. Catal.* **2007**, 250, 360–364; d) S. Shirakawa, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2007**, 9, 311–314; e) L. Zhang, J. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1047–1051; f) Y. Hayashi, S. Aratake, T. Okano, J. Takahashi, T. Sumiya, M. Shoji, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5653–5655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5527–5529; g) K. Manabe, S. Limura, X.-M. Sun, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11971–11978; h) K. Manabe, X.-M. Sun, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10101–10102; i) K. Manabe, Y. Mori, T. Wakabayashi, S. Nagayama, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7202–7207.
- [3] D. G. Blackmond, A. Armstrong, V. Coombe, A. Wells, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3872–3874; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3798–3800.
- [4] a) M. Ferreira, H. Bricout, A. Sayede, A. Ponchel, S. Fourmentin, S. Tilloy, E. Monflier, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 609–618; b) C. Machut, J. Patrigeon, S. Tilloy, H. Bricout, F. Hapiot, E. Monflier, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3100–3102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3040–3042; c) M. Dessoudeix, M. Urrutigoity, P. Kalck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 7, 1797–1800.
- [5] For comprehensive reviews concerning glycerol, see: a) F. Jérôme, Y. Pouilloux, J. Barrault, *ChemSusChem* **2008**, 1, 586–613; b) C. H. Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527–549; c) A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, 10, 13–30; d) M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4516–4522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4434–4440.
- [6] a) A. Wolfson, C. Dlugy, *Chem. Pap.* **2007**, 61, 228; b) A. Wolfson, C. Dlugy, Y. Shotlan, *Environ. Chem. Lett.* **2007**, 5, 67–71.
- [7] T. Azzam, A. Raskin, A. Makovitzki, H. Brem, P. Vierling, M. Lineal, A. J. Domb, *Macromolecules* **2002**, 35, 9947–9953.
- [8] B. Shuur, A. Wagenaar, A. Heeres, E. H. J. Heeres, *Carbohydr. Res.* **2004**, 339, 1147–1153.

Received: July 23, 2008

Published online: October 15, 2008

COCLUSION GENERALE

Au cours de cette thèse réalisée au sein de l'équipe « catalyse par les oxydes » du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, nous nous sommes intéressés à la conception de catalyseurs organosiliciques pour la conversion sélective de la glycérine. Alors que des études antérieures, basées sur l'utilisation d'oxydes métalliques poreux, ont montré clairement qu'il pouvait exister une étroite relation entre la porosité des catalyseurs et la sélectivité des réactions, nous avons pour notre part mis en évidence qu'il était également possible d'influer fortement sur la sélectivité des réactions en modulant la balance hydrophile-lipophile des surfaces catalytiques mises en jeu.

Si ce concept a pu être étendu avec succès à plusieurs réactions impliquant le glycérol, nous avons montré dans une deuxième partie que l'incorporation de groupements phényle à l'intérieur des parois du catalyseur permettait d'augmenter de manière remarquable la stabilité des catalyseurs organosiliciques en présence d'eau. Ces matériaux, récemment décrits dans la littérature, ont ainsi permis de convertir directement la glycérine et de s'affranchir des étapes de séchage du glycérol, coûteuses en énergie et néfastes pour le coût économique du procédé et l'environnement. Comme mentionné dans le manuscrit, s'il est clair que le coût de ces catalyseurs n'est actuellement pas compétitif pour une éventuelle application industrielle, ils constituent cependant d'excellents modèles pour la conception de nouveaux catalyseurs actifs et stables dans la glycérine.

En combinant notre expérience relative à la chimie du glycérol et à la conception de catalyseurs stables en phase aqueuse, nous avons montré dans une troisième partie que le glycérol pouvait être utilisé non plus comme un réactif mais comme un solvant vert prometteur pour la catalyse. L'avantage du glycérol provient essentiellement de son éco-compatibilité et de son prix très abordable (0.5€/Kg), deux critères de réussite dans la recherche de solvants plus respectueux de l'environnement. Dans ce domaine nous avons montré que la faible solubilité des réactifs dans le glycérol ainsi que la réactivité intrinsèque du glycérol peuvent être contournées en concevant des catalyseurs amphiphiles spécifiques capables de créer, dans le glycérol, des « poches » catalytiques hydrophobes. Cette étude a ouvert une nouvelle voie dans la recherche de solvants verts et le glycérol, aujourd'hui familièrement nommé dans la littérature « eau organique », fait désormais l'objet de divers travaux dans la littérature.

Tous les travaux présentés dans ce mémoire de thèse s'inscrivent plus généralement dans le domaine de la chimie verte et l'accent est particulièrement porté (1) sur le contrôle de

la sélectivité des réactions mises en jeu, (2) l'utilisation de matières premières renouvelables, (3) la stabilité et le recyclage des catalyseurs et (4) les solvants utilisés.

Cette thèse a fait l'objet de quatre publications dans des journaux internationaux, de trois communications orales ainsi que trois communications par affiche. Le détail de ces travaux est listé ci-dessous :

Publications :

- 1) Ayman Karam, Yanlong Gu, François Jérôme, Jean-Paul Douliez, Joël Barrault, *Chem. Commun.*, 22, (2007), 2222.
(Significant enhancement on selectivity in silica supported sulfonic acids catalyzed reactions)
- 2) Yanlong Gu, Ayman Karam, François Jérôme, Joël Barrault, *Org. Lett.*, 9, (2007), 3145.
(Selectivity Enhancement of Silica-Supported Sulfonic Acid Catalysts in Water by Coating of Ionic Liquid)
- 3) Ayman Karam, Nicolas Villandier, Mathieu Delample, Carmen Klein Koerkamp, Jean-Paul Douliez, Robert Granet, Pierre Krausz, Joël Barrault, François Jérôme, *Chem. Eur. J.*, 14, (2008) 10196. (Communication highlighted by Wiley in the volume 14 of Chemistry: A European Journal).
(Rational Design of Sugar-Based "Surfactant Combined Catalyst" for Promoting Glycerol as Solvent)
- 4) Ayman Karam, Joao Carlos Alonso, Tsvetelina Ivanova Gerganova, Paula Ferreira, Nicolas Bion, Joël Barrault, François Jérôme, *Chem. Commun.*, 45, (2009) 7000. (Article highlighted by SYNFACTS, n° Y15909SF)
(Sulfonic acid functionalized crystal-like mesoporous benzene-silica as a remarkable water-tolerant catalyst)

Communications orales

- 1) Carbohydrate as Organic Raw Materials: Building a sustainable future, CORM V, Lisbon (Portugal), January 20-23rd, 2009

(Title: Design of amphiphilic catalysts for the selective conversion of sugars)

Auteurs : F. Jérôme, N. Villandier, A. Karam, J. Barrault, R. Pierre, Y. Queneau

- 2) Journées du RDR-1 (programme CPDD du CNRS), 08-09 Septembre **2009**, Versailles France

(Titre : Estérification Sélective du Glycérol par des Acides Gras Hydroxylés : Influence de l'Hydrophilie de Surface des Catalyseurs sur la Sélectivité de la Réaction)

Auteurs: A. Karam, J. Barrault, et F. Jérôme

- 3) 99th American Oil Chemical Society, Seattle, May 18-21st, **2008** (United States)

(Title: Catalytic transformation of glycerol to higher value added chemicals))

Auteurs : F. Jérôme, Y. Gu, A. Karam, J. Barrault

Communications par affiche

- 1) Carbohydrate as Organic Raw Materials: Building a sustainable future, January 20-23rd, **2009**, CORM V, Lisbon (Portugal),

(Title: Synthesis of new sugar-based surfactants combined catalyst: towards greener catalytic processes).

Auteurs : M. Delamplé, A. Karam, N. Villandier, J. Barrault, F. Jérôme

- 2) 8th International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemistry, September 16-20th **2007**, Verbania (Italy)

(Title: Significant enhancement on selectivity in silica supported sulfonic acids catalyzed reactions).

Auteurs : A. Karam, Y. Gu, G. Kharchafi, F. Jérôme, J. Barrault

- 3) 3^{ème} Réunion GFZ-GECat-DivCat, 29 Mai - 1^{er} Juin **2007**, La Grande Motte (France)

(Titre : Relation sélectivité-hydrophilie de surface : Estérification sélective du glycérol par des acides gras fonctionnels).

Auteurs : A. Karam, F. Jérôme et J. Barrault

Autorisation de soutenance
accordée
Poitiers, le 19/04/2010

Le Directeur de
l'École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers

Bernard LEGUPE



RESUME

Ce mémoire de thèse concerne la mise au point de procédés catalytiques hautement sélectifs pour la transformation du glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée. Après une présentation bibliographique retraçant les principaux résultats obtenus dans le domaine de la conversion du glycérol catalysée par des catalyseurs siliciques, nous montrons dans un premier chapitre que l'hydrophilie de surface des catalyseurs organosiliciques peut être favorablement mise à profit pour contrôler de manière très fine la sélectivité des réactions impliquant le glycérol. Dans un deuxième temps, nous montrons que l'incorporation de groupement phényle à l'intérieur des parois des catalyseurs organosiliciques permet d'augmenter non seulement leur activité mais surtout leur stabilité. En effet, contrairement aux catalyseurs organosiliciques classiques, ces nouveaux catalyseurs ont pu être recyclés avec succès sans perte notable d'activité. Enfin, dans une dernière partie, nous discutons la possibilité d'utiliser le glycérol non plus comme un réactif mais comme un solvant vert prometteur pour la catalyse. En particulier, dans ce cas, nous verrons que l'utilisation de catalyseurs amphiphiles permet non seulement d'augmenter de manière significative les vitesses de réaction mais surtout d'inhiber la réactivité intrinsèque du glycérol. Une comparaison avec les procédés en phase aqueuse est réalisée et nous discutons dans ce chapitre les principaux avantages liés à l'utilisation du glycérol en tant que solvant.

Tous les travaux présentés dans ce mémoire de thèse s'inscrivent plus généralement dans le domaine de la chimie verte et l'accent est particulièrement porté vers (1) le contrôle de la sélectivité des réactions mises en jeu, (2) l'utilisation de matières premières renouvelables, (3) la stabilité et le recyclage des catalyseurs et (4) les solvants utilisés.

Mots clés : Agroressource, Chimie verte, Glycérol, Organosilicique, Solvant vert.