

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :

M. ZAHER ABDEL BAKI

le jeudi 22 octobre 2015

Titre :

ESTERS CARBONIQUES OLEOCHIMIQUES SIMPLES OU COMPLEXES COFORMULANTS DES AGROMATERIAUX

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

M. ZEPHIRIN MOULOUNGUI

Rapporteurs :

M. CHRISTOPHE LEN, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE

M. PHILIPPE GUEGAN, UNIVERSITE D'EVRY VAL D'ESSONNE

Membre(s) du jury :

Mme FRANÇOISE QUIGNARD, ECOLE NLE SUP DE CHIMIE DE MONTPELLIER, Président

Mme ISABELLE SASAKI, CNRS TOULOUSE, Membre

M. ROMAIN VALENTIN, INRA TOULOUSE, Membre

M. ZEPHIRIN MOULOUNGUI, INP TOULOUSE, Membre

DÉDICACES

إلَى من مضُوا قبلَ أن يأخذُوا حصتَهُم من هواءِ الحياة..

وإلَى من تبقُوا، وقد بدأتُوا زوادةَ القلبِ وايام

A ceux qui sont parti tôt, avant qu'ils ne prennent leur part de la vie,

Et à ceux qui sont toujours là, pour nourrir mon cœur et illuminer mes jours.

REMERCIEMENTS

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées au laboratoire de Chimie Agro-industrielle de l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimique et Technologique (ENSIACET). Je vais tout d'abord remercier les directeurs du laboratoire de l'ENSIACET qui m'ont accueilli pour mes recherches doctorales : Mlle Marie-Elisabeth BORREDON puis M. Carlos VACA-GARCIA.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur Zéphirin MOULOUNGUI, Directeur de recherche INRA. Je tiens à vous remercier pour avoir encadré ce travail et pour m'avoir fait profiter de votre expérience et connaissance en lipochimie. Un Grand merci pour votre soutien tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Philippe Guégan, qui malgré ses nombreuses obligations, a accepté d'examiner ce travail et de prendre part à ce jury.

Monsieur Christophe LEN, je vous suis reconnaissant d'avoir accepté de juger et de faire partie du jury de cette thèse.

Tous mes remerciements vont particulièrement à Monsieur Cédric Cabanes pour avoir eu confiance en ce projet.

J'adresse mes remerciements à Madame Françoise Quignard pour avoir bien voulu examiner ce travail et faire partie de jury.

Madame Isabelle Sasaki, je tiens à vous remercier pour avoir examiné ce travail et pour votre présence dans ce jury.

Tous mes remerciements vont également à M. Romain Valentin pour avoir suivi ce travail et pour sa collaboration tout au long de ma thèse

M. Faouzi Attia, je tiens à vous remercie pour votre motivation, votre suivi pour ce travail et pour votre présence dans ce jury.

Je remercie très amicalement l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Je voudrais aussi adresser mes remerciement aux tous les collègues qui ont travaillé sur la chimie de glycérol au sein du LCA : Sandrine Mateo, Sandrine Pelet, Christelle Vriet et Jeong-Woo Yoo, qui ont contribué de différentes façons à la réalisation de ce travail.

Enfin, j'adresse mille mercis à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma famille ainsi que mes amis.

INTRODUCTION GENERALE

Dans les pays fortement industrialisés, le début de XXIème siècle a été marqué par une prise de conscience généralisée concernant la nécessité de limiter les impacts de l'activité humaine sur l'environnement. La France qui accueillera du 30 novembre au 11 décembre 2015 le vingt-et-unième Conférence des parties de la Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques de 2015 a déjà adopté un projet de loi le 26/05/2015 relatif à la transition énergétique pour la croissance verte. Ce code de l'énergie stipule que la politique énergétique « préserve la santé humaine et l'environnement, en particulier en luttant contre l'aggravation de l'effet de serre et contre les risques industriels majeurs»

Aujourd'hui le monde entier est fortement intéressé pour mettre en œuvre une nouvelle « économie climatique ». Il n'est plus possible d'ignorer les incitations et les contraintes qui poussent à l'intégration des projets, quel qu'en soit le secteur d'activité, à une démarche de développement durable.

Dans ce contexte, l'un de plus grand défis qui concerne le développement durable, conception qui vise l'intégration des aspects écologiques et sociétaux au système économique, est : «Comment nourrir le monde en 2050 ?». Cette question a été portée par l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture « FAO »[1] au cours du forum d'experts de haut niveau qui a eu lieu à Rome en 2009. L'équation à résoudre tient compte d'une population mondiale en forte croissance, et de surfaces cultivées en faible progression et de moins bonne qualité. Il en résulte que la surface cultivée disponible par habitant ne cessera pas de décliner dans les décennies à venir, et que les rendements seront condamnés à augmenter pour pouvoir nourrir la planète. Les experts ont proposé six orientations majeures pour répondre à ce défi, parmi lesquelles la nécessité d'augmenter les rendements de l'agriculture a été soulignée.

Dans ce cadre, le secteur de l'agriculture doit œuvrer à une conversion de ses pratiques pour améliorer la performance des produits agricoles existant (approche incrémentale) mais également pour proposer des candidats innovants (approche transformative) qui répondent aux nouvelles exigences des utilisateurs et des législations en termes d'impact environnemental et sanitaire, et de sécurité alimentaire.

D'un point de vue économique, le marché agrochimique mondial va augmenter de 203 567,6 millions de dollars en 2013 à 242 757,8 millions en 2018**. Cela représente un taux de croissance annuel de près de 3,8% dans la période 2015-2018. Le marché est ainsi soutenu par la croissance démographique, l'augmentation de la demande alimentaire, avec des grandes opportunités pour les produits éco-compatible vue la croissante sensibilisation de consommateurs vis-à-vis l'utilisation des produits agrochimique.**

En bref, notre projet de recherche essaie de proposer une humble participation à cet effort mondial vers une nouvelle économie climatique.

Cette thèse qui s'inscrit dans le développement d'une agriculture raisonnée et respectueuse de l'environnement constitue le noyau du projet 3BCAR I « Adjuvantation, Complexation et Vectorisation en Agriculture». Ce projet est labellisé par l**'institut Carnot 3BCAR (Bioénergies, Biomolécules et Biomatériaux du CArbone Renouvelable) porté par l'INRA, qui** propose des compétences de recherche aux entreprises intéressées par les utilisations du carbone renouvelable et qui défend les principes de la chimie verte.

Dans ce projet, l'acteur académique est représenté par le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA), unité mixte de recherche INRA 1010 et INPT-ENSIACET. Le partenaire industriel est AGRONUTRITION, une entreprise spécialisée dans les compléments nutritionnels pour plantes cultivées.

Le principal objectif de cette thèse est de contribuer au développement des produits oléo-chimiques formulant ou co-formulant d'intrants agricoles. Le point de départ de notre recherche était la « boîte d'outils » développée au sein de LCA sous la direction de M. Zéphirin Mouloungui depuis 1985. Cette boite comprend :

- La chimie de glycérol par la mise en œuvre de la réaction d'estérification du glycérol avec les acides gras pour l'obtention des mono glycérides purs en tant que co-formulants d'adjuvants phytosanitaires [2].
- La chimie des esters de carbonate de glycérol [3]. Ici le groupe cyclocarbonate des esters de carbonate de glycérol confère à ces molécules des constantes diélectriques élevées, un excellent pouvoir solvant [4]. Ce caractère amphiphile de ces molécules apporte un pouvoir tensioactif. Les esters de carbonates de glycérol sont de bons candidats de co-formulations de principes actifs seuls ou en mélange avec des huiles végétales pour des formulations directes.

- La chimie d'oligomérisation du carbonate de glycérol [5]. L'objectif est de proposer un fort candidat agrochimique en tant que adjuvants d'herbicides, agent de complexation et d'encapsulation.

Cette boîte à outils qui contient les savoir-faire accumulés au LCA nous a conduits à donner suite à ces travaux antérieurs en développant une nouvelle **chimie d'oligomérisation des esters de carbonate de glycérol**. Cette approche a été initiée pour répondre aux spécifications suivantes :

- Les molécules doivent être issues de ressources renouvelables (végétales)
- Elles doivent être biodégradables
- Elles doivent être éco-compatibles
- Elles ne doivent pas être toxiques
- La chimie appliquée devrait permettre la fixation de CO_2 et limiter les émissions de CO_2

L'objectif général est de proposer une alternative verte aux adjuvants conventionnels tels que les adjuvants éthoxylés par exemple.

Les propriétés physico-chimiques apportées par le développement de cette boîte à outils doivent être compétitives vis-à-vis des propriétés de molécules d'origine fossile utilisées en phytosanitaire et rassemblent jusqu'à 7 fonctionnalités adjuvantes : stabilité physique, chimique, action dispersante, amélioration de la rétention d'eau, amélioration de l'étalement, réduction du lessivage et amélioration de la pénétration des barrières biologiques.

Le présent mémoire se divise en trois chapitres :

- Le premier chapitre rappelle tout d'abord le contexte environnemental, social et économique de l'étude, et notamment l'apport de l'agrochimie dans la problématique du développement durable. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des adjuvants ; classification, propriétés, bénéfices, problématique environnementale. Egalement, des exemples portants sur la relation fonctionnalités/structure des adjuvants a été évoquée. La troisième partie de ce chapitre, souligne l'importance du glycérol issu de la biomasse en tant que composé à forte valeur ajoutée. Ensuite, l'état de l'art de notre travail qui est focalisé sur l'ingénierie et la synthèse des nouveaux adjuvants innovants

basées sur l'utilisation de carbonate de glycérol et de ses dérivées synthétisés à partir de glycérol tout en respectant l'environnement et le bien-être du vivant a été traité.

- Le deuxième chapitre comporte une revue bibliographique concernant les carbonates organiques, une famille fixatrice de CO_2 possédant des propriétés intéressantes (tensioactif, solvant, plastifiant, etc.) et adaptées à la nutrition des plantes, offrant en tant qu'adjuvants des capacités à favoriser la pénétration des agro-matériaux.

Le point sera fait sur les potentiels de développement, les méthodes de production et les propriétés de carbonate de glycérol. Ensuite nous présenterons le travail effectué sur la synthèse des ester de carbonate de glycérol. Un état de l'art sur l'oligomérisation de carbonate cyclique à cinq chaînons est réalisé. Ensuite nous présenterons les résultats expérimentaux de l'oligomérisation des esters de carbonate de glycérol. Les caractérisations des oligomères synthétisés (unités répétitives et groupements terminaux) est étudiée par spectroscopie de masse SM-MALDI-TOF, ES, chromatographie d'exclusion stérique et d'autres moyens analytiques comme la spectroscopie IR en milieu liquide, la spectroscopie RMN ^{13}C et la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC).

Le mécanisme d'ouverture de cycle des esters de carbonate de glycérol sera alors exploré. Ainsi les paramètres influençant l'oligomérisation : pression, température, durée et système catalytique seront étudié. Le rôle du glycérol sur le déroulement de la réaction d'oligomérisation sera évalué. Les différents résultats obtenus avec le système réactionnel seront présentés. Ces phénomènes seront reliés à l'aspect thermodynamique de la réaction et au fonctionnement du catalyseur. La modification de la température de plafond liée aux différentes longueurs de chaine alkyle sur l'ester de carbonate de glycérol sera ensuite décrite.

Enfin, ce chapitre s'achèvera par une conclusion générale sur l'oligomérisation d'esters de carbonate de glycérol.

- Le dernier chapitre regroupe tous les protocoles opératoires, les réactifs et les techniques d'analyses et de caractérisation mises en œuvre dans ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : SITUATION DU SUJET 14

I. Contexte environnemental 15

I.1. Problématique environnementale et engagements internationaux 15

I.2. Engagement Européen pour l'innovation et l'environnement 16

I.3. l'Agriculture durable : filière essentielle du développement durable 18

Agriculture durable pourquoi, dans quel but, et comment ? 18

II. Quelles molécules pour le franchissement des barrières biologiques 21

II.1. Introduction 21

II.2. Les barrières biologiques 21

II.2.1. Cuticule de la plante 21

II.3. Les adjuvants agrochimiques 28

II.3.1. Définition 28

II.3.2. Types des adjuvants 28

II.3.3. Interaction adjuvant/produit phytopharmaceutique 30

III.3.4. Bénéfices des adjuvants 35

II.5. Adjuvantation en agrochimie : Exemples 38

II.6. Problématique des adjuvants 41

III. Projet de thèse 42

III.1. Glycérol « building block » de la biomasse 43

III.1.1. Etudes antérieures 43

III.2. Travail de thèse 46

Références 47

CHAPITRE 2 : DU CARBONATE DE GLYCEROL AUX OLIGOMERES D'ESTERS DE CARBONATE DE GLYCEROL 50

I. Chimie du glycérol pour des solutions innovantes en adjuvantation agricole : état de l'art 51

I.1. Chimie de glycérol 51

I.2. La chimie de carbonate de glycérol 53

I.3. La synthèse de carbonate de glycérol 54

I.4. Applications 58

I.5. Réactivité du carbonate de glycérol 59

I.5.1. Réactivité du groupe carbonate 59

I.5.2. Réactivité du groupe hydroxyle 60

II. Les esters de carbonate de glycérol 61

II.1. Acylation par les chlorures d'acides 63

II.2. Transestérification avec les esters méthyliques 64

II.3. Acylation par les anhydrides d'acides 64

II.4. Estérification avec les acides carboxyliques 65

II.4.1. Savoir-faire du Laboratoire de Chimie Agroindustrielle 65

III. Préparation des esters de carbonate de glycérol (ECG-Cn) 67

III.1. Acylation du carbonate de glycérol avec l'anhydride acétique 68

III.1.1. La synthèse de l'acétate de carbonate de glycérol (ECG-C2) 69

III.1.2. Purification par la technique du film mince évaporateur/séparateur 69

III.2. Estérification du carbonate de glycérol avec les acides carboxyliques 72

III.2.1. La synthèse des ECG-C7, ECG-C9, ECG-C11 :1 et ECG-C18 :1 72

III.2.2. Purification par la technique du film mince évaporateur/séparateur 74

III.3. Analyse des milieux réactionnels de l'estérification du carbonate de glycérol ... 76

III.3.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) 76

III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge 77

III.3.3. Caractérisation des esters de carbonate de glycérol par RMN 79

III.3.4. Caractérisation des esters de carbonate de glycérol par spectrométrie de masse . 82

IV. Les oligomères des esters de carbonate de glycérol 83

IV.1. Point bibliographique sur l'ouverture du cycle carbonate à 5 chaînons 85

IV.1.1. Approche thermodynamique..... 85

IV.1.2. Polymérisation par ouverture de cycle : catalyse, température, temps de réaction 86

IV.1.3. Les travaux de l'équipe : du glycérol aux oligomères de CG..... 92

V. Synthèse, analyse et caractérisations des oligomères à partir de l'ECG-C2..... 94

V.1. Mise au point des méthodes analytiques pour l'analyse des constituants des milieux réactionnels de l'oligomérisation de l'ECG-C2..... 94

V.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge 95

V.1.2. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)..... 96

V.1.3. Analyse par chromatographie sur gel de perméation (GPC) 97

V.1.4. Indice d'hydroxyle et indice d'acide..... 97

V.2. Etude et mise au point du procédé d'oligomérisation de l'ECG-C2..... 98

V.2.1. Le choix du réacteur..... 98

V.2.2. Les amorceurs organiques, inorganiques et organométalliques..... 100

V.2.3. Etude de la reproductibilité de la réaction d'oligomérisation de l'ECG-C2 105

V.3. Analyse structurale des oligomères de l'ECG-C2..... 107

V.3.1. Analyse par RMN 107

V.3.2. Analyse des oligomères d'ECG-C2 par spectroscopie de masse..... 117

V.3.3. Conclusion sur les mécanismes de l'oligomérisation de l'ECG-C2 123

VI. Paramètres influençant les structures des oligomères..... 125

VI.1. L'effet de l'amorceur sur la structure des oligomères..... 125

VI.2. Effet de la pression auto-générée sur la réaction 128

VI.3. Effet de la température..... 131

VI.4. Effet de l'amorceur 133

VI.5. Effet du temps de réaction..... 135

VI.6. Conclusion sur l'oligomérisation de l'acétate de carbonate de glycérol 138

VII. Généralisation du procédé d'oligomérisation des esters de carbonate de glycérol..... 139

VII.1. Mise au point de la réaction d'oligomérisation des ECG-Cn 139

VII.1.1. Les conditions opératoires 139

VII.2. Analyse et caractérisation des oligomères des ECG-Cn 140

VII.2.1. Détermination de taux de conversion par l'HPLC 140

VII.2.2. Détermination de masse moléculaire par GPC..... 141

VII.2.3. Analyse par RMN ^{1}H et RMN ^{13}C 141

VII.2.4. Analyse par spectroscopie de masse..... 144

VIII. Bilan et Conclusion 147

CONCLUSION GENERALE..... 149

Références 151

PARTIE EXPERIMENTALE..... 157

I. Réactifs chimiques 158

I.1. Les réactifs 158

Tableau 1 : Descriptions des différents réactifs utilisés pour la synthèse d'esters de carbonate de glycérol. 158

Tableau 2: Descriptions des différents ECGs synthétisé au LCA et utilisés pour la synthèse des oligomères d'esters de carbonate de glycérol. 158

I.2. Les catalyseurs..... 159

Tableau 3: Descriptions des différents catalyseurs utilisés pour l'oligomérisation des ECGs 159

I.3. Amorceurs..... 160

Tableau 4: Descriptions des différents amorceurs utilisés pour l'oligomérisation des ECGs. 160

I.4. Solvants 160

Tableau I.5 : Descriptions des différents solvants utilisés pour la synthèse, purification et pour la RMN. 160

II. Techniques et méthodes d'analyses 161

II.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF) 161

II.2. Spectrométrie de masse 161

II.2.1. Spectrométrie de masse à basse résolution (SMBR) 161

II.2.2. Maldi-Tof (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization -Time-of-flight) 161

II.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) 162

II.4. Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) 162

II.5. Chromatographie Liquide a haute performance préparative (HPLC) 163

II.6. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) 164

II.7. Chromatographie par perméation de gel (GPC) 164

II.8. Détermination de l'Indice d'hydroxyle et l'indice d'acide 166

III. Synthèse 166

III.1. Protocoles opératoires pour la synthèse des esters de carbonate de glycérol 166

II.1.1. Protocole expérimental de la réaction d'estérification du carbonate de glycérol avec les acides carboxyliques à pression réduite. 166

II.1.2. Purification de l'ester de carbonate de glycérol 167

II.1.3. Protocole expérimentale de la réaction d'acylation du carbonate de glycérol avec l'anhydride acétique à pression atmosphérique 168

II.1.4. Purification de l'acétate de carbonate de glycérol 168

II.2. Protocole opératoire pour la synthèse des oligomères d'esters de carbonate de glycérol 168

CHAPITRE 1 : SITUATION DU SUJET

Dans un premier temps, nous nous proposons de faire un état de l'art concernant tout d'abord les enjeux du développement durable en agriculture durable. Le contexte environnemental de cette étude sera présenté ainsi que la problématique des impacts environnementaux liés à la production agricole. Enfin, nous définirons la notion d'agriculture durable, les engagements mondiaux et les produits agrochimiques qui répondent aux nouvelles attentes de la société. Ensuite nous allons présenter les caractéristiques de barrière biologique de la plante, suivie par une revue sur les adjuvants actuels, propriétés et problématique. On terminera par une description de notre projet de thèse.

I. Contexte environnemental

I.1. Problématique environnementale et engagements internationaux

Nous assistons depuis quelques dizaines d'années à une prise de conscience de la part des pouvoirs publics, des acteurs économiques et de la société civile, des conséquences défavorables des activités humaines sur l'environnement et de la nécessité de réduire, de manière urgente, ces impacts. C'est pourquoi, aujourd'hui, à l'échelle internationale, dans les domaines de l'industrie, de l'énergie, des transports, de l'agriculture etc. les incitations et les contraintes sont de plus en plus fortes pour intégrer les projets à une démarche de développement durable.

La définition la plus répandue du développement durable est celle édictée en 1987 dans le rapport Brundtland [6] selon laquelle « le développement durable est un mode de développement qui répond aux besoins des générations du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs ».

Or, aujourd'hui, la capacité des générations futures à subvenir à leurs besoins est menacée. Nous nous trouvons dans une situation critique à plusieurs titres, les plus parlantes peuvent être :

- La menace d'un réchauffement climatique, identifié aujourd'hui, par la majorité des scientifiques, comme une conséquence du rejet en quantité

importante de gaz à effet de serre (CO_2, CH_4 etc.) par les activités humaines.

- La raréfaction des ressources naturelles, dont certaines apparaissent pourtant à l'heure actuelle indispensables au fonctionnement de nos sociétés (pétrole, gaz etc.).
- La démographie galopante
- L'urbanisation croissante
- La pollution (air, eau, sol)
- Le déséquilibre économique entre le Nord et le Sud

Cette prise de conscience au niveau international a conduit à l'organisation en juin 1992 de la Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement (CNUED) [7] à Rio de Janeiro puis, à l'adoption, 5 ans plus tard, du protocole de Kyoto par les représentants de 160 pays. 38 pays industrialisés se sont ainsi engagés à réduire globalement entre 2008 et 2012 leurs émissions de gaz à effet de serre (GES) de 5,2% par rapport au niveau de 1990.

I.2. Engagement Européen pour l'innovation et l'environnement

Le programme européen Horizon 2020 pour l'innovation a été lancé en 2014. Ce programme incite les chercheurs dans le secteur de chimie à répondre aux défis actuels. Le positionnement de notre projet de recherche est en accord avec les objectifs de ce programme Horizon 2020 pour développer l'utilisation des ressources végétales et de proposer de nouvelles voies pour transformer les modes de production chimique et les rendre plus propres, plus économes en matière.

Un des objectifs de la chimie verte est de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. Dans ce contexte la Commission Européenne a présenté puis adopté en 2003 un projet d'une nouvelle réglementation complète sur les produits chimiques, il s'agit d'un système de gestion des substances chimiques. Le système REACH [8] est rentré en vigueur en novembre 2008.

Donc, dans les objectifs d'assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement contre les risques que peuvent poser les produits chimiques, la promotion de

méthodes d'essai alternatives, la libre circulation des substances au sein du marché intérieur, et de renforcer la compétitivité et l'innovation, REACH se composera des quatre éléments suivants :

- ✓ ***Enregistrement*** dans une base de données centrale des informations de base fournies par les entreprises pour toutes les substances existantes et nouvelles produites en quantités supérieures à 1tonne.
- ✓ ***Evaluation*** des informations enregistrées pour toutes les substances produites en quantités supérieures à 100 tonnes et, en cas de doute, également pour les substances commercialisées en quantités moindres ; l'évaluation sera réalisée par les autorités et supposera la mise au point de programmes d'essais spécifiquement adaptés aux substances, ciblés sur les effets d'une exposition à long terme.
- ✓ ***Autorisation*** des substances possédant certaines propriétés dangereuses qui suscitent de très fortes préoccupations (substances CMR et POP). Une autorisation spécifique doit avoir été accordée par les autorités pour que la substance puisse être employée à certaines fins dont l'absence de danger a été démontrée.

- ✓ ***Restriction*** de mise sur le marché et d'utilisation des substances dont les risques sont identifiés. Bien évidemment tous les tests toxicologiques cités dans le cadre de l'enregistrement de toute nouvelle substance devront être réalisés au préalable. Ces tests engendreront des coûts énormes qui devront être supportés par les industriels.

REACH fait porter à l'industrie la responsabilité d'évaluer et de gérer les risques posés par les produits chimiques et de fournir des informations de sécurité adéquates à leurs utilisateurs. En parallèle, l'Union européenne peut prendre des mesures supplémentaires concernant des substances extrêmement dangereuses, quand une action complémentaire au niveau européen se révèle nécessaire.

En outre, les restrictions réglementaires continuent à se durcir. Aujourd'hui le plan Ecophyto 2018, qui a été lancé en 2009 avec l'objectif de réduire de 50% l'utilisation des produits phytopharmaceutiques, vient d'interdire les pesticides dans les espaces publics et les jardins dès 2019.

Conscients de cet engagement national et international pour l'environnement, nous avons mené notre recherche à l'interface de la chimie verte et de l'agriculture durable.

I.3. l'Agriculture durable : filière essentielle du développement durable

L'intérêt pour la durabilité des systèmes agricoles et alimentaires peut être attribué à des préoccupations environnementales qui ont commencé à apparaître dans les années 1950 et 1960. Cependant, les idées sur la durabilité remontent au moins aux écrits des plus anciens survivants de la Chine, la Grèce et Rome[9-11]. Aujourd'hui, les préoccupations concernant le centre de la durabilité sur la nécessité de développer les technologies et les pratiques agricoles sont:

- L'absence d'effets nocifs sur l'environnement parce que l'environnement est un atout important pour l'agriculture.
- L'accessibilité pour les agriculteurs et l'efficacité sur le rendement.
- L'amélioration de la productivité alimentaire accompagnée avec des effets secondaires positifs sur l'environnement.

La durabilité des systèmes agricoles intègre deux concepts, le concept de résilience qui est la capacité des systèmes agricoles à amortir les chocs et les contraintes, et la persistance qui définit la capacité des systèmes à survivre sur de longues périodes, et aborde de nombreux résultats plus économiques, sociaux et environnementaux.

En France, le cadre du Grenelle l'industrie chimique française (UIC) s'est engagée à passer d'une utilisation de 7% de matières premières d'origines végétales à 15% d'ici 2017 et à 20% en 2020 [12]. Notre projet de recherche s'inscrit dans les efforts réalisés pour assurer cet engagement.

Agriculture durable pourquoi, dans quel but, et comment ?

Au cours des dernières décennies, il y a eu une croissance remarquable dans la production agricole, avec une augmentation de la production alimentaire à travers le monde depuis le début des années 1960. Depuis, la production globale alimentaire mondiale a augmenté de 145%. En Afrique, elle a augmenté de 140%, en Amérique latine par près de 200% et en Asie de 280%. Elle a doublé aux Etats-Unis depuis 40 ans et a augmenté de 68% en Europe de l'Ouest (FAO 2005). Sur la même période, la population mondiale a augmenté de trois

milliards à plus de six milliards, imposant une incidence croissante de l'empreinte humaine sur la terre [13, 14].

De plus, les systèmes agricoles sont maintenant reconnus comme une source importante de dommages à l'environnement[15-17]. Depuis le début des années 1960, la superficie agricole totale a eu une augmentation de 11%, aussi de 4,5 à 5 milliards d'hectares et les terres arables à augmenter de 1,27 à 1,4 milliards d'hectares.

Pendant cette période, l'intensité de la production sur les terres agricoles a également augmenté [18]. La superficie irriguée et le nombre de machines agricoles ont doublé et la consommation de tous les engrais a augmenté 4 fois. L'utilisation de pesticides dans l'agriculture a également augmenté de façon spectaculaire et s'élève maintenant à 2,56 milliards de kg/an. Au début du XXIe siècle, la valeur annuelle du marché mondial était de 25 milliards de dollars, dont 3 milliards de dollars chiffre d'affaires dans les pays sous-développés [11]. Les herbicides représentent 49%, les insecticides sont à 25%, et 22% des fongicides, et les autres produits agrochimiques constituent environ 3%.

Ces intrants ou facteurs de production ont eu un impact direct sur la production alimentaire mondiale. Il existe des liens clairs et significatifs entre la consommation d'engrais, nombre de machines agricoles, la superficie irriguée, la superficie des terres agricoles et des terres arables avec la production totale de produits alimentaires au niveau mondial.

Cependant, l'utilisation inefficace de certains de ces intrants a entraîné des dommages environnementaux considérables. L'augmentation de la surface agricole contribue d'une manière substantielle à la perte des habitats, de la biodiversité associée et des leurs précieux rôles environnementaux[19, 20].

De plus, environ 30-80% de l'azote appliqués sur les terres agricoles contaminent l'écosystème et ont une incidence sur l'augmentation de certaines maladies [20-24]. L'eau d'irrigation est souvent utilisée d'une manière inefficace et la dépendance envers les machines agricoles a augmenté la consommation de carburants fossiles pour la production alimentaire.

Jusqu'à aujourd'hui, l'efficacité de facteurs de production sur le bilan global de la productivité agricole est toujours valable. En revanche, un argument disait que pour répondre à la crise alimentaire mondiale persistante, il faut augmenter l'utilisation de ces intrants [25-29].

Il serait simpliste de penser que toutes ces relations resteront linéaires dans l'avenir et que les rendements se poursuivront aux taux précédents[15, 30, 31]. Cela suppose un approvisionnement continu de ces facteurs et intrants, et que les coûts environnementaux de leur utilisation sera faible. Par contre, il existe des preuves qui montrent que cette approche actuelle de la croissance agricole a atteint des limites environnementales critiques, et que les coûts environnementaux en termes de perte ou manque de ressource seront très lourds pour les prochaines générations[13, 30, 32]. Ces coûts sont souvent appelés externalités, car ils ne figurent pas dans les systèmes de comptabilité officiels. Pourtant, de nombreux systèmes agricoles souffrent maintenant parce que les éléments naturels actifs pour leur croissance sont diminués.

Que signifie une Agriculture durable ?

Plusieurs définitions de l'agriculture durable ont été décrites. La définition la plus communément retenue est : tous les systèmes agricoles sont considérés durables tant qu'ils visent un meilleur usage des ressources naturelles et des conditions environnementales [11, 19].

Le NRC (National Research Center) et l'USDA (United States Department of Agriculture) ont adopté dans leurs recommandations les quatre facteurs clés de l'agriculture durable suivants:

(i) Intégrer dans les processus de production alimentaire, tous les processus biologiques et écologiques tels que le recyclage des éléments nutritifs, la fixation d'azote, la régénération des sols, l'allélopathie, la compétition, la prédation et le parasitisme.

(ii) Réduire au minimum l'utilisation des intrants non renouvelables qui provoquent répercussions néfastes à l'environnement ou à la santé des agriculteurs et des consommateurs,

(iii) Valoriser les compétences et connaissances des agriculteurs, ainsi améliorant leur autonomie.

(iv) Valoriser les capacités collectives de personnes et les encourager à travailler ensemble pour résoudre les problèmes communs, tel que le problème de parasites, de l'irrigation, la forêt et la gestion du crédit.

II. Quelles molécules pour le franchissement des barrières biologiques

II.1. Introduction

La pénétration des nutriments ou d'autres ingrédients chimiques à travers des barrières végétales est l'un des principaux défis de l'agriculture. Les barrières végétales sont plus ou moins hydrophobes en fonction de l'espèce végétale, d'organes et les conditions de culture, ce qui limite l'absorption des solutions nutritives (dans l'eau pure) par la plante. Par conséquent, les éléments nutritifs ou ingrédients actifs sont formulés avec des outils chimiques appelés «adjuvants» pour optimiser leur absorption par la plante conduisant à améliorer la fertilisation, la capacité biologique ou la protection des cultures. Nos travaux de recherche se font à l'interface de la biologie des barrières des plantes et de la chimie des adjuvants, donc nous avons fait le choix de présenter la littérature de ces deux thèmes dans le but de faire le bilan des connaissances existantes, pour s'inspirer de ces travaux d'une part et pour se différencier des produits de références dans la construction de nos réponses scientifiques.

II.2. Les barrières biologiques

II.2.1. Cuticule de la plante

Les surfaces biologiques offrent une grande diversité de structures avec différentes capacités [31], cela résulte des résultats d'évolution du règne végétal sur plusieurs millions d'années par un processus de longue durée de la mutation et de la sélection. L'adaptation à des environnements différents a conduit à une grande variété structurelle et au développement des interfaces multifonctionnels [32], dans le but de protéger, isoler et contrôler les échanges des matières solides, liquides et gazeuses entre les organes de plant et ses environnements.

La structure et la composition de la cuticule varient largement parmi les plantes, les organes et les phases de croissance. Mais la cuticule est essentiellement composée d'une matrice de cutine avec des cires intégrées intracuticulaires et épicuticulaires.

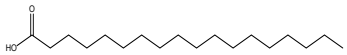
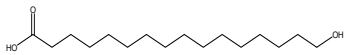
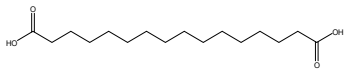
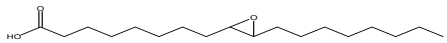
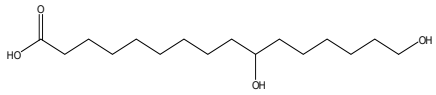
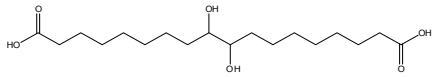
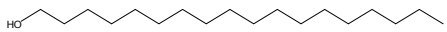
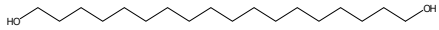
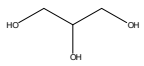
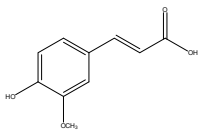
Ces barrières biologiques sont majoritairement composées de la cutine, subérine et des cires associées. Les paragraphes suivants décrivent la composition chimique de chacun de ces composés.

II.2.1.1. Composition chimique de la cutine et de la subérine

La cutine est un réseau de polyesters lipidiques, les unités répétitives dans ce réseau sont des chaines d'acides gras en C16 et en C18 oxygénés [34, 35]. La ramification de la matrice est faite par des liaisons esters. La composition de la cutine a été déterminée par dépolymérisation : par une hydrolyse alcaline de liaisons esters, transesterification, ou autre méthodes chimiques [35]. Les monomères et leur dérivés obtenus sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à de la spectrométrie de masse (SM) [16, 36]. Les monomères majeurs de la famille C16 sont : l'acide 16-dihydroxyhexadecanoique et l'acide 16-hydroxyhexadecanoique. Pour certaines membranes cuticulaires, l'acide 16-hydroxy-10-oxo-hexadecanoïque et l'acide 9 ou 10-hydroxy-16-oxo-hexadecanoïque sont aussi des monomères. Les monomères majeurs de la famille C18 sont l'acide 9,10-epoxy, 18-hydroxy-octadecanoique et l'acide 9, 10, 18-trihydroxy-octadecanoique et leurs homologues mono-insaturés.

La subérine est un bio-polyesters ramifié qui contient des composés aliphatiques et aromatiques. La subérine est présente dans pratiquement tout le règne végétal, cependant, la proportion est très variable selon les espèces. Elle se trouve principalement dans les parois cellulaires des tissus (normaux et/ou blessés) externes des parties aériennes et/ou souterraines des plantes, où elle joue un rôle fondamental en tant que barrière de protection entre l'organisme et son environnement [37, 38]. De même que la cutine, les données de composition chimique ont été générées par une dépolymérisation, suivie par une analyse structurelle des produits de dépolymérisation. La subérine aliphatique est un bio-polyester principalement composé des dérivés d'acides gras oxygénés. Suite à une transestérification, les monomères principaux qui ont été identifié sont, le ω-hydroxyacides (ω-OH-acides), le α-ω- acides dicarboxylique (α-ω-diacides) dont la longueur de chaîne est de C16 à C30 et le glycérol. Selon l'espèce étudiée, la subérine peut être composée également, de l'acide férulique, d'esters linéaires, les esters de glycérol et les esters féruloyl (tableau 1;[33, 39-41]. On retrouve également des alcools et des acides gras non substitués en quantités mineures.

Les différents monomères qui composent la cutine et la subérine ainsi que leur abondance (%) dans la barrière biologique sont illustrés dans le tableau 1.

Type de monomère	abondance (%) et monomères communs	
Exemple	**Cutine**	**Subérine**
Acide gras saturé 	**1-25%** C16 :0 C18 :0 C18 :1, C18 :2	**1-10%** C18 :0 à C24 :0
ω – hydroxy acide gras 	**1-32%** C16 :0 C18 :1, C18 :2	**11-43%** C18 :1, C16 :0 à C26 :0
α ω - acide di carboxylique 	**<5%.** **>50% pour Arabidopsis** C16 :0, C18 :0 C18 :1, C18 :2	**24%-45%** C18 :1, C18 :2 C16 :0 à C26 :0
Epoxy acide gras 	**0-34%** C18 :0 (9,10-epoxy) C18 :1 (9,10-epoxy)	**0-30%** C18:1 (9, 10 epoxy-18 - hydroxy) C18 :0 (9,10-epoxy-1-18-diacid)
Polyhydroxy acide gras 	**16-92%** C16 :0 (10,16-dihydroxy) C18 :0 (9, 10, 18-trihydroxy)	**0-2%** C18 :0 (9,10-18 trihydroxy)
Polyhydroxy α ω - acide di carboxylique 	**Traces**	**0-8%** C18 :0 (9,10 dihydroxy)
Alcool gras Alcane -1-ols et alcène-1-ols 	**0-8%** C16 :0 C18 :1	**1-6%** C18 :0 à C22 :0
α ω – alcanediols et α ω - alcènediols 	**0-5%** C18 :1	**0-3%** C22 :0
Glycérol 	**1-14%**	**14-26%**
Phénoliques 	**0-1%** Férulate	**0-10%** Férulate,

Tab.1 : Structure chimique des différents monomères et leur abondance générale (%) dans la barrière biologique[38].

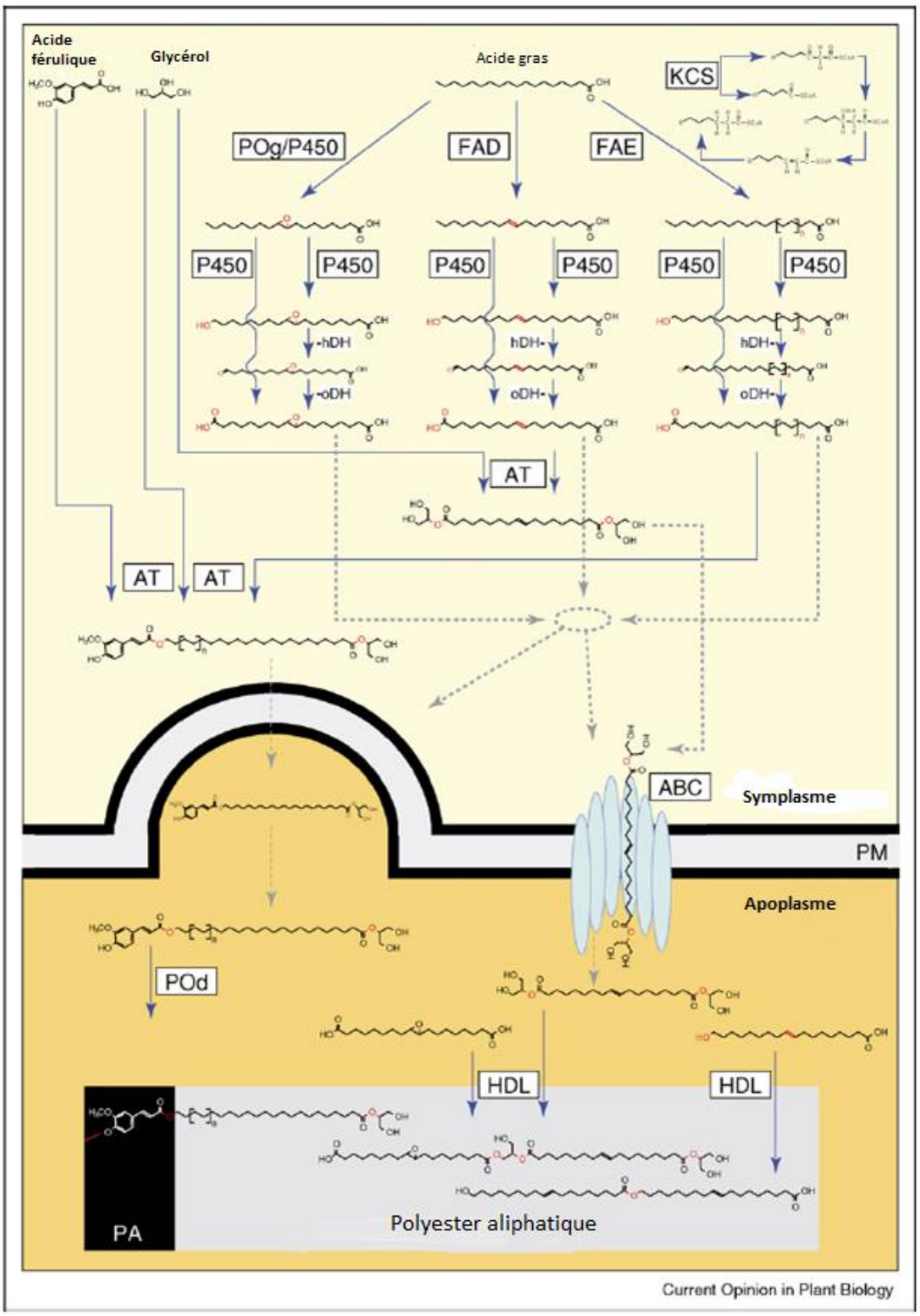


Fig.1 : Modèle simplifié de la biosynthèse des composantes de la cuticule à partir de trois building blocks : l'acide ferulique, le glycérol et les acides gras[33].

D’après le modèle de la biosynthèse des composants de la cuticule proposé ci-dessus (figure 1), deux points essentiels sont à retenir :

- Les acides gras ayant des longues chaines alkyles ont été trouvés parmi les composants principaux de la cuticule (Fig.1). D’autre part, ils sont déjà utilisés en tant qu’adjuvant dans les formulations des produits agrochimiques, soit sous forme d’acide libre ou bien sous forme d’ester méthylique[42].

- Le glycérol a été identifié dans les différents composants de la cuticule. Grâce à ses groupements hydroxyles, le glycérol joue un rôle crucial dans la biosynthèse de la cuticule chez le végétale, il s’associe avec les acides gras pour donner les polyesters (Fig.1). En outre, le glycérol a montré une activité humectante importante dans le monde des adjuvants agrochimiques [43].

La connaissance de la composition de la barrière biologique représente un point très important dans la conception de produits agrochimiques qui visent à pénétrer cette barrière biologique. Dans le paragraphe suivant (II.2.1.2) nous décrivons une fonctionnalité de la barrière biologique (la mouillabilité des surfaces) qui représente un facteur clé dans la démarche de recherche de produits innovants.

II.2.1.2. La mouillabilité des surfaces

Le mouillage est le processus fondamental d'interaction entre le liquide, à l’interface solide-gaz. Il décrit comment un liquide entre en contact avec une surface solide. Le concept de mouillage de surface est résumé ici.

La mesure de l’angle de contact est la méthode principale pour la caractérisation de la mouillabilité des surfaces. Le comportement de mouillage des surfaces solides peuvent être divisé en quatre catégories, définies par leur angle de goutte statique comme le montre la figure 2. Les surfaces sont appelées superhydrophiles lorsque l’angle est inférieur à 10°.

Les surfaces ayant des angles plus de 10° et moins de 90° sont appelés hydrophile. Les surfaces hydrophobes ont un angle élevé, ce qui signifie que le liquide appliqué forme sur la surface des gouttelettes demi-sphériques ou bien sphériques. L'angle de goutte des surfaces hydrophobes est supérieur à 90° et inférieur à 150°. Le surfaces superhydrophobes ont un angle de goutte statique plus de 150° [44-47].

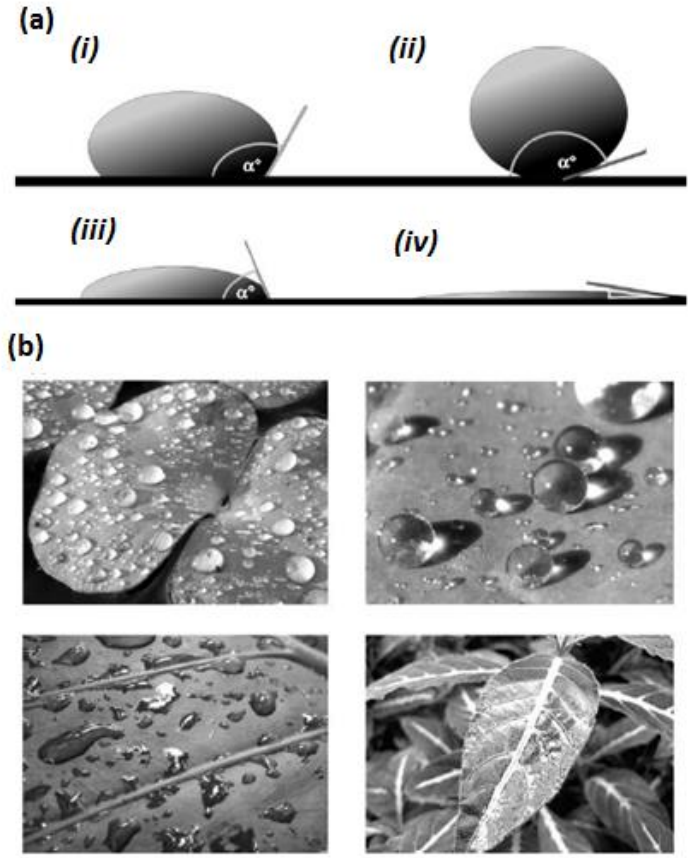


Figure 2 : Quatre classes de mouillabilité de la surface. (a (i) - (iv)) Angle de contact (AC) statique (b (i) - (iv)) des feuilles modèles sont présentées. (i) exemple pour les feuilles hydrophobes, Regnellidium diphyllum (Marsileaceae) est affiché. (ii) une surface d'une feuille superhydrophobe est représentée par les feuilles de Brassica oleracea. (iii) La feuille hydrophile est Alocasia odora et (iv) le superhydrophile une est Ruellia devosiana. (a) (i) CA 90-150°, (ii) AC >150°, (iii) AC >10°< 90°, (iv) AC < 10°.[48]

II.3. Les adjuvants agrochimiques

II.3.1. Définition

Les adjuvants ne sont pas des produits phytopharmaceutiques, ils n'ont pas d'action protectrice contre les bio-agresseurs comme les produits phytopharmaceutiques mais ils sont ajoutés aux traitements phytosanitaires afin de renforcer leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques tout en améliorant leurs performances. La mise en marché des adjuvants est réglementés ; ils bénéficient d'une AMM (autorisation de mise sur le marché) et doivent obtenir une homologation délivrée par le ministère en charge de l'Agriculture.

II.3.2. Types des adjuvants

L'emploi d'un adjuvant vise l'amélioration des propriétés de la bouillie à laquelle on l'associe. Ceci passe avant tout par une bonne connaissance de l'adjuvant et de ses mécanismes d'action, afin de raisonner au mieux sa mise en œuvre. Les adjuvants sont historiquement classés en quatre catégories, selon leur nature chimique :

1 - les tensio-actifs (*ioniques/non-ioniques*),
2 - les huiles (minérales ou végétales)
3 - les sulfates (ou sels ; le plus souvent solution aqueuse de sulfate d'ammonium).
4 - les utilitaires (acidifiants, anti-moussants, dispersants, etc…)

Cette classification est aujourd'hui complétée par une approche techniquement plus précise qui consiste à les caractériser selon leur(s) fonctionnalité(s) classée(s) sous deux catégories générales : les modificateurs de pulvérisation et les activateurs [49]. *i)* Les modificateurs de pulvérisation sont les adjuvants qui modifient les caractéristiques de mouillage, de la diffusion ou de l'adhérence de la solution de pulvérisation. Ceci est principalement réalisé par une modification de la tension de surface de la solution de pulvérisation. *ii)* Les adjuvants activateurs, principalement, influencent la diffusion des produits agrochimiques par une interaction directe avec la cuticule des plantes(Fig.3).

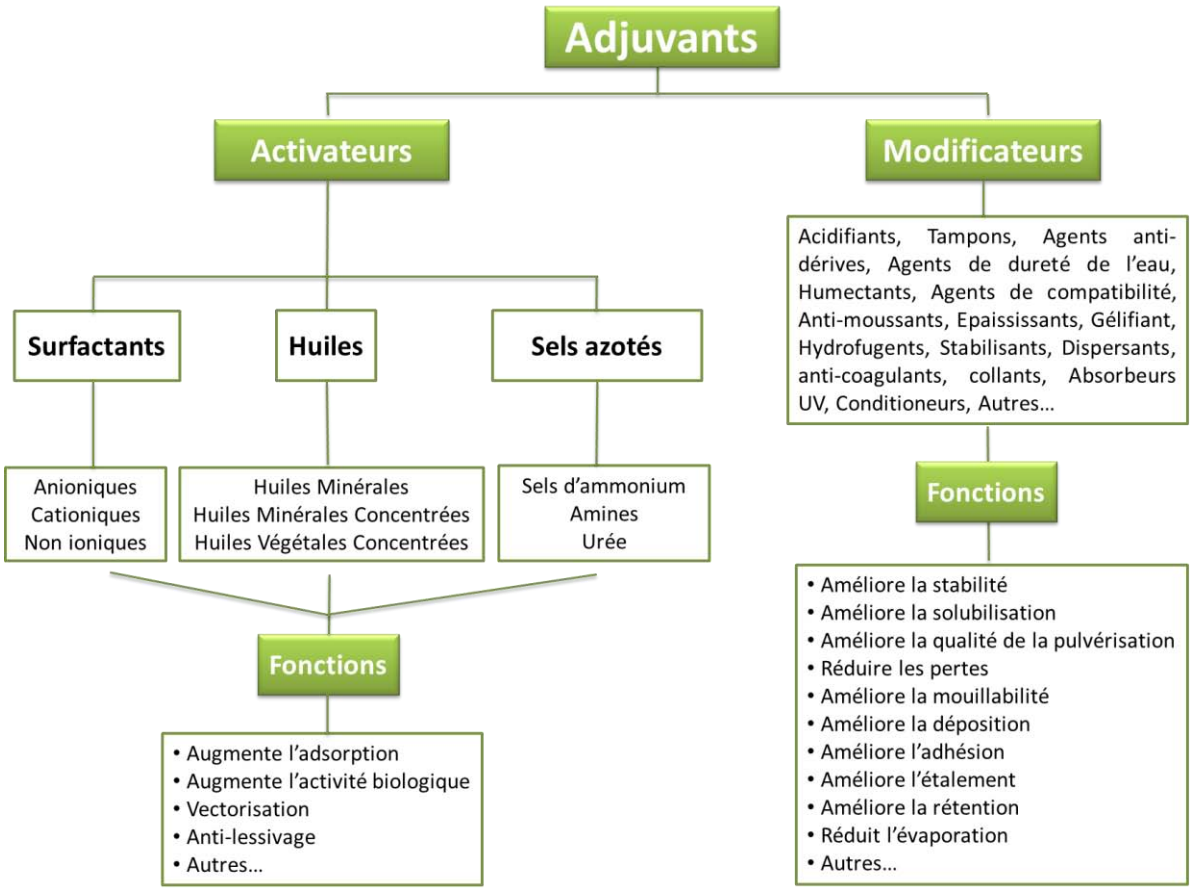


Fig. 3 : Classification des adjuvants agrochimiques selon leurs fonctionalités.

II.3.3. Interaction adjuvant/produit phytopharmaceutique

Comme l'illustre la figure 4, la mise en œuvre d'une bouillie de traitement phytopharmaceutique est soumise à une série de points critiques pouvant devenir des facteurs limitant de l'efficacité.

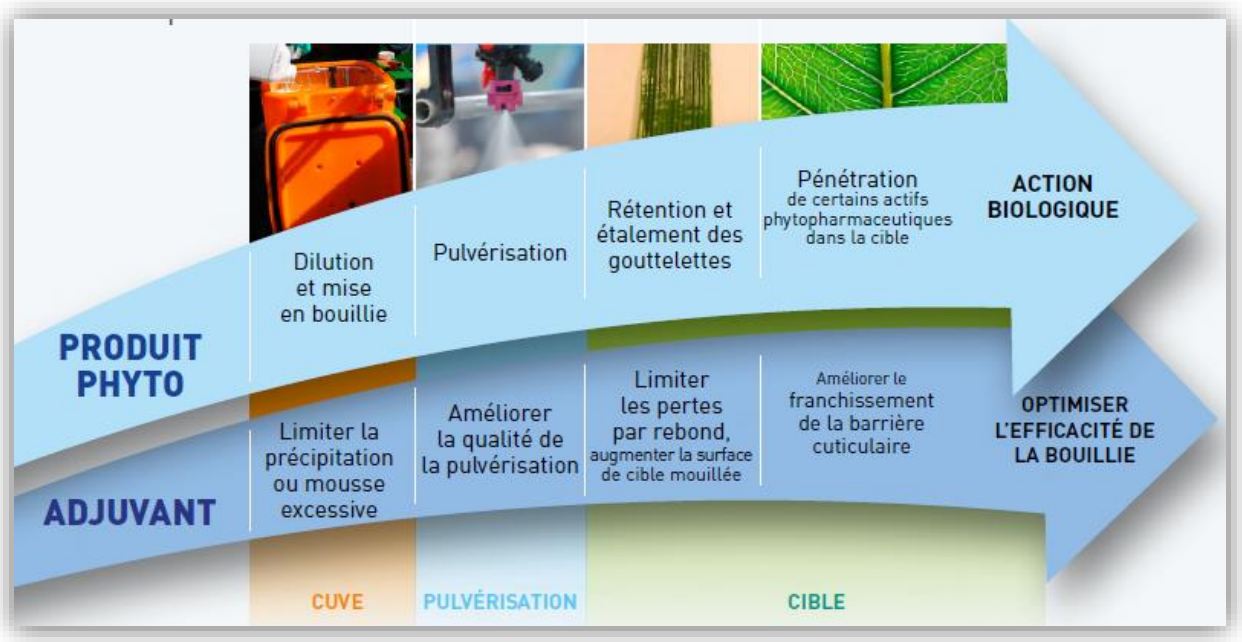


Fig. 4 : Rôles possibles des adjuvants lors des grandes étapes d'une intervention de protection des cultures par pulvérisation d'une bouillie (Source : Association Française des Adjuvants (AFA), édition novembre 2014).

Fonctionnalités des adjuvants :

Les adjuvants présentent des propriétés, communément appelées «fonctionnalités», qui peuvent permettre de réduire l'impact des facteurs limitants. Les fonctionnalités d'un adjuvant sont établies dans le cadre de l'évaluation obligatoire qui précède toute mise sur le marché. Sept critères officiels devraient être approuvés par l'adjuvant au niveau réglementaire. Ces 7 critères sont classés selon les trois grandes étapes de pulvérisation (Fig.4) ; dans la cuve, lors de la pulvérisation, au contact de la plante (cible).

- **Dans la cuve**

1. *Amélioration de la qualité de la bouillie*

Certains adjuvants permettent de limiter les phénomènes indésirables qui peuvent intervenir au stade de la réalisation de la bouillie et de maintenir les propriétés physico-chimiques dans des plages optimales. Ces adjuvants permettent de neutraliser les eaux dures, de tamponner le pH et/ou stabiliser la bouillie (présence de tensio-actifs), d'assurer la compatibilité entres les ingrédients de la bouillie, et de garantir sa bonne solubilité dans l'eau. Le Li-700® est un exemple d'un produit commercial à base d'organosilicone qui assure la stabilisation de la bouillie dans la cuve.

- **Lors de la pulvérisation**

2. *Amélioration de la qualité de la pulvérisation*

La phase de pulvérisation est déterminante dans une stratégie de protection des cultures. Qualité et choix judicieux du matériel, réglages adaptés, conditionnent la mise en œuvre de la bouillie. Certains adjuvants peuvent également intervenir en apportant dans la bouillie des composés qui permettent :

- l'amélioration de la structure des jets de pulvérisation,

- la réduction de la proportion de gouttelettes de très fins diamètres

- l'homogénéisation du calibre des gouttelettes

- la réduction de l'importance des embruns de pulvérisation (dérive)

- L'atteinte de l'objectif par une plus grande proportion de gouttelettes.

Les gouttelettes fines inférieures à 100µm se dispersent dans l'atmosphère. L'adjuvant antidérive homogénéise la taille de ces gouttelettes en limitant la formation des plus petites gouttes. Selon une étude menée par la société AD2, les pertes dues à la dérive des gouttelettes sont estimées à 30%. Les additifs de type polymères améliorent le dépôt des gouttes par pulvérisation et de la rétention sur la surface de la plante. Une petite quantité de polymère (<1%) ajouté à la phase aqueuse peut inhiber la reprise de dépôt en augmentant la viscosité à

l'allongement [50]. Le silwet-77® (polymère organo-silicone) est un produit commercialisé par la société Agridyne qui empêche la formation des petites gouttes et assure l'antidérive (fig.5).

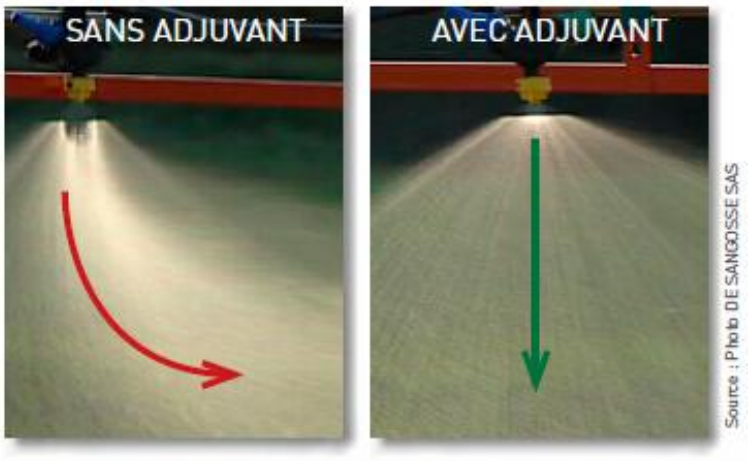


Fig. 5 : Réduction des embruns de pulvérisation qui n'atteignent pas la cible et dérivent (Source : Photo DE SANGOSSE SAS).

Outre que l'adjuvant, la qualité de la pulvérisation dépends de la taille de buse (définie par le débit de la buse en l/min) et de la pression.

La qualité de pulvérisation est définie par le Volume Diamètre Médian (VMD) qui correspond à la taille des gouttelettes médiane (la moitié des gouttelettes ont des tailles supérieures ou Inférieures). La classification internationale BCPC définit la qualité de la pulvérisation au moyen des cinq catégories suivantes dont chacune couvrant une gamme de VMD: très fine (VMD <150 µm), fine (VMD entre150-250 µm), moyenne (VMD entre 250-350 µm), grossière (VMD entre 350-450 µm) et très grossière (VMD entre 450-550 µm). Une étude réalisée par Miller et al. [51] montre bien que l'utilisation du même adjuvant de type surfactant (ester méthylique d'huile végétale) avec deux buses de même type (FF110 ; avec 110 est l'angle en degré de pulvérisation à la sortie de la buse) à débit différent (0,8 et 1,6 l/min.) et à pression constante (3 bars) (FF110/0,8/3 et FF110/01,6/3) donnent deux valeurs de VMD de 230µm et 270µm respectivement. Ainsi, la population des gouttelettes qui ont une taille < 150µm est significativement réduite à 5 et 2,5% pour les deux types de buses utilisées respectivement.

- **Au contact de la plante**

3. *Amélioration de la rétention des gouttelettes*

Les feuilles de certaines plantes comme le colza (cuticule très cireuse, hydrophobe, lisse) ont des propriétés gênant la rétention des gouttelettes. Les adjuvants possédant la fonctionnalité d'amélioration de la rétention introduisent dans la bouillie des composés qui limitent le phénomène d'explosion ou de rétractation/rebond à l'impact de la goutte. Le maintien d'un plus grand nombre de gouttelettes de bouillie sur la cible améliore le résultat biologique final.

4. *Amélioration de l'étalement*

Dans beaucoup de cas, l'efficacité du traitement passe par une bonne couverture de la cible, la pulvérisation en gouttelette devant former un film de protection aussi uniforme que possible (figure 6). Pour l'illustrer, on peut citer le cas de certains insectes ravageurs qui peuvent être protégés au sein d'une feuille recroquevillée. On peut également citer le cas de mauvaises herbes avec une pilosité foliaire qui perturbe l'étalement des gouttelettes sur la cuticule. L'adjuvant peut accroitre la capacité des gouttelettes de bouillie à « s'aplatir » progressivement après l'impact. On obtient ainsi une augmentation de la surface de contact.



Fig. 6 : Amélioration de l'étalement de la bouillie par ajout d'un adjuvant qui réduit la tension de surface de la bouillie pulvérisée Source : Association Française des Adjuvants (AFA), édition novembre 2014.

Une des propriétés les plus connues de tensioactifs est leur capacité à réduire la tension superficielle de la solution de pulvérisation. La réduction de la tension superficielle de la solution de pulvérisation signifie que des gouttelettes de pulvérisation se propagent au-delà de leur zone de contact initial. L'augmentation de la zone de couverture augmente l'absorption de la matière active. Les surfactants, les alcools, et les éthoxylats sont fréquemment utilisés pour

améliorer l'étalement par mouillage. Le mouillage est le processus fondamental d'interaction entre le liquide, à l'interface de solide-gaz. Il décrit comment un liquide entre en contact avec une surface solide. La mesure de l'angle de contact est la méthode principale pour la caractérisation de la mouillabilité des surfaces (fig.7).

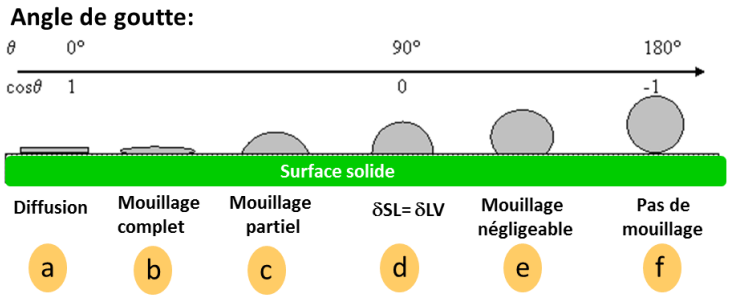


Fig.7 : Echelle d'angle de goutte pour la caractérisation de la mouillabilité des surfaces.

5. *Amélioration de la pénétration*

Dans le cas de traitements phytopharmaceutiques avec des molécules systémiques ou pénétrantes, la cuticule forme une barrière au passage de ces actifs. Son franchissement conditionne l'efficacité. Il peut être amélioré par l'addition d'un adjuvant au pouvoir pénétrant. Ainsi une plus grande quantité d'actif accède au site d'action, au bénéfice de l'efficacité finale. Les concentrés d'huile de cultures (Concentrated Oil Crop ; COC) et les huiles végétales (Methylated Seed Oil ; MSO) entrent dans la catégorie des pénétrants. Ce type de tensioactifs peut améliorer la pénétration cuticulaire par ramollissement, plastifiant, ou en dissolvant les cires cuticulaires et permettant le mouvement de l'herbicide dans les régions hydrophiles dessous. Des adjuvants de ressuage sont souvent un mélange complexe d'agent tensio-actif et de l'huile (pétrole paraffinée ou végétale modifiée).

6. *Propriétés de rétention d'eau*

La dessiccation est la suppression de l'eau à partir de tissus végétaux (déshydratation). Une fois sur la plante, les gouttelettes de bouillie vont avoir tendance à sécher par évaporation de l'eau qui les constitue en grande partie. Les actifs cristallisés perdent dans de nombreux cas leur efficacité phytopharmaceutique. En retardant ce phénomène, certains adjuvants vont piégeage l'eau dans la plante tout en améliorant l'efficacité finale du traitement.

7. *Réduction du lessivage*

Pour illustrer cette notion, on peut faire référence aux fongicides qui ont une action de contact et qui doivent demeurer à la surface de la plante pour être efficaces. Ils sont cependant progressivement lessivés, par la pluie, ou par l'irrigation. Les adjuvants possédant la fonctionnalité de réduction du lessivage aident à maintenir plus longtemps les substances actives phytopharmaceutiques de contact à la surface des feuilles.

Dans le domaine d'adjuvants, le choix doit se faire en fonction de l'usage visé, des matières primaires et des propriétés recherchées, tout en prenant en compte les contraintes d'impact environnementale et règlementaire.

Les adjuvants apportent une réponse au cas par cas à des situations limitantes pouvant affecter l'efficacité des bouillies. Nous pouvons donc les décrire comme des outils d'optimisation. Trois grands types de bénéfices motivent leur mise en œuvre.

III.3.4. Bénéfices des adjuvants

1. Bénéfice technique

Certains traitements phytopharmaceutiques, même pulvérisés à pleine dose, voient leur efficacité réduite par un facteur limitant constant, tel que la capacité d'adhésion au végétal ou encore la capacité de pénétration à travers la cuticule.

Il existe des situations de ce type où l'emploi d'un adjuvant débloque le verrou technique et offre un gain d'efficacité très important.

En général, les adjuvants sont utilisés dans l'application foliaire pour améliorer trois principaux événements agrochimiques successifs:

a) la qualité de la formulation dans la cuve

b) la qualité de pulvérisation

c) L'avenir du produit quand il a atteint la cible.

En outre, l'action d'adjuvants conduit à limiter les pertes d'ingrédients actifs et de leurs effets nocifs sur l'utilisateur, le consommateur et l'environnement. Les pertes d'ingrédients actifs sont estimées entre 5% et 33% selon les événements agrochimiques en application foliaire. En effet, les actions correctives potentielles de pertes par adjuvants peuvent atteindre 100% dans la formulation mélange en réservoir, 50% à la buse de sortie et 50-80% à la surface de la feuille. En outre, il est un fait bien documenté que la bonne utilisation de l'adjuvant correcte avec certains pesticides peut réduire les impacts négatifs potentiels de l'ingrédient actif sur le sol, l'eau, et l'environnement.

2. Bénéfice technico-économique

Tout produit phytopharmaceutique doit être mis en œuvre comme cela est indiqué par la société qui en assure la mise en marché. Au sein de ces plages de recommandation, il existe des conditions optimales synonymes d'un maximum d'efficacité. Basé sur une étude statistique récente sur le marché des adjuvants menée par la société AD2, 75% des adjuvants sont utilisés avec des herbicides, 12% sont utilisés avec des fongicides et 13% sont utilisés avec d'autres produits agrochimiques (engrais, insecticides, pesticides). Selon le Dr Jerry Green (DuPont - chef de programme pour les adjuvants) "Les adjuvants ont aidé à décaler le marché des herbicides à partir d'applications de sol préventives à des taux élevés à des applications curatives appliquées directement sur les mauvaises herbes à des bas taux ". Les post-traitements appliqués sont en hausse, ainsi que sur 54% de maïs, 79% du soja et 90% du blé reçoivent une application de post herbicide. Certaines recherches indiquent que jusqu'à 70% de l'efficacité d'un pesticide dépend d'une application par pulvérisation appropriée [52]. Cependant, le maillon le plus faible dans le processus de développement des pesticides est l'application de pulvérisation réelle. Par conséquent, en utilisant des adjuvants à minimiser ou à éliminer de nombreux problèmes d'application par pulvérisation aideront à stimuler l'efficacité du pesticide.

Réaliser les traitements au plus près des conditions optimales est donc un enjeu très important pour les agriculteurs. C'est également une difficulté car en pratique les exploitations grandissent et il est matériellement difficile de traiter l'ensemble des surfaces au meilleur moment. Dans ce contexte, l'introduction d'un adjuvant adéquat dans la bouillie sécurise l'efficacité des traitements, en atténuant l'impact des écarts aux conditions optimales.

Une autre illustration de cette catégorie de motivations est le cas où la stratégie de traitement avec adjuvant permet à l'agriculteur d'obtenir une protection d'efficacité supérieure ou égale, pour un coût économique moindre (tab.2).

Investissement			Absorption foliaire (%)	Valeur retournée
Herbicide	Surfactant	Fertilisant		
20 €	Non ajouté	Non ajouté	3%	0.6 € (%)
20 €	3€	Non ajouté	50%	10 € (%)
20 €	3€	1 €	85%	17 € (%)

Tab.2 : Bénéfices technico-économiques apportés par l'utilisation des adjuvants dans une formulation de type herbicide.

3. Bénéfice technico-environnemental

Certains adjuvants ont une action favorable sur la pulvérisation (voir partie II.3.3). Associés à une bouillie et à un dispositif d'application, ils peuvent permettre de maintenir une qualité de pulvérisation correcte (bénéfice technique), tout en contribuant à limiter le phénomène de dérive (risque environnemental). Ils participent ainsi à l'amélioration du rapport bénéfice / risque.

Dans le même esprit, on peut citer les adjuvants qui offrent une meilleure rétention sur le végétal cible et diminuent ainsi la fraction de bouillie perdue sur le sol.

Enfin, une autre illustration de cette catégorie de motivations est le cas où la stratégie de traitement avec adjuvant permet à l'agriculteur d'obtenir une protection d'efficacité supérieure ou égale pour une utilisation de substances actives phytopharmaceutiques moindre.

II.5. Adjuvantation en agrochimie : Exemples

Rappelons que les adjuvants améliorent l'efficacité de produits agrochimiques et peuvent aider à réduire l'impact environnemental et assurer la satisfaction des utilisateurs et des consommateurs. Nous avons décrit dans le tableau suivant (tab.3) les fonctionnalités de chaque famille chimique. Cette compréhension de lien entre la chimie et les modes d'action est indispensable.

Chimie	**Mode d'action**
Surfactants (ionique et non ionique)	Meilleure rétention foliaire, augmentation de la couverture, augmentation de la pénétration foliaire
Surfactant organo-silicone	Amélioration de la couverture foliaire, inondation stomatique
Huiles (minérale, végétales, esters gras)	Amélioration de la couverture, la pénétration foliaire et augmentation de la disponibilité
Dérivées de terpènes	Augmentation de la résistance foliaire à la pluie, réduction la volatilité
Polymères (polyacrylamide, les dérivés de xanthane et latex synthétique)	Réduction de la perte foliaire, augmentation de la résistance foliaire à la pluie
Sels inorganiques (ex. sulfate d'ammonium)	Augmentation de la pénétration foliaire des intrants ayant faible acidité, correction de la dureté d'eau

Tableau 3 : Exemple des familles chimiques des adjuvants et leurs modes d'action.

La structure chimique des adjuvants est donc un paramètre très important pour comprendre les comportements agrochimiques des formulations liquides ou poudres, en particulier, celles des pesticides. En outre, la connaissance et le contrôle de la structure chimique de l'adjuvant est une caractéristique importante pour le mode d'application. Certains adjuvants ont une structure ionique ou non ionique avec un caractère polaire. Ce caractère polaire contribue à la formation des liaisons hydrogène avec l'eau conduisant à la modification de l'aspect et la forme physique de la formulation dans le réservoir de pulvérisation. Ce caractère est typiquement de celui des tensioactifs qui sont le type des adjuvants le plus largement utilisé dans les applications de

produits agrochimiques, et généralement, les additifs les plus efficaces dans l'amélioration de l'efficacité des pesticides [53].

Si le poids moléculaire de l'adjuvant contrôle la libération de l'ingrédient actif, cela reste un domaine de recherche très actif. L'addition d'un adjuvant de type polymère à une formulation peut influencer l'ingrédient actif. Combinés avec un herbicide, les polymères porteurs d'un hydrogène actif dans leur structure chimique peuvent fournir une libération contrôlée de la matière active et réduire la phytotoxicité et l'antagonisme [54]. De même, la combinaison avec des polymères anioniques et cationiques peut réduire l'antagonisme entre les ingrédients incompatibles entre eux tout en entraînant une augmentation de l'efficacité phytosanitaire[55]. Egalement, la formation des complexes spécifiques entre le polymère et le pesticide peut fournir une libération contrôlée sans former une coquille d'encapsulation autour la matière active [56].

Certains adjuvants de type polymères forment une coque autour de la matière active (herbicide) afin de contrôler sa libération [57]. Ces coques (Shell) qui sont stables à pH acide ou basique peuvent rapidement libérer le contenu des microcapsules dans la plage de pH opposée. Ces technologies sont connues pour l'encapsulation des pesticides liquides, solides, dissouts, cristallins ou sous la forme d'une poudre fine. Les technologies de micro/nano-encapsulation ont largement amélioré l'activité agrochimique des phytosanitaires et ont permis d'isoler les phénomènes complexes de la formulation.

A titre d'exemple, nous présenterons le travail qui a été reporté dans le brevet de Weisman et *al.* [58] intitulé "Un adjuvant pour accélérer la pénétration foliaire des agro-matériaux à travers les cuticules de la plantes". Les fertilisants testés sont des agro-matériaux type macro-éléments (P, N, K) et micro-éléments (Fe, Zn, B, Mg, Mn, Cu, Ca), et les adjuvants comme présentés dans le tableau 4 incluent un mélange de différents composés où chacun a une fonction précise.

Adjuvant (nom commercial)	Famille chimique	Composition (% p/p)	Fonctions	Compagnie
Silwet L 77®	organosilicone	0,1%-1%	Mouillant, anti-dérive	Agridyne
Gomme de Guar	Sucro-esters	0,1%-1%	Rétenteur d'eau, Epaississant	Angus Chemical
Optima®	surfactant	0,1%-1%	Agent tampon Agent d'absorption	Helena Chemical
Induce®	Mélange de surfactants non-ioniques	0,1%-1%	Mouillant, agent de déposition	Helena Chemical
Agridex®	Mélange d'huile minérale et d'émulsifiants non ioniques	0,1%-1%	Pénétrant, plastifiant	Helena Chemical
Tween 20®	Surfactant	0,1%-1%	mouillant	
Huile de jojoba	Esters d'acides gras	0,1%-1%	Co-formulant	Jojoba Company
Genepol 050®		0,1%-1%	Emulsifiant, dispersant, mouillant	Clariant Industrial

Tableau 4 : Exemple d'une composition adjuvante d'une formulation Agrochimique.

Comme le montre cet exemple, la polyfonctionnalité est assurée par l'application des plusieurs familles de composés chimiques. Le développement d'un composé polyfonctionnel est sensé diminuer le nombre de adjuvants à utiliser. Donc, les bénéfices environnementaux et économiques attendus seront importants.

II.6. Problématique des adjuvants

Actuellement, la majorité des adjuvants du marché sont des composés d'origine fossiles ou synthétiques tels que les paraffines, les huiles minérales, les molécules polyéthoxylées, les polysiloxanes, les polymères d'hydrocarbures, les alkyl phénol polyoxyéthylène, le PEG, les esters de polyéthylène glycol, les formaldéhydes, les mercaptans, les polymères acryliques, l'urée, l'EDTA, L'EDDHAS, le DTPA, l'acide citrique et phosphorique, les phosphonates, les esters phosphoriques, les MK (isothiazolinone), les sels de dioctylsulfusuccinates et toutes autres molécules dérivées de ces familles.

Ces familles d'adjuvants commerciaux citées ci-dessus sont à risques chimiques pour l'environnement et la chaine alimentaire. Egalement, la fluctuation du prix de production de ces adjuvants affecte le prix des graines sur le marché et la pauvreté mondiale (Fig. 8).

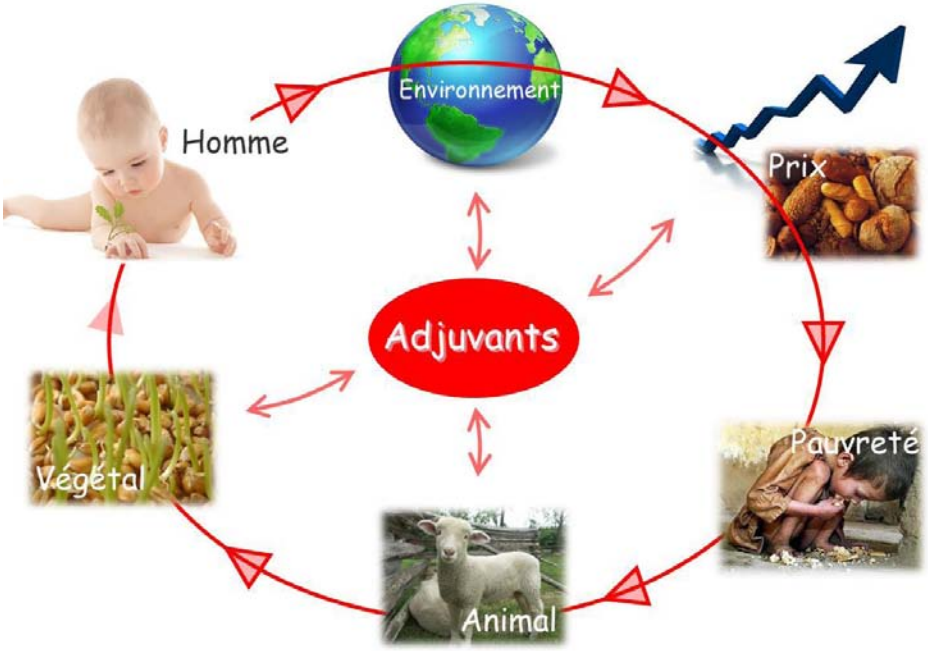


Fig.8 : Problématique des adjuvants classiques sur l'environnement, la chaine alimentaire, le prix des graines et la pauvreté mondiale.

Certains de ces adjuvants ne sont pas dangereux en soi, mais c'est leur procédé chimique de fabrication qui est mis en cause. A titre d'exemple, les composés éthoxylés ne sont pas dangereux mais ils sont fabriqués à partir d'un gaz très réactif, extrêmement toxique, cancérigène et mutagène, l'oxyde d'éthylène. La réaction chimique d'éthoxylation n'est pas

douce, en particulier elle met en jeu un alcool avec de l'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur qui est en général de l'hydroxyde de potassium (KOH), dans un réacteur pressurisé avec de l'azote et chauffé à environ 150°C. Par ce fait ces procédés de fabrication sont exclus de la catégorie de procédés chimie verte.

Après purification, le produit fini, en principe, ne contient pas de trace de substances intermédiaires. Cependant il pourrait être contaminé par du dioxane (1,4-dioxane) qui est une substance irritante, soupçonnée d'être cancérigène (groupe 2B cancérigène possible pour l'homme) et par des dérivées de l'oxyde d'éthylène. En effet, l'éthoxylation consiste à insérer des motifs -(CH2-CH2-O)- dans une chaine carbonée, en général en grand nombre, ce qui rend la molécule plus grande en taille. Ces molécules ont une faible biodégradabilité. Le CANTOR est un adjuvant commercial sous forme d'un concentré émulsifiable, contenant 790 g/L de triglycéride éthoxylé 10 OE (pureté minimale de 99 %). Sa nature chimique constitue un risque nocif pour les organismes aquatiques et peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique (R52/53). Son rejet dans l'environnement (S61) est à éviter [59].

Enfin, toutes ces familles de molécules adjuvantes posent un risque majeur au niveau de l'environnement et ne respectent pas les principes de la chimie durable ni la santé et le bien-être des êtres vivants.

III. Projet de thèse

Le projet de recherche consiste à développer une agriculture durable basée sur l'innovation des adjuvants « verts » qui respectent non seulement les besoins industriels, mais aussi les principes de la chimie verte afin de préserver l'écosystème, la santé des animaux, et le bien-être de l'homme.

D'ailleurs, dans le partie de la barrière biologique (partie II.2), nous avons montré que la structure de base de ces surfaces biologiques dérive de l'association du glycérol et des acides gras comme point de départ de la biosynthèse des composants de la cuticule. Donc, les structures et les principes que la nature utilise pour développer ces surfaces fonctionnelles ont un intérêt particulier dans la bio-inspiration, pour innover dans la recherche d'un adjuvant ayant des propriétés similaires et qui favorisent le franchissement des barrières biologiques.

Posant sur la fameuse expression « qui se ressemble se dissout », nous estimons que les unités majeures de la cuticule et/ou leur fonctionnalité doivent faire partie des adjuvants à développer. Cette compréhension présente le cœur de ce travail de recherche. C'est notre point de départ pour développer des nouvelles biomolécules fonctionnelles glycériliques carbonatées issues d'une chimie durable respectueuse de l'environnement et du bien-être des êtres vivants.

III.1. Glycérol « building block » de la biomasse

L'utilisation de matières premières renouvelables est un des points indispensable dans la chimie verte, pour cela le bureau américain de l'énergie efficiente et les énergies renouvelables (US DOE) a fait une réorganisation en 2002 pour combiner les biocarburants, la bio énergie et les produits biosourcée dans un seul programme de Biomasse. L'objectif principal de ce programme est de promouvoir les bio-raffineries qui produisent des produits chimiques à haute valeur ajoutés, des bio-carburants et de l'énergie.

Donc suite à la demande de DOE, le laboratoire national de l'énergie renouvelable a réalisé une étude sur les meilleurs composés chimiques « building block » à forte valeur ajoutée dérivés de la biomasse. Pour sélectionner les meilleurs candidats ils ont mis une définition unique qui décrit les composés « building block » comme des molécules ayant des groupes polyfonctionnels et qui possèdent le potentiel d'être transformables en de nouvelles familles de molécules performantes.

Selon cette étude le glycérol est classé parmi les 10 meilleurs composés « building block » dérivés de la biomasse. Ainsi le glycérol a été cité par BREW 06 et Bozell 09 [52] parmi les meilleurs synthons originaires de la biomasse.

Dans les projets de chimie du végétal, il existe deux approches complémentaires ; la première consiste à préférer les marchés et les applications existantes, et la deuxième approche est de privilégier le développement d'une nouvelle chimie. Concernant le glycérol, la première approche a été bien exploitée. C'est dans la deuxième approche que se situe notre projet.

III.1.1. Etudes antérieures

Depuis 30 ans, l'équipe de chimie Réactivité chimique des agromolécules– Lipochimie du LCA travaille sur la recherche de solutions innovantes à partir de la chimie du glycérol. Un

de ces projets de recherche a été l'estérification du glycérol avec les acides gras pour l'obtention des mono-glycérides purs en tant que co-formulants d'adjuvants phytosanitaires. Ces résultats ont été présentés lors de conférence de Brighton en 1997, et les systèmes présentés ont été les plus performants de l'époque. Leurs caractéristiques relevaient de la structure organique amphiphile des esters d'acides gras et de glycérol ou monoglycérides purs et de leurs fonctionnalités en tant que co-formulants d'herbicides : 2,4-D, phenmedipham, quizalofop. Il a été retenu notamment les propriétés surfactives à la fois statiques et dynamiques apportées par les monoglycérides purs d'acides gras en C11 :1. L'undécénoate de glycérol en solution à 1g/L est doué d'une tension interfaciale statique (eau/huile de soja) de 26,1 mN/m comparable à celle de Soprophor 860 égale à 26,3 mN/m. les comportements dynamiques aux interfaces eau/huile de soja pour des solutions d'undécénoate de glycérol (55 mN/m à 10 Hz) et de Silwet L 77 (59 mN/m à 10 Hz) sont comparables. De plus, la solution d'undécénoate de glycérol induit des angles de contact inférieur à 10°, valeurs comparables à celles obtenues avec des solutions de tensioactifs commerciaux, sur la surface de la feuille de blé. L'undécénoate de glycérol a la capacité de réduire la tension de surface à l'interface liquide/air ainsi que l'énergie de surface entre la surface solide de la feuille et le liquide. En tant qu'agent mouillant (étalement foliaire) et de rétention d'eau, utilisé dans des formulations agrochimiques, il démontre une excellente capacité à vectoriser et faire diffuser l'herbicide vers la plante[2].

Par la suite, la chimie de carbonatation a été développée, avec notamment la carbonatation du glycérol en carbonate de glycérol, qui est un carbonate cyclique à 5 chainons. Quatre axes principaux ont été développés :

1- La fabrication de carbonate de glycérol par plusieurs voies stoechiométriques et/ou catalytique :
   - Transcarbonatation catalytique du glycérol [60].
   - Hétérocyclisation du glycérol en carbonate de glycérol en présence de donneurs de carbonate [60].
   - Carbonylation catalytique du glycérol par réaction de l'urée avec le glycérol [61].
   - Processus catalytique en deux étapes (carbamoylation et carbonatation) consécutives *in situ* de l'urée avec le glycérol [61].

2- Etude et mise au point d'un nouveau procédé de synthèse sélective et quantitative du glycidol par oligomérisation du carbonate de glycérol suivie par une dépolymérisation contrôlé sous l'action des zéolites bifonctionnelles [3].

3- La chimie d'oligomérisation des carbonate de glycérol [5] dans l'objectif d'insérer des unités monomères polaires alternant les groupes glycériliques linéaires et ramifiés reliés par des espaceurs éther et carbonate. Ceux-ci garantissent la souplesse et la solidité chimique des oligomères polyhydroxylés.

4- La mise en œuvre de réactions de transestérification entre des huiles végétales très haut oléique ou très haut érucique et le carbonate de glycérol pour l'obtention des esters de carbonate de glycérol seuls ou de coupes d'huile végétale et d'esters de carbonate de glycérol en mélange. D'un point de vue structural les esters de carbonate de glycérol sont constitués par une chaîne hydrocarbonée de C2 à C22 voir plus et un élément hydrophile représenté par du glycérol bloqué sous forme de cycle carbonate à 5 chaînons. Ce travail [4] sur les esters de carbonate de glycérol a montré que le groupe cyclocarbonate des esters de carbonate de glycérol possède des propriétés d'esters multipolaires doués de moments dipolaires et de constantes diélectrique élevés. Ces esters de carbonate de glycérol possèdent un excellent pouvoir solvant, pouvoir plastifiant, pouvoir tensioactif. Ils constituent de bons candidats de co-formulations des principes actifs seuls ou en mélange avec des huiles végétales pour des formulations directes. Dans ce travail, l'équipe de recherche a défendu le concept de valorisation simultanée du glycérol et des acides gras ou du glycérol avec les esters gras des huiles végétales.

III.2. Travail de thèse

Le travail de thèse consiste à développer des nouveaux squelettes glycériliques/carbonatés pour une application agrochimique. Ce travail basé sur la chimie du glycérol permet de développer une nouvelle chimie d'oligomérisation des esters de carbonate de glycérol dans le but d'intégrer les avantages techno-fonctionnels obtenus à la fois avec les ester de carbonate de glycérol et les oligomères de carbonate de glycérol.

Vu les propriétés attendues de ces squelettes (tensioactivité, hydrofugation, rétention d'eau, effet plastifiant, mouillabilité) qui dépendent de la lipophilie, du volume moléculaire, nous avons travaillé sur l'élaboration des différentes familles d'oligomères d'esters de carbonate de glycérol en partant de différents esters de carbonate de glycérol ayant différentes longueurs de chaîne hydrocarbonée (de C2 à C18 :1).

Le plan de la thèse a été organisé autour de quatre parties :

1. Synthèse d'esters carboniques cycliques(ECG-C_n)
2. Synthèse des Oligocarbonates acyles (OECG-C_n)
3. Analyses et caractérisations des composés synthétisés
4. Echantillonnage pour l'adjuvantation/la complexation/la vectorisation des oligo-éléments

Ce travail doit conduire à une variété de structures chimiques biosourcées prêtes à être employées en tant qu'adjuvants « verts », agents complexants et vecteurs des intrants agricoles.

Références

1. *Comment Nourrir le Monde en 2050, Forum d'experts de haut niveau. Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture*. 2009.
2. Langlois P., G.C., Mouloungui Z., Darchy F. *Fatty acid derivatives as co-formulant for herbicides*. in *Proc Brighton Crop Protect Conf.-Weeds, BCPC*. 1997. Farnham, Surrey, UK.
3. Yoo, J.W., Mouloungui, Z., Gaset, A., *Method for producing an epoxide, in particular of glycidol, and installation for implementation*. 2001.
4. Pelet, S., *Valorisation du glycérol à travers l'étude de la réactivité chimique du carbonate de glycérol : Nouvelles voies de synthèse des esters de carbonate de glycérol et propriétés*, in *Laboratoire de Chimie Agro-industrielle*. 1999, ENSIACET: Toulouse.
5. Mouloungui, Z., Marechal, P., Truong, D. N., *Glycerol polycarbonate, organic compositions containing same and method for obtaining said compositions*. 2006.
6. Brundtland, G.H., *Health and the World Conference on Sustainable Development.* Bull World Health Organ, 2002. **80**(9): p. 689.
7. *Déclaration de Rio sur l'environnement et le développement* in *Sommet Planete terre, United Nations Environment Programme environment for development*. 1992. Rio de Janeiro.
8. Regulation, E.U., *REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*. 2006.
9. Li, W. *Agro-ecological farming systems in China*. in *Man and the biosphere series,* . 2001. Paris, France: UNESCO.
10. Pretty, J., *Agri-culture: reconnecting people, land and nature*. 2002 London, UK. 261.
11. Pretty, J., *The Earthscan reader in sustainable agriculture*. 2005, London, UK. 405.
12. Roussel, F., *Chimie du végétal : des métiers stratégiques en mutation*, in *Actu-Environnement*. 2015.
13. Kitzes, J., Wackernagel, M., Loh, J., Peller, A., Goldfinger, S., Cheng, D., Tea, K. , *Shrink and share: humanity's present and future ecological footprint.* Phil. Trans. R. Soc. B, 2008. **363**: p. 467–475.
14. Pretty, J., *The earth only endures*. 2007, London, UK.
15. Tilman, D., *Global environmental impacts of agricultural expansion: the need for sustainable and efficient practices.* Proc. Natl. Acad. Sci., 1999. **96**: p. 5995–6000.
16. Pretty, J., Brett, C., Gee, D., Hine, R., Mason, C. F., Morison, J. I. L., Raven, H., Rayment, M., Van der Bijl, G. , *An assessment of the total external costs of UK agriculture* Agr. Syst. , 2000. **65**: p. 113–136.
17. Assessment, M.E., *Ecosystems and human well-being*. Vol. 5. 2005: Island Press Washington, DC.
18. Hazell, P., Wood, S. , *Drivers of change in global agriculture. .* Phil. Trans. R. Soc. B 2008. **363**: p. 495–515.
19. Scherr, S.J., McNeely, J. A., *Biodiversity conservation and agricultural sustainability: towards a new paradigm of 'ecoagriculture' landscapes.* Phil. Trans. R. Soc. B, 2008. **363**: p. 477-494.
20. Smil, V., *Enriching the earth.* 2001, Cambridge,MA.
21. Victor, T.J., Reuben, R. , *Effects of organic and inorganic fertilizers on mosquito populations in rice fields of southern India. .* Med. Vet. Entomol., 2002 **14**: p. 361–368.
22. Pretty, J., Mason, C. F., Nedwell, D. B. & Hine, R. E. , *Environmental costs of freshwater eutrophication in England and Wales. .* Environ. Sci. Technol. a, 2003. **37**: p. 201–208.
23. Giles, J., *Nitrogen study fertilizes fears of pollution.* Nature, 2005 **433**: p. 791.
24. Goulding, K., Jarvis, S., Whitmore, A., *Optimizing nutrient management for farm systems.* Phil. Trans. R. Soc. B 2008. **363**: p. 667–680.
25. Avery, D., *Saving the planet with pesticides and plastic.* 1995, Indianapolis, IN: The Hudson Institute.

26. Cassman, K.G., Doberman, A., Walters, D. T. , *Agroecosystems, nitrogen use efficiency and nitrogen management.* Ambio, 2002. **31**: p. 132-140.
27. Trewevas, A., *Malthus foiled again and again.* Nature, 2002. **418**: p. 668–670.
28. Green, R.E., Cornell, S. J., Scharlemann, J. P.W., Balmford, A., *Farming and the fate of wild nature.* Science, 2005 **307**: p. 550–555.
29. Tripp, R., *The performance of low external input technology in agricultural development. A summary of three case studies.* Int. J. Agr. Sustain., 2006. **3**: p. 143–153.
30. Ruttan, V., *The transition to agricultural sustainability.* Proc Natl Acad Sci U S A., 1999. **96**(11): p. 5960–5967.
31. Genzer, J., Marmur, A., *Biological and synthetic self-cleaning surfaces.* MRS Bull., 2008. **33**(8): p. 742-745.
32. Barthlott, W., Neinhuis, C., Cutler, D., Ditsch, F., Meusel, I., Theisen, I. & Wilhelmi, H. , *Classification and terminology of plant epicuticular waxes.* Bot. J. Linnean. Soc., 1998. **126**: p. 237-260.
33. Franke, R., Schreiber, L., *Suberin - a biopolyester forming apoplastic plant interfaces.* Current Opinion in Plant Biology, 2007. **10**(3): p. 252-259.
34. Blee, E., *Impact of phyto-oxylipins in plant defense.* Trends in Plant Science, 2002. **7**(7): p. 315-322.
35. Walton, T.J., *Waxes, cutin and suberin.* Methods Plant Biochem., 1990. **4**: p. 105-58.
36. Osman, S.F., Gerard, H. C., Fett, W. F., Moreau, R. A., Dudley, R. L., *Method for the Production and Characterization of Tomato Cutin Oligomers.* J. Agric. Food Chem., 1995. **43**(8): p. 2134-7.
37. Kolattukudy, P.E., *Polyesters in higher plants.* Adv. Biochem. Eng./Biotechnol., 2001. **71**(Biopolyesters): p. 1-49.
38. Pollard, M., Beisson, F., Li, Y., Ohlrogge, J. B., *Building lipid barriers: biosynthesis of cutin and suberin.* Trends Plant Sci, 2008. **13**(5): p. 236-46.
39. Graca, J., Pereira, H., *Methanolysis of bark suberins: analysis of glycerol and acid monomers.* Phytochem. Anal., 2000. **11**(1): p. 45-51.
40. Graca, J., Pereira, H., *Suberin structure in potato periderm: Glycerol, long-chain monomers, and glyceryl and feruloyl dimers.* J. Agric. Food Chem., 2000. **48**(11): p. 5476-5483.
41. Kolattukudy, P.E., Kronman, K., Poulose, A. J., *Determination of structure and composition of suberin from the roots of carrot, parsnip, rutabaga, turnip, red beet, and sweet potato by combined gas-liquid chromatography and mass spectrometry.* Plant Physiol., 1975. **55**(3): p. 567-73.
42. Roberts, J.R., *Homogeneous, essentially nonaqueous adjuvant compositions with buffering capability*. US 5580567 A. 1996.
43. Begliomini, E., Dissinger, W., Tavares-Rodrigues, M. A., Yotsumoto, T., *Use of glycerol, method of crop treatment, composition for tank mixing and a method of preparation of a composition for tank mixing*. WO2009056494A2. 2010.
44. Bhushan, B., Jung, Y. C. , *Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity.* Ultramicroscopy, 2007. **107**: p. 1033–1041.
45. Bhushan, B., Jung, Y. C. . , *Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces.* J. Phys. Condens. Matter 20, 225010., 2008.
46. Roach, P., Shirtcliffe, N. J., Newton, M. I. , *Progress in superhydrophobic surface development.* Soft Matter, 2008. **4**: p. 224–240.
47. Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y. & Wang, Z. , *Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application.* J. Mater. Chem. 18, 621–633., 2008.
48. Koch, K., Bhushan, B., Barthlott, W., *Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces.* Soft Matter, 2008. **4**(10): p. 1943-1963.
49. Cobb, A.H., Kirkwood, R. C., *Herbicides and their Mechanisms of Action*. 2000. 295

50. Bergeron, V., *Designing intelligent fluids for controlling spray applications.* Comptes Rendus Physique, 2003. **4**(2): p. 211-219.
51. Miller, P.C.H., Butler Ellis, M. C., *Effects of formulation on spray nozzle performance for applications from ground-based boom sprayers.* Crop Protection, 2000. **19**: p. 609-615.
52. Bozell, J.J., Petersen, G. R., *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited.* Green Chemistry, 2011. **12**(4): p. 539-554.
53. Hall K.J., H.P.J., Stock D., *Factors affecting the efficiency of spray delivery onto foliage using oil-based adjuvants.* Aspects of Applied Biology, 1997. **48**: p. 113-120.
54. Kocur, J.H., Frisch, G., Wurtz, J., Bickers, U., Hacker, E., Huff, H. P., Schnabel, G., , *Combination of crop protection agents with hydrogen bond-forming polymers.* . US 0042345. 2002.
55. Frisch, G., Bickers, U., Keith, Y., Hacker, E., Schnabel, G., *Combinations of crop protection agents with anionic polymers*. US 20020010099 A1. 2002.
56. Ghosh, T., *Polymeric controlled release compositions*. US 6610282 B1. 2003.
57. Seitz, M., Brinker, R., *Microcapsules with amine adjusted release rates*. US 20040137031 A1. 2004.
58. Weisman Zeev, M.A., *An adjuvant for accelerating foliar penetration of agro-materials through plant cuticle*, WO 00/05953. 2000.
59. Lemarchand, F., *Le triglycéride éthoxylé 10 OE, mouillant d'origine végétale pour bouillies herbicides*, in *Phytoma-La défense des végétaux*. 2009. p. 49.
60. Mouloungui, Z., Yoo, J. W., Gachen, C. A., Gaset, A., Vermeersch, G., *Procédé de fabrication de carbonate de glycérol à partir de glycérol et d'un carbonate organique cyclique, en particulier carbonate d'éthylène ou de propylène*. EP 0739888 A1. 1996.
61. Claude, S., Mouloungui, Z., Yoo, J. W., Gaset, A., *Method for preparing glycerol carbonate*. US 6025504 A. 2000.

CHAPITRE 2 : DU CARBONATE DE GLYCEROL AUX OLIGOMERES D'ESTERS DE CARBONATE DE GLYCEROL

I. Chimie du glycérol pour des solutions innovantes en adjuvantation agricole : état de l'art

Dans un premier temps, nous allons présenter la chimie, les propriétés et les applications du glycérol, du carbonate de glycérol et des esters de carbonate de glycérol. Ensuite nous présenterons la synthèse des ECG avec leurs caractérisations. Nous discuterons la chimie de polymérisation de cycle carbonate cyclique par l'ouverture de cycle en vue des difficultés thermodynamiques qui mettront plusieurs mécanismes en compétitions. Nous décrirons le travail réalisé sur l'oligomérisation des esters de carbonate de glycérol, les méthodes croisées d'analyse du milieu réactionnel et de caractérisation structurale. Nous terminerons par une conclusion qui mettra en évidence la faisabilité de cette chimie d'oligomérisation et la fiabilité de méthodes analytiques.

I.1. Chimie de glycérol

Le mot **glycérol** signifie « doux » en grec. Il s'applique seulement au composé chimique propan-1,2,3-triol dont le numéro de classification est 56-81-5 (EINECS : 200-289-5). Le glycérol est un liquide visqueux, neutre, incolore, inodore et a un goût légèrement sucré. Comme son nom l'indique, le glycérol possède trois groupements hydroxyles fonctionnels.

La glycérine est soluble dans l'eau et dans les alcools mais pas dans l'huile. Sa propriété hautement hygroscopique fait d'elle un excellent absorbant d'eau et lui permet de jouer le rôle d'un humectant. Le glycérol est par ailleurs très stable dans des conditions normales d'utilisation. Il est compatible avec d'autres composés chimiques. De plus il est non toxique et non irritant, et n'a aucun impact négatif sur l'environnement.

Historiquement, le glycérol était utilisé dans la fabrication des bougies et provenait de la graisse animale. L'année 1949 vit naître la production industrielle de glycérol libre par voie pétrochimique. Nous distinguerons alors le glycérol dit naturel du glycérol synthétique. A l'heure actuelle, le glycérol synthétique obtenu par la voie pétrochimique est préparé à partir de propène en passant par des intermédiaires tels que l'acroléine, le glycéraldéhyde, le glycidol ou l'épichlorhydrine [1] (figure 1).

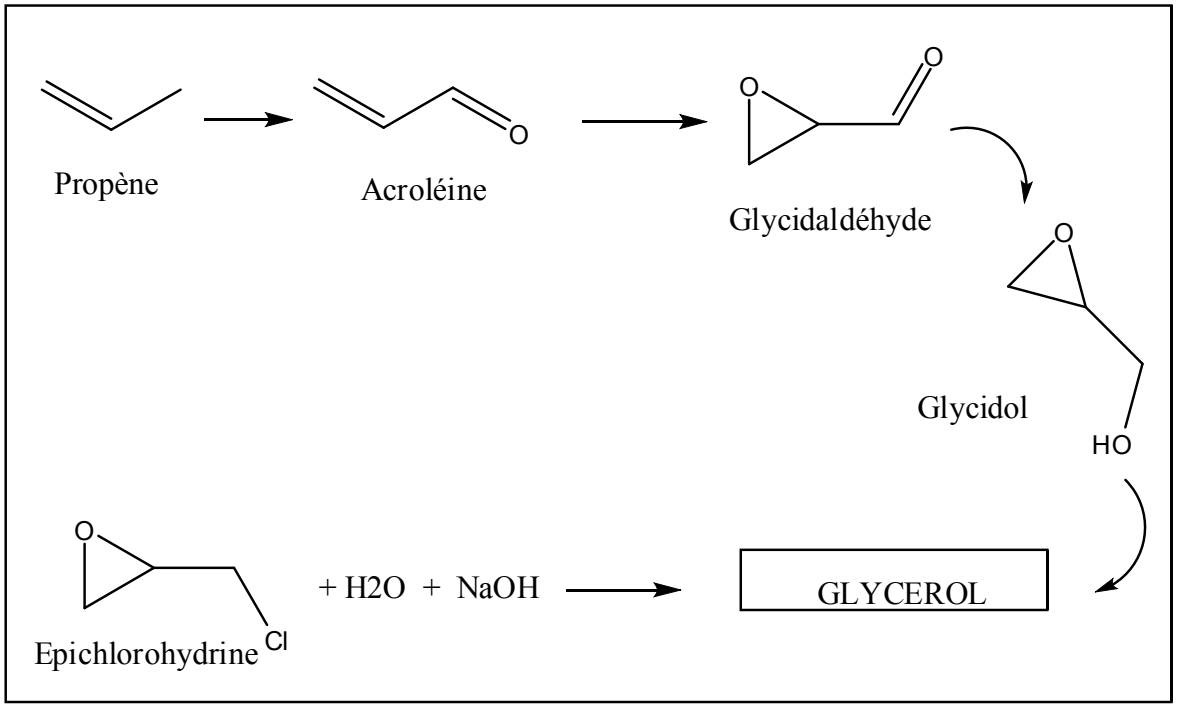


Figure 1: Voies de production de glycérol-pétrochimique [64]

Le glycérol naturel (glycérine), quant à lui est obtenu à partir des triglycérides selon 4 méthodes (figure 2) :

- La transestérification (par exemple dans le processus de fabrication de biocarburants ou biodiesel).
- L'hydrolyse (pratiquée par l'industrie pour produire les acides gras).
- La saponification, méthode d'obtention des savons.
- La dernière méthode pour l'obtention de glycérol naturel est la fermentation alcoolique des glucides (figure 2).

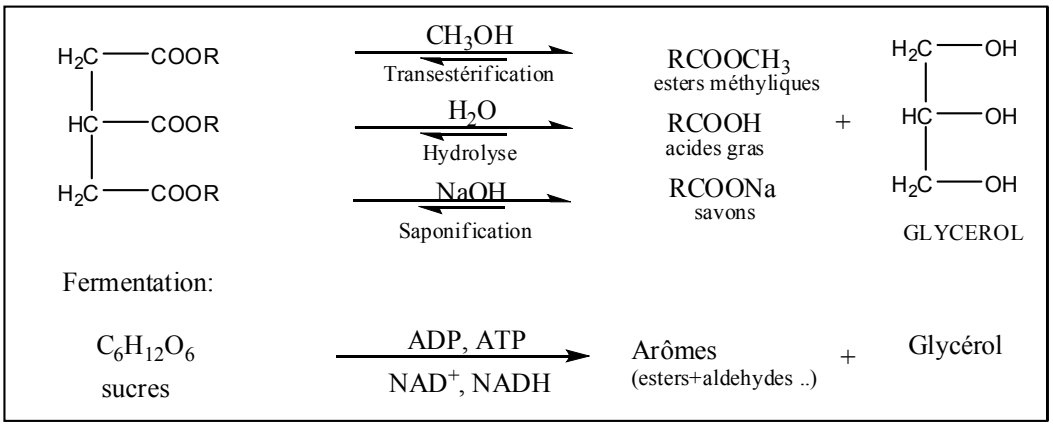


Figure 2 : Voies de production de glycérol

Les plus grandes applications du glycérol aujourd'hui sont les produits de soins personnels et produits pharmaceutiques, les résines alkydes, l'alimentation et les boissons, les polyéther-polyols, les humectant pour le tabac et autres applications y compris les explosifs, le textile et le papier [2].

Le glycérol est une source de carbone renouvelable. La voie de valorisation du glycérol que nous proposons a un grand intérêt d'un point de vue de l'économie d'atomes, et une contribution importante dans le domaine de la chimie verte. Le synthon de départ de cette voie est un dérivé du glycérol à haute valeur ajouté, le carbonate de glycérol.

I.2. La chimie de carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol fait partie de la famille chimique de carbonate cyclique à 5-chaînons. Les carbonates cycliques sont des hétérocycles qui possèdent une fonction di-esters. Parmi les carbonates cycliques à 5-chaînons, les plus répandus sont le carbonate d'éthylène, et le carbonate de propylène. Ce sont respectivement des dérivés de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène (molécules d'origine fossile). Par contre le carbonate de glycérol issu du glycérol représente une alternative verte à ces carbonates cyclique à 5 chaînons (figure 3) [3].

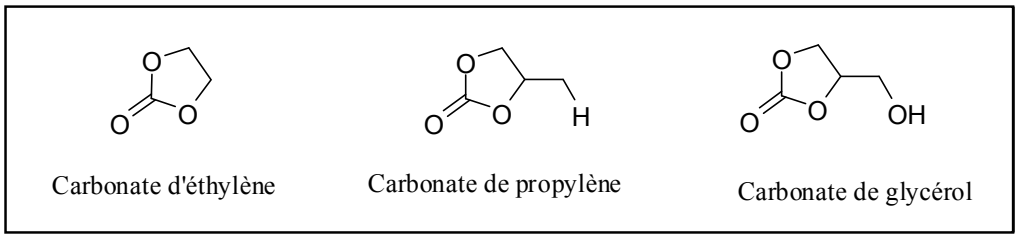


Figure 3 : Structures de CE, CP et CG

Les carbonates cycliques à 5 chaînons sont caractérisés par des moments dipolaires élevés, responsables des fortes interactions électrostatique intermoléculaires de type dipôle-dipôle au sein des liquides [4-5]. Ces interactions sont à l'origine des valeurs élevées de certains paramètres physiques des carbonates cycliques tels que la température d'ébullition élevée, et la température de fusion basse (tableau 1).

Carbonate cycliques	Points de fusion °C	Points d'ébullition °C
Carbonate d'éthylène	36,4	248
Carbonate de propylène	- 48,8	242
Carbonate de glycérol	-66,7	351

Tableau 1. Spectres thermique du CE, CP et CG [6]

La substitution du groupement méthyle du carbonate de propylène par le groupement hydroxyméthyle du carbonate de glycérol se traduit par une augmentation de la température d'ébullition, de la densité et de la viscosité. L'association des molécules de carbonate de glycérol par le biais des liaisons hydrogène est à l'origine de cette augmentation.

Parmi les solvants aprotiques dipolaires usuels, les carbonates cycliques possèdent les moments dipolaires les plus élevés et sont également les plus polaires (tableau 2).

Solvant	Moment dipolaire μ (D)	Constante diélectrique ε
Diméthyl sulfoxide	4,05	46,45
Acétone	2,70	20,56
Acétate d'éthyle	1,83	6,02
Carbonate d'éthylène	4,8	89,6
Carbonate de propylène	4,95	64,92
Carbonate de glycérol	5,45	121,8

Tableau 2. Comparaison des moments dipolaire et constantes diélectrique des certains solvants [6]

Le carbonate de glycérol est un solvant dipolaire. Il est soluble dans les solvants polaires (eau, méthanol, éthanol, tétrahydrofurane, 1,4-dioxane, acétone, 8-butyrolactone…) et insoluble dans les solvants apolaires tels que l'hexane, le toluène, le chloroforme, l'éther diéthylique. Le carbonate de glycérol est un dérivé de glycérol à haute valeur ajoutée, grâce à sa stabilité thermique (Point éclair= 212°C), son pouvoir solvant [68] (δ_D =17,9, δ_p =9,6, δ_H =18,9), et son moment dipolaire élevé (μ= 5,45 D).

I.3. La synthèse de carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol ou 4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolan-2-one est un composé chimique bien identifié par un n° CAS [931-40-8] et par un numéro EINECS 213-235-0. A l'heure actuelle, où la règlementation REACH impose l'enregistrement de tout composé chimique, le carbonate de glycérol est enregistré chez REACH et appartient au groupe de

composés non classés. Ce référentiel encourage son développement vers des dérivés à haute valeur ajoutée.

Depuis les années 1993-1994, le savoir-faire du LCA en chimie de synthèse des agro-synthons en C3 a placé le carbonate de glycérol en tant que premier maillon de nouvelles filières de transformation du glycérol en produits oléophiles. Les études sur la cyclocarbonatation du glycérol en carbonate de glycérol par voies chimiques catalytiques sont résumées dans la figure 4 [8].

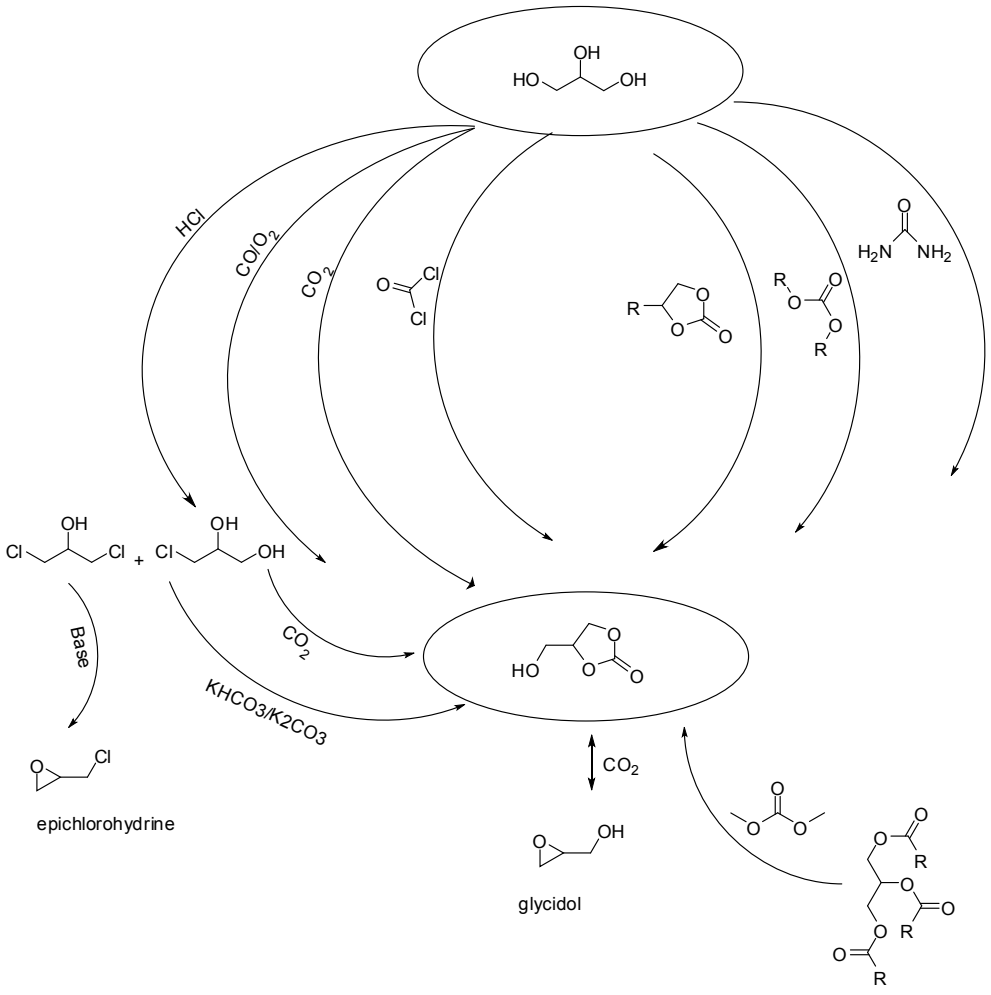


Figure 4 : Voies de synthèse du carbonate de glycérol [8]

Les deux voies de synthèse classiques consistent à utiliser des composés chlorés comme source de fonction carbonyle : le phosgène et l'epichlorohydrine. Nous n'allons pas détailler ces voies car elles n'entrent pas dans le cadre de la chimie verte dans lequel nous travaillons.

Nous présenterons les trois technologies à fort potentiel de recherche dans le cadre de la chimie verte qui incluent les voies directes de monocarbonylation et de carbonatation.

Monocarbonylation : La première technologie est de préparer le carbonate de glycérol à partir de glycérol, monoxyde de carbone, et oxygène à l'aide d'un système catalytique (figure 5). Les meilleurs systèmes catalytiques sont le catalyseur de Cu[I] [9] et le $PdCl_2$(1,10-phenanthroline) avec KI [10]. L'inconvénient de cette voie vient de la toxicité du monoxyde de carbone, le grand risque sécuritaire lié à la manipulation de CO [9] et la présence des réactifs halogènes conduit à des effluents halogénés réfractaires.

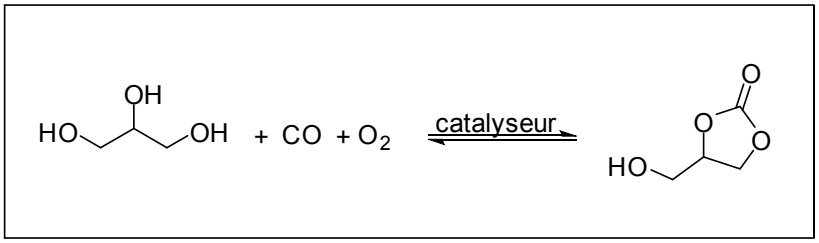


Figure 5 : Réaction de synthèse de CG à partir de glycérol et de CO [10]

Carbonatation : L'utilisation de CO_2 [112] comme source de groupements carbonyles pour former des carbonates a fait l'objet de nombreuses publications. En effet, le dioxyde de carbone est une source de carbone renouvelable disponible et offre l'avantage d'être non toxique et économique. La réaction du glycérol avec le CO_2 présente également l'intérêt de ne former que de l'eau comme sous-produit de réaction (figure 6) [11-15]. Par contre le rendement de cette réaction reste toujours limité (7%) à cause des contraintes thermodynamiques [16]. L'amélioration du rendement exige l'usage de solvant organique, l'application de haute pression et de haute température, un temps long et l'usage de catalyseur homogène difficile à extraire [17].

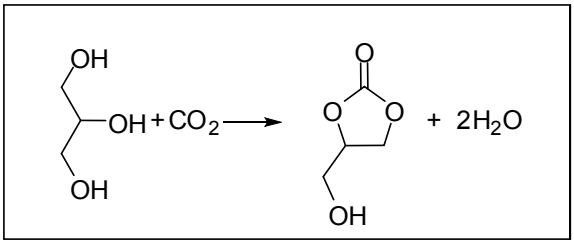


Figure 6 : Réaction de fabrication de CG à partir de glycérol et de CO2 [18]

Urethanisation: La troisième technologie étudiée [110] est l'hétérocyclisation du glycérol en carbonate de glycérol en utilisant l'urée (figure 7). Le processus catalytique en présence de sulfates métalliques ou le métal zincique supporté sur résines échangeuses de cations impliquent deux étapes consécutives *in-situ* [18]. La carbamoylation génère l'uréthane de glycérol et la carbonylation forme le cycle carbonate à cinq chaînons [19].

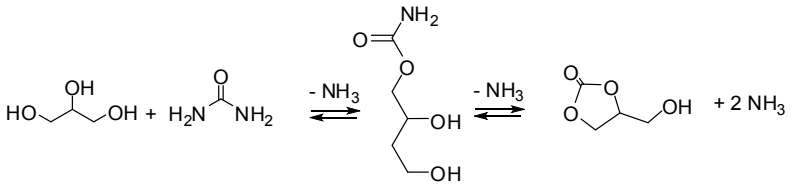


Figure 7 : Synthèse one-pot de carbonate de glycérol par la voie urée [20]

Concernant les voies industrielles, le procédé le plus appliqué est la transcarbonatation [21-22]. La première technologie étudie la transcarbonatation catalytique [23-25] (figure 8 et 9) du glycérol en carbonate de glycérol en présence de catalyseur basique. Les paramètres clés sont le ratio glycérol/source de carbonate, la nature et la force des sites anioniques catalytiques. La résine échangeuse d'anion fonctionnalisée sous forme bicarbonate est de loin le meilleur catalyseur. Elle permet une réaction de transcarbonatation performante assortie de rendement élevé (≈ 90%), de gain d'énergie chimique (température de réaction=80°C) en un temps court (durée= 1h) et une productivité élevée. Les monoalcools et diols co-produits sont recyclables quand les carbonates de dialkyles ou les carbonates d'alkylène sont pris comme source de carbonate [26].

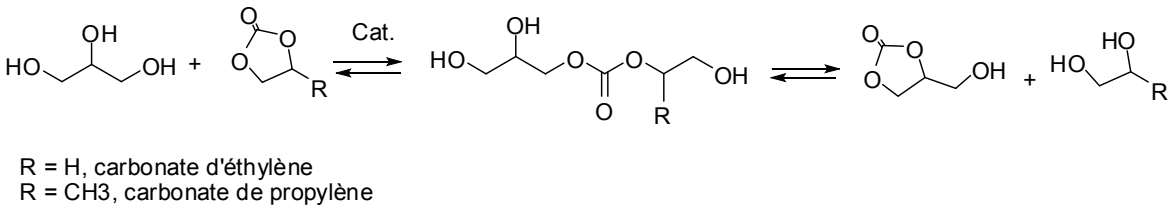


Figure 8 : Synthèse du carbonate de glycérol à partir de glycérol et de carbonate d'éthylène ou carbonate de propylène [27]

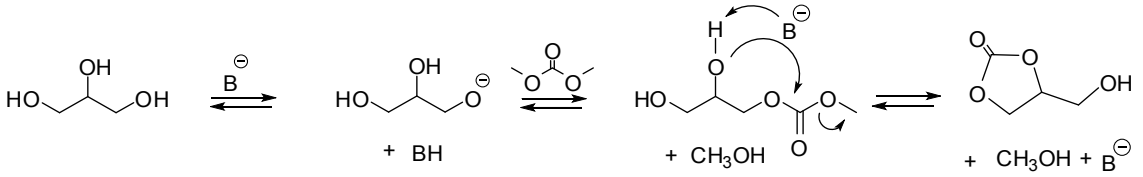


Figure 9 : Synthèse du carbonate de glycérol à partir de glycérol et de DMC [28 - 30]

En plus de son travail sur la voie de transcarbonatation catalytique, l'équipe R*éactivité* Chimique des Agromolécules- *Lipochimie* du LCA a participé fortement au développement de la voie d'uréthanisation. Ce travail faisait partie d'une approche systématique pour améliorer la compétitivité de la méthode d'uréthanisation car l'urée est un composé donneur de carbonate minéral et très économique. L'urée est considérée comme du CO_2 sous forme masquée, donc l'uréthanisation contribue à la séquestration aliphatique de dioxyde de carbone en carbonate de glycérol. Le co-produit de l'uréthanisation, l'ammoniac peut être valorisé industriellement et améliore l'impact de cette voie de synthèse de carbonate de glycérol.

I.4. Applications

La constitution chimique du carbonate de glycérol le positionne au centre d'une chimie de diversification conduisant à la création de nouvelles molécules multifonctionnelles qui possèdent des applications diverses et variées : mousses, tensioactifs, cosmétiques, industrie des peintures et des revêtements comme le montre le diagramme ci-après (figure 10).

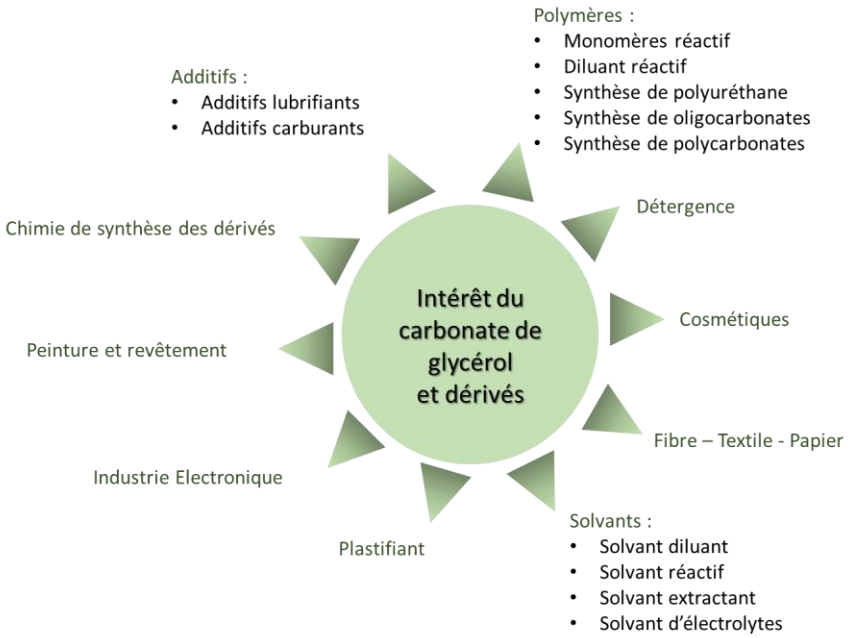


Figure 10 : Applications de carbonate de glycérol [31]

Le carbonate de glycérol est un solvant bio-sourcé [113] ayant une faible toxicité, faible volatilité et une faible inflammabilité. Cela lui permet de remplacer des solvants conventionnels tels que le carbonate de propylène.

Le carbonate de glycérol est utilisé comme monomère, pour préparer des polyesters, des polycarbonates, des polyéthers hyperbranchés, des polyuréthanes (non-isocyanate), de glycidol [111] et d'ester de polyglycérol.

Le carbonate de glycérol est utilisé pour la synthèse des esters de carbonate de glycérol. Ces composés exercé un rôle de solvo-surfactant [32].

Ces richesses au niveau des applications (surtout le pouvoir solvant, surfactant, complexant et lubrifiant) confortent notre décision de travailler sur le carbonate de glycérol surtout qu'il est déjà utilisé dans les produits agrochimiques [33].

I.5. Réactivité du carbonate de glycérol

I.5.1. Réactivité du groupe carbonate

- Le groupement cyclocarbonate est sensible aux attaques nucléophiles, les alcools aromatiques ont tendance à attaquer l'atome de carbone d'alkylène tandis que les alcools aliphatiques sont plus enclins à attaquer le carbone du carbonyle.

Selon le principe HSAB (concept acide-base de Pearson) la différence entre l'attaque nucléophile des alcools aromatiques et des alcools aliphatiques est dépendante du degré d'électrophilie. Les alcools aromatiques sont des nucléophile doux, ils préfèrent attaquer les carbones d'alkylène doux pour former de l'éther. D'autre part les alcools aliphatiques sont des nucléophiles durs donc ils préfèrent de réagir avec les carbones de carbonyles pour donner des carbonate d'alkyle[34]. Lorsque l'alcool est un diol aliphatique, la réaction peut donner d'autres carbonates cycliques et / ou des polycarbonates [19].

- La réaction de carbonates d'alkylène avec les acides carboxyliques implique l'attaque nucléophile de l'acide carboxylique à chaque carbone de carbonate d'alkylène, suivie par la perte de dioxyde de carbone [35].

Gandhi et *al.* ont reporté la préparation d'α-monoglycérides à pureté élevée avec de hauts rendements [36] par réaction du carbonate de glycérol avec un acide carboxylique en présence de triéthylamine en tant que catalyseur.

- L’aminolyse du cycle carbonate du carbonate de glycérol se réalise par l’addition de la butylamine à 25°C [37]. Récemment Nohra et al. ont mis en évidence l’aminolyse partielle du carbonate de glycérol dans l’eau [38].

Les molécules contenant des fonctions carbonates cyclique réagissent différemment avec les amines aliphatiques et les amines aromatiques. Les réactions avec les amines aromatiques conduisent à une N-alkylation sur l’atome de carbone d'alkylène, tandis qu’avec des amines aliphatiques, on observe la formation d'uréthane sur le carbone de carbonyle du cyclocarbonate.

- La réaction du carbonate de glycérol avec le glycérol en présence d’un catalyseur type sulfate de zinc monohydrate à température entre 160-200°C conduit à des oligomères de carbonate de glycérol [39], les oligomères obtenus ont été revendiqués comme agents lubrifiants, retardateur de feu, détergent, mouillant, épaississeur, et dispersant. La décarboxylation du carbonate de glycérol conduit au glycidol [40].

Au Regard de cette grande réactivité, nous sommes intéressés par la conservation de fonction carbonate dans sa forme cyclique ou linéaire.

I.5.2. Réactivité du groupe hydroxyle

Le groupement hydroxyle du carbonate de glycérol peut subir différentes réactions. Une richesse au niveau de la construction moléculaire peut être apportée grâce à ce groupement hydroxyle.

Osamu et al. [41] ont synthétisé des éthers de carbonate de glycérol par des réactions consécutives avec l’isobutylate de potassium puis avec l’iodure d’alkyle [42].

La réaction du carbonate de glycérol avec un isocyanate vinylique conduit à un monomère vinylique à groupement cyclocarbonate. Après polymérisation, la réaction des groupements cyclocarbonate latéraux avec des amines permet la réticulation du polymère obtenu [43].

L’estérification de groupe hydroxyle de carbonate de glycérol peut être réalisée via plusieurs voies ; avec un acide carboxylique, avec un anhydride, un halogénure d'acide ou un ester via une tranestérification.

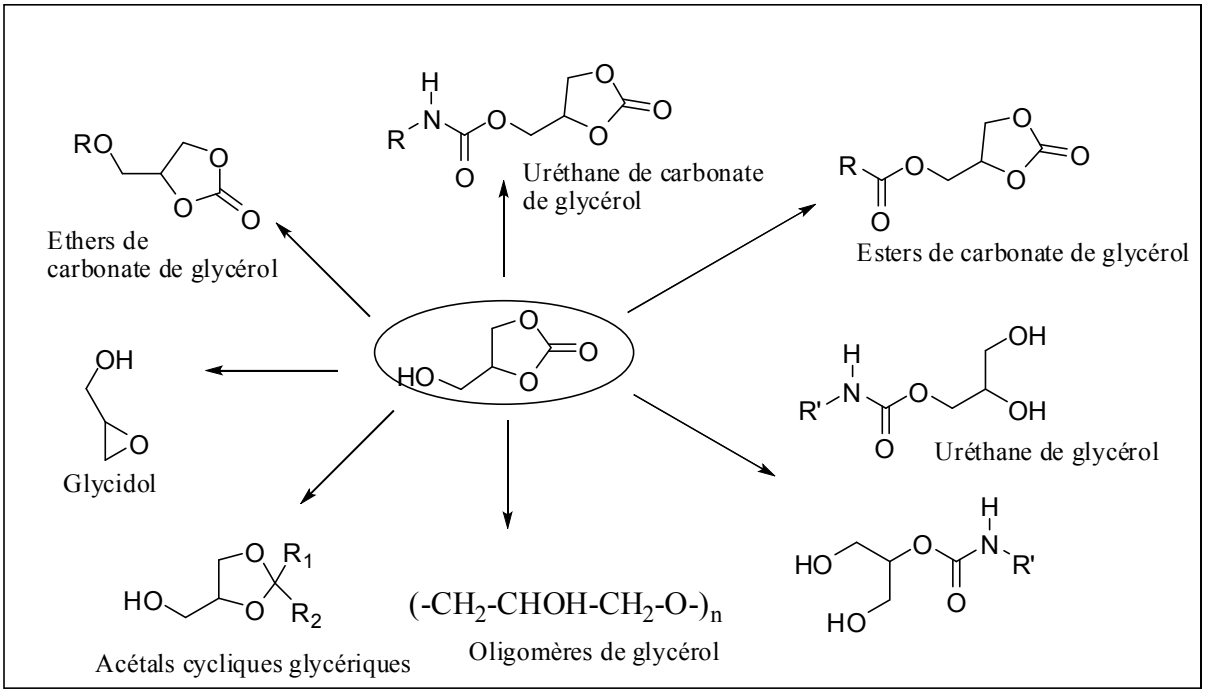


Figure 11 : Réactivité du carbonate de glycérol [25]

II. Les esters de carbonate de glycérol

Les esters de carbonate de glycérol présentent la structure cyclique donnée ci-dessous :

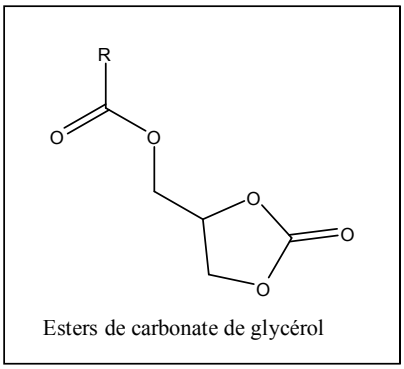


Figure 12 : Formule générique des esters de carbonate de glycérol

Les esters de carbonate de glycérol (alcanoates de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-méthyle dans le Système International), sont composés d'une chaîne alkyle (R), qui peut être saturée, mono - insaturée ou polyinsaturée, de longueur variable et à nombre pair ou impair d'atomes de carbone. Cette chaîne est liée par une fonction ester exocyclique au carbonate de glycérol, qui contient deux fonctions ester endocycliques dans le cycle carbonate à 5 chaînons.

Les nouvelles propriétés apportées par l'estérification de carbonate de glycérol dépendent de deux paramètres : le premier paramètre est constant dans tous le carbonate de glycérol estérifiée, l'ajout de la fonction ester (OCOR) augmente le pouvoir de solvant, de plastifiant, et de tensioactif. Le deuxième paramètre est la longueur de chaine alkyle (OCOR) qui affecte la lipophilie. La lipophilie augmente avec le nombre d'atomes de carbone du groupement alkyle (R). Ainsi, la lipophilie du groupement carbonate endocyclique est intrinsèque à la structure du carbonate cyclique.

La réactivité des esters de carbonate de glycérol inclut la réactivité de groupe carbonate et la réactivité de fonction ester.

La fonction ester peut subir trois types de réactions, la première réaction est la transestérification avec un alcool dans la présence d'un catalyseur acide, le rendement de transestérification diminue lorsque la taille de chaine alkyle augmente. La deuxième réaction est l'hydrolyse de fonction ester dans la présence d'eau pour former de l'acide. La troisième réaction est la formation d'un amide en régénérant le carbonate de glycérol.

La fonction carbonate est capable de réagir avec de alcools, des acides carboxyliques et des amines. La réactivité de groupe carbonate vers l'oligomérisation est un axe principal dans notre travail de recherche qui sera discuté dans la partie II.1.

Tout d'abord, nous ferons le point sur les voies de synthèse des esters de carbonate de glycérol réalisée à partir de carbonate de glycérol, afin de disposer des éléments nécessaires pour effectuer un choix des voies de synthèse les plus judicieuses pour notre étude.

Les différentes voies de synthèse décrites dans la thèse de S. PELET [6] sont schématiquement présentées dans la Figure 13 [6].

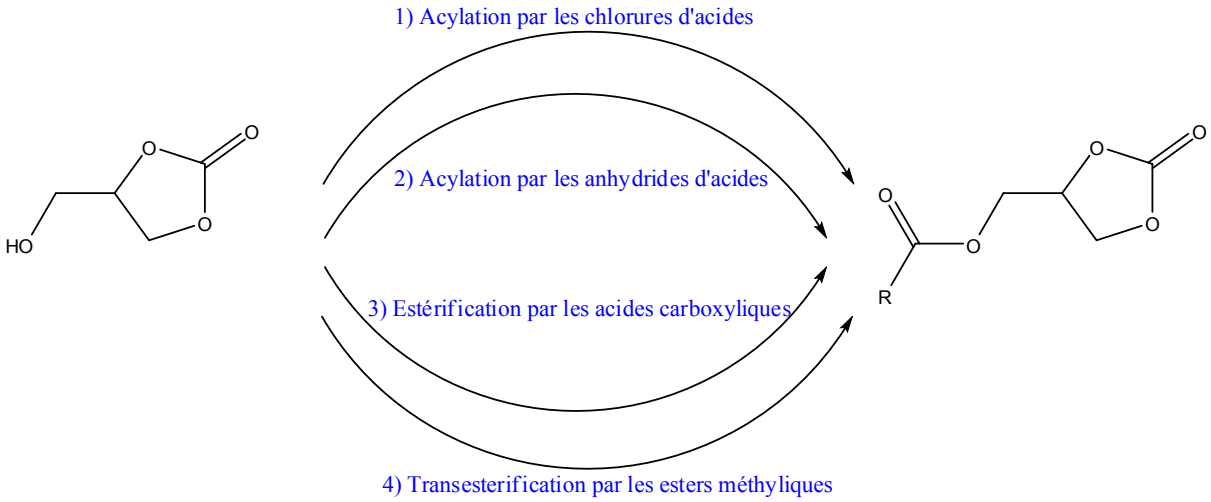


Figure 13 : Voies de synthèse des esters de carbonate de glycérol réalisées à partir de carbonate de glycérol.

II.1. Acylation par les chlorures d'acides

La réactivité élevée des chlorures d'acides vis-à-vis des alcools est mise à contribution dans le cadre de la préparation des esters de carbonate de glycérol[44 - 50].

La réaction est réalisée en milieu solvant sous atmosphère inerte en présence d'une base comme accepteur de l'acide chlorhydrique formé (pyridine ou triéthylamine). L'addition du chlorure d'acide dans le carbonate de glycérol se fait goutte à goutte à une température comprise entre 0 et 5°C. Après addition du chlorure d'acide, la réaction se poursuit à température ambiante.

Cette voie de synthèse permet l'obtention d'esters de carbonate de glycérol très purs (>90%) avec des rendements très élevés. Cependant plusieurs inconvénients peuvent être cités : i) les chlorures d'acyles doivent être synthétisés au préalable, ii) leur utilisation conduit à la production d'acide chlorhydrique qui doit être éliminé par des bases (pyridine, triéthylamine) iii) cette voie produit des effluents halogénés difficiles à retraiter.

II.2. Transestérification avec les esters méthyliques

Deux brevets ont été publiés en 1961 [51 - 52]. sur la transestérification du méthacrylate de méthyle et du carbonate de glycérol (figure 14).

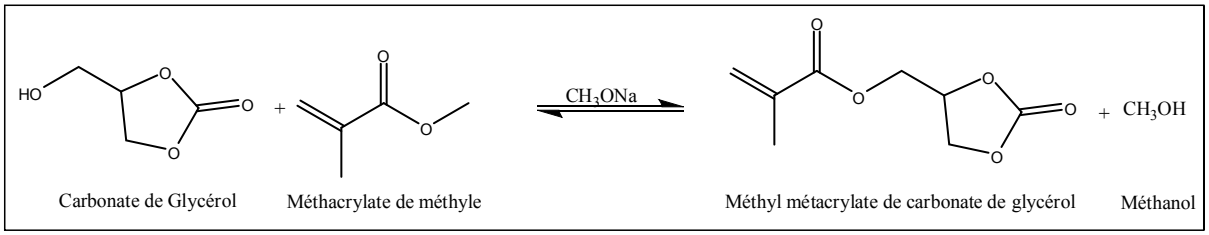


Figure 14 : Transestérification avec les esters méthyliques

La transestérification entre le méthacrylate de méthyle et le carbonate de glycérol est catalysée par le méthylate de sodium. L'équilibre de la réaction est déplacé en utilisant le benzène qui forme un azéotrope avec le méthanol [53]. Dans ce cas, le rendement de la réaction est de 70%. En distillant le mélange méthanol/méthacrylate de méthyle puis après plusieurs étapes de lavage, le rendement obtenu en ester de méthyl méthacrylate de carbonate de glycérol est inférieur à 50% [54].

II.3. Acylation par les anhydrides d'acides

D'Alelio et *al.* [51 - 52] ont préparé des esters de carbonate de glycérol par réaction du carbonate de glycérol avec des anhydrides d'acides cycliques. Les réactifs sont placés en quantité équimolaire dans du benzène et chauffés à une température comprise entre 60 et 70°C pendant 36 à 48 heures. Les rendements en esters de carbonate de glycérol sont de l'ordre de 96-97%.

En 1989, Grahe et *al*. [55] ont diminué la durée de la réaction entre le carbonate de glycérol et les anhydrides d'acides par l'utilisation d'un catalyseur. Le catalyseur utilisé peut être de type acide (Acide paratoluène sulfonique ApTs, acide chlorhydrique HCl, acide orthophosphorique H_3PO_4) ou basique (triéthylamine, pyridine). La réaction du carbonate de glycérol avec les anhydrides d'acides cycliques ou acycliques est conduite en présence de solvant à des températures comprises entre 80 et 100°C pendant des durées de 2 à 3 heures. Les esters de carbonate de glycérol sont obtenus ont avec des rendements de 80%.

II.4. Estérification avec les acides carboxyliques

La réaction d'estérification du carbonate de glycérol avec des acides carboxyliques est rapportée dans un seul brevet [56]. Elle est présentée sur la figure 15.

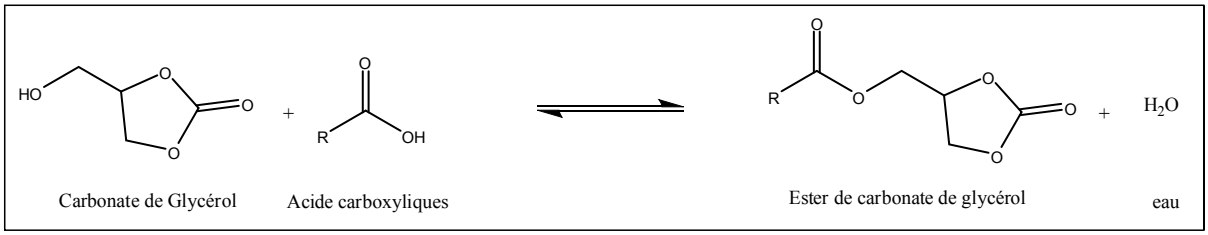


Figure 15 : Réaction d'estérification du carbonate de glycérol avec des acides carboxyliques

La réaction est accélérée par la présence d'un catalyseur (ApTs, HCl, H_3PO_4). L'équilibre de la réaction est déplacé vers la formation de l'ester par l'élimination de l'eau formée (solvant azéotropique) et par l'utilisation d'un des réactifs en excès. La purification de l'ester de carbonate de glycérol est réalisée par neutralisation du catalyseur, suivie d'une distillation de de l'ECG. Cette méthode permet d'obtenir des esters de carbonate de glycérol purs et de récupérer l'excès d'acide carboxylique. Son inconvénient est le risque d'ouverture du cycle carbonate dû à la température lorsque les acides carboxyliques à distiller ont une longue chaîne alkyle et des températures d'ébullitions très élevées ($T_{éb.}$= 360°C pour l'acide oléique).

II.4.1. Savoir-faire du Laboratoire de Chimie Agroindustrielle

Pelet et *al*.[6] ont développé 2 voies de synthèse menant aux esters de carbonate de glycérol. Ces deux voies sont caractérisées par la mise en œuvre des systèmes bi-phasiques (acides gras/CG, esters d'acide gras/CG) comptabilisés grâce à l'organisation du milieu réactionnel :

- La réaction d'estérification catalytique du carbonate de glycérol et des acides carboxylique en présence de l'acide para-toluène sulfonique et en l'absence de tiers solvant.

  La réaction se déroule en excès d'acide carboxylique dans des conditions douces de température (110°C) et sous pression réduite pour éliminer l'eau formée. Cela permet d'avoir une conversion totale du carbonate de glycérol et d'éviter la dégradation de groupement carbonate cyclique.

Cet voie a été utilisée pour la synthèse de l'octanoate de carbonate de glycérol (ECG-C8), laurate de carbonate de glycérol (ECG-C12), le stéarate de carbonate de glycérol (ECG-C18:0) et l'oléate de carbonate de glycérol (ECG-C18:1). Le rendement en ester de carbonate de glycérol diminue lorsque l'on augmente la longueur de la chaîne grasse de l'acide carboxylique (ECG-C8 à 100%, ECG-C12 à 95%, ECG-C18:0 à 56% et ECG-C18:1 à 30%)

- La réaction de trans-estérification catalytique entre le carbonate de glycérol et l'ester méthylique d'acide oléique en présence des catalyseurs organostannique. Le rendement en oléate de carbonate de glycérol (75%) est de loin meilleur que le rendement issu de la voie de l'estérification, ce rendement est obtenu en présence d'un catalyseur (oxyde de dibutyl étain), à une température de 150°C et sous pression reduite.

Ensuite, Pelet et *al*. [49] ont étudié les propriétés physiques et physicochimiques des esters de carbonate de glycérol (ECG) ont été étudiées [49]. L'importance de cette nouvelle famille de composés bio-sourcés (ECG-Cn) s'est avérée élevée après l'établissement des propriétés physico-chimiques.

L'ECG-C2 a un large spectre thermique avec un point de fusion de -62,5°C et un point d'ébullition de 330°C. Son moment dipolaire plus élevé (6,19 D) que celui de carbonate de glycérol, du carbonate d'éthylène et du carbonate de propylène. Il possède également une constante diélectrique élevée de 47,8.

Les résultats d'analyse thermique sous hélium montrent la stabilité thermique de ces ECG-Cn (par exemple la température à l'apparition de perte de poids est 156°C pour l'ECG-C2 et 238°C pour l'ECG-C18 :1). Les analyses thermiques effectuées sous oxygène ont confirmés la bonne résistance des ECG-Cn à l'oxydation thermique (température d'apparition de perte de masse est 167°C pour l'ECG-C2 et 250°C pour l'ECG-C18 :1). Les propriétés surfactantes ont été également étudiées, par exemple le dodécanoate de carbonate de glycérol à 15% (en masse) dans l'huile, a réduit la tension de surface par 2,5 fois.

Les esters de carbonate de glycérol sont donc non seulement des molécules réactives pouvant jouer le rôle de monomères, mais également des molécules dont les propriétés physico-chimiques remarquables peuvent être mises à profit en réactivité chimique. L'oligomérisation

de ces molécules entrainer une modulation de ces propriétés par l'excroissance de la chaîne glycérilique.

III. Préparation des esters de carbonate de glycérol (ECG-Cn)

Compte tenu des exigences industrielles en matière de sécurité de procédés et de protection de l'environnement, nous avons choisi deux voies pour la synthèse des esters de carbonate de glycérol.

La première voie : l'acylation du carbonate de glycérol avec l'anhydride acétique pour la synthèse de l'acétate de carbonate de glycérol (ECG-C2).

L'anhydride acétique est largement utilisé dans l'industrie (production de l'acétate de cellulose et de l'acide acétylsalicylique). L'anhydride acétique a un faible potentiel de risque pour l'environnement car il est rapidement hydrolysé ($T_{1/2}$ = 4,4 min.) en formant de l'acide acétique qui est facilement biodégradable [57]. Cette voie assure des rendements élevés démontrés dans la littérature et de la comptabilité industrielle de l'acide acétique.

La deuxième voie est l'estérification du carbonate de glycérol avec des acides carboxyliques. Elle a été choisie à la vue des résultats du travail de thèse de S. Pelet [4] qui a mis en évidence de nombreux avantage à cette voie de synthèse :

- L'eau en tant que co-produit ne pose aucun problème de sécurité et de recyclage.
- L'élimination du catalyseur par un lavage à l'eau est un moyen simple, économique et extrapolable.

Nous avons réalisé la synthèse de l'heptanoate de carbonate de glycérol (ECG-C7), du nonanoate de carbonate de glycérol (ECG-C9), de l'undécylénate de carbonate de glycérol (ECG-C11 :1), et de oléate de carbonate de glycérol (ECG-C18 :1) par estérification du carbonate de glycérol avec les acides carboxyliques correspondants (acide heptanoïque [$C_7H_{14}O_2$], acide nonanoïque [$C_9H_{18}O_2$], acide undécylénique [$C_{11}H_{20}O_2$] et acide oléique [$C_{18}H_{34}O_2$]). Ces acides carboxyliques sont des acides gras biosourcées.

La structure chimique des esters de carbonate de glycérol synthétisés sont présentés dans la figure 16 avec leurs abréviations.

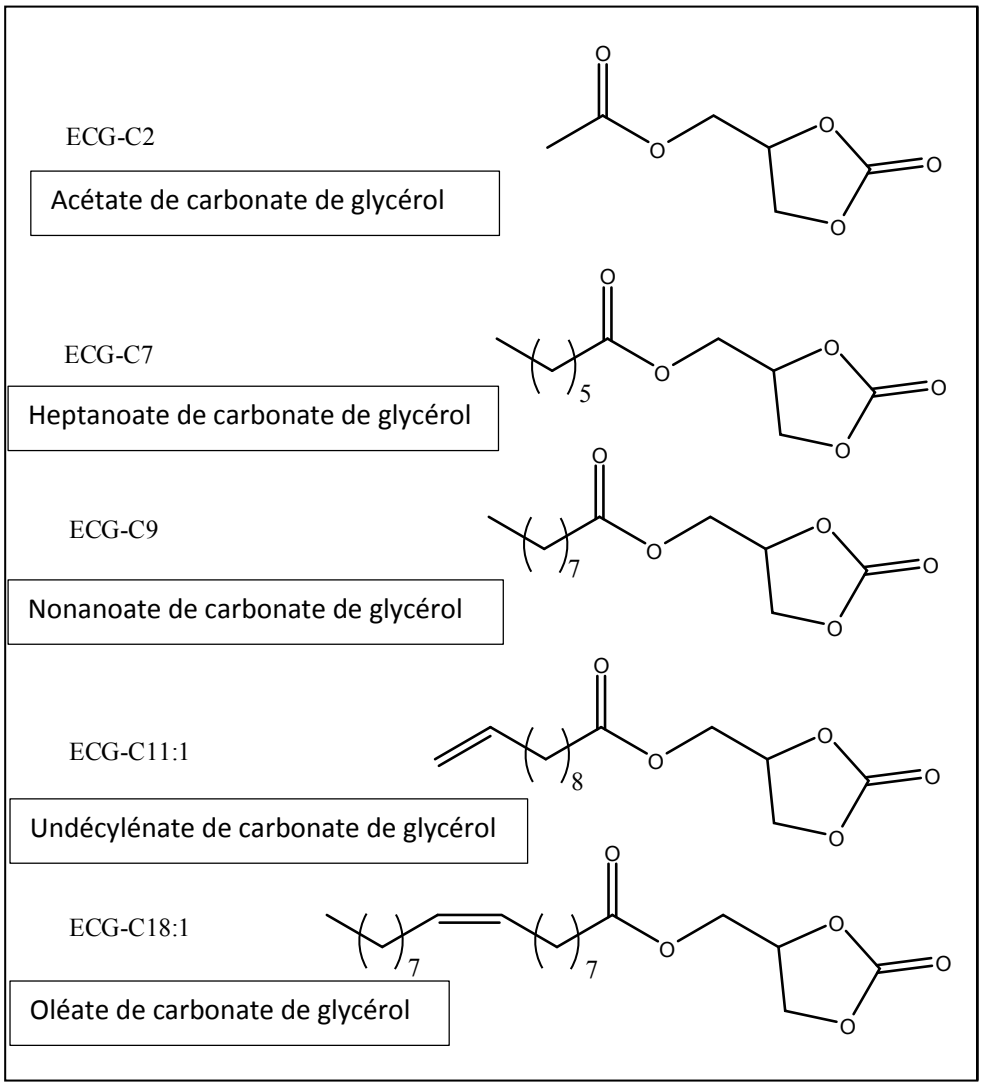


Figure 16 : Abréviations et structures des esters de carbonate de glycérol synthétisés.

III.1. Acylation du carbonate de glycérol avec l'anhydride acétique

L'acétate de carbonate de glycérol (ECG-C2) est un composé déjà étudié dans le travail de S. Pelet. Nous sommes intéressés par les propriétés intrinsèques que cette molécule dispose. Il a un large spectre thermique entre un point de fusion de -62,5°C jusqu'à un point d'ébullition de 330°C, un moment dipolaire plus élevé (6,19 D) que celle de CG, CE et CP. Et une constante diélectrique importante de 47,8.

Grâce à ses propriétés l'ECG-C2 a été testé comme solvant pour la batterie diélectrique

au lithium, les résultats étaient favorables pour son utilisation à la place de CE [6]. Ce sont ces propriétés de stabilité, de pouvoir solvant, et de pouvoir complexant qui nous amènent à étudier la voie de synthèse de l'acétate de carbonate de glycérol.

III.1.1. La synthèse de l'acétate de carbonate de glycérol (ECG-C2)

La réaction d'acylation du carbonate de glycérol avec l'anhydride acétique est une réaction exothermique. Le carbonate de glycérol est introduit en premier dans le réacteur batch, puis l'anhydride acétique (en excès : 1,5 équivalents molaires) est ajouté goutte-à-goutte afin de contrôler l'exothermicité de la réaction. Le mélange est alors porté à 70°C. La conversion de l'anhydride acétique libère de l'acide acétique en quantités stœchiométriques avec l'acétate de carbonate de glycérol formé durant la réaction. Au bout de 4h, tout le carbonate de glycérol est consommé et converti à 99% en acétate de carbonate de glycérol.
Pour diminuer la température de réaction à 50°C, la résine Lewatit® K2431 macroporeuse a été utilisée (1g par mole de CG) en tant que catalyseur hétérogène acide. Les conversions en carbonate de glycérol et le rendement en acétate de carbonate de glycérol ainsi obtenus sont élevés. Cette résine est facilement recyclable par simple filtration par rinçage à l'eau distillée. Cette résine est ensuite réactivée à l'aide d'une solution d'HCl jusqu'à obtenir un pH acide constant. Cette résine montre une activité catalytique de 90% après le premier recyclage.

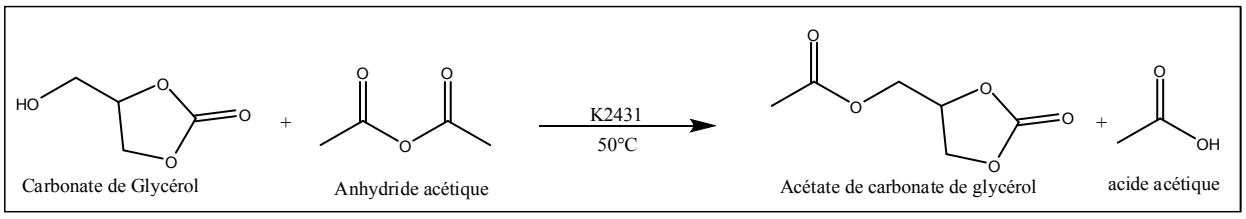


Figure 17 : synthèse de l'ECG-C2 par réaction du carbonate de glycérol et de l'anhydride d'acétique.

III.1.2. Purification par la technique du film mince évaporateur/séparateur

L'évaporateur à couche mince (figure 18) est un appareil utilisé dans l'industrie chimique pour l'obtention de produits de grande pureté. L'évaporateur couche mince type est composé d'une surface d'échange thermique tubulaire équipée d'une enveloppe de chauffage externe, et d'un

rotor à pales avec racleurs mobiles. Un film liquide est créé en contact avec les parois chaudes par le rotor à pales. L'évaporateur est utilisé pour des plages de vide allant de 0,3 à 55 mbar. Les avantages de l'évaporation en couche mince sont un écoulement turbulent très important pour le chauffage et le transfert de masse, et ce même pour les produits visqueux, par la circulation et le renouvellement constant du film, et un temps de séjour très court grâce à un volume de travail réduit et exempt de zone morte. Cette technique associée à une réduction de pression permet de traiter des produits sensibles et fragiles.

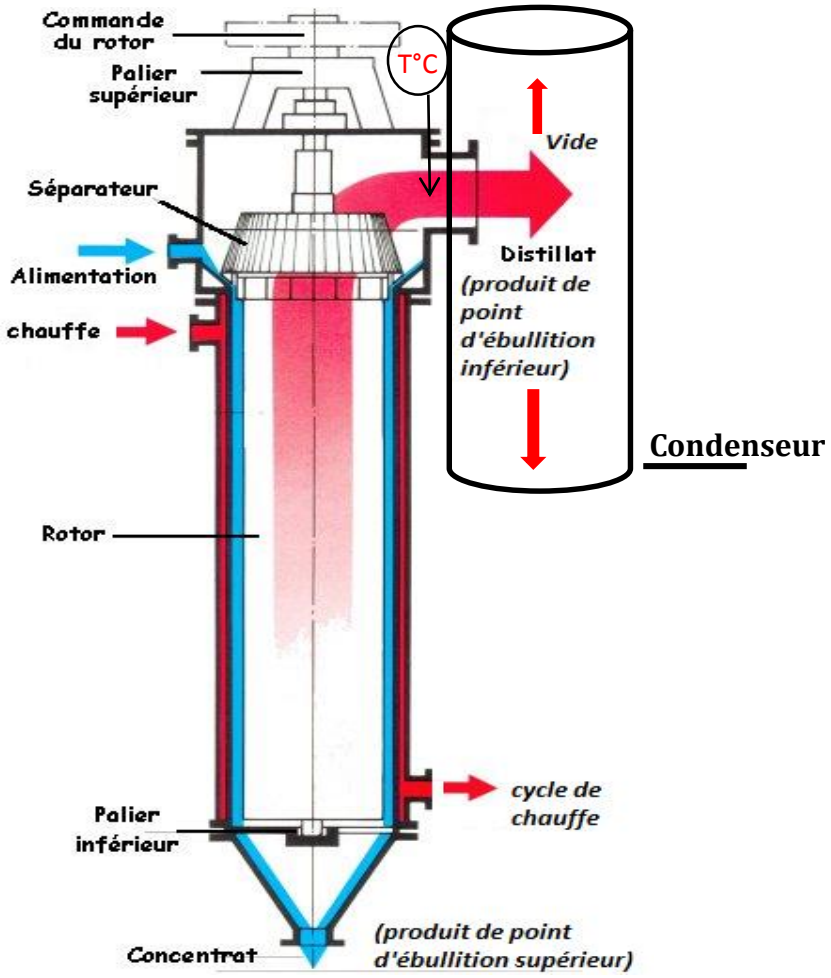


Figure 18 : schéma d'un évaporateur à couche mince

L'obtention d'un film mince, d'une épaisseur de quelques microns, favorise les phénomènes de transfert de chaleur et favorise la séparation rapide de produits de points d'ébullition différents. Cette technologie permet de réduire fortement le temps de résidence des molécules à des températures élevées, et donc la dégradation des molécules thermosensibles.

Elle est donc parfaitement adaptée à la purification des esters de carbonate de glycérol. Cette technique est utilisée dans l'industrie, ce qui rend possible un changement d'échelle de laboratoire.

Nous avons réalisé la purification de l'acétate de carbonate de glycérol à partir de brut réactionnel issu de l'acylation du carbonate de glycérol par l'anhydride acétique en présence de la résine Lewatit K2431 à 50°C pendant quatre heures. Ce milieu réactionnel est composé de l'ECG-C2, de l'anhydride acétique en excès, du catalyseur K2431 et de l'acide acétique.
Le brut réactionnel final est un milieu monophasique liquide contenant les particules de résine en suspension. La purification de l'ECG-C2 s'effectue en deux étapes :

- ✓ La filtration de la résine à l'aide d'un filtre classique avec une des mailles de taille millimétrique.
- ✓ La séparation du brut réactionnel par film mince. Cette étape consiste de trois cycles de séparation successifs :
    - Le premier cycle permet de récupérer l'acide acétique pur.
    - Le second cycle a pour but d'éliminer l'anhydride acétique résiduel n'ayant pas réagi.
    - Le distillat du troisième cycle contient l'acétate de carbonate de glycérol pur.

Les conditions de distillation sont décrites dans le tableau 3. Le débit lors de premier et deuxième passage est de 0,9 l/h, dans le troisième passage on réduit le débit à 0,5 l/h. le rendement de ces trois cycles est estimé à 85% massique.

Produit à distiller	Température de vapeur (°C)	Pression (mbar)
Acide acétique	45	55
Anhydride acétique	55	30
Acétate de carbonate de glycérol	140	0,3

Tableau 3 : condition de distillation par le film mince de l'ECG-C2

La pureté de l'acétate de carbonate de glycérol déterminée par chromatographie gazeuse et RMN ^{1}H est de 100%. L'ECG-C2 est obtenu sous forme liquide translucide huileuse.

En conclusion, la réaction d'acylation du carbonate de glycérol par l'anhydride acétique permet la synthèse de l'acétate de carbonate de glycérol avec une conversion totale du CG et une pureté élevée en ECG-C2. Le coproduit de cette réaction, l'acide acétique est valorisable.

III.2. Estérification du carbonate de glycérol avec les acides carboxyliques

III.2.1. La synthèse des ECG-C7, ECG-C9, ECG-C11 :1 et ECG-C18 :1

La réaction d'estérification est une réaction équilibrée qui conduit à la formation d'ester et d'eau lors de la réaction entre un alcool et un acide carboxylique, l'alcool étant le carbonate de glycérol. La réaction se fait en présence d'un catalyseur l'acide.

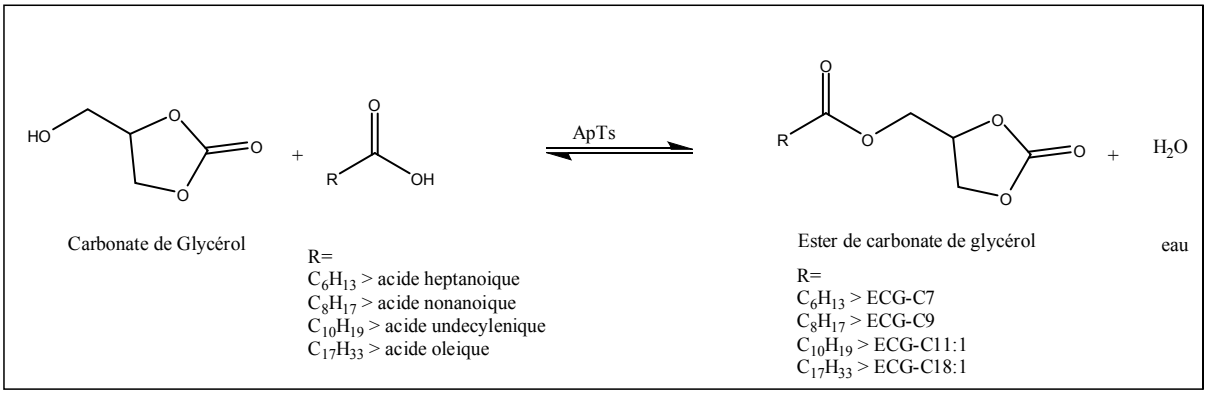


Figure 19 : Réaction d'estérification

Pour déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction, une élimination continue de l'eau formée est nécessaire. La mise en excès de l'un des réactifs peut également favoriser la formation d'ester.

L'utilisation d'un catalyseur acide est nécessaire. Les catalyseurs utilisés couramment sont des catalyseurs acides homogènes, tels que les acides minéraux (HCl, H_2SO_4), les acides organiques (acide para-toluène sulfonique), et des catalyseurs hétérogènes comme des résines échangeuse d'ion de type sulfonique, et des zéolites.

Nous nous sommes appuyés sur le savoir-faire de notre l'équipe sur des étude précédentes effectuées sur l'estérification du carbonate de glycérol avec des acides carboxyliques [6 - 49]. La synthèse de l'octanoate de carbonate de glycérol (ECG-C8) peut être réalisée sous pression réduite à température de 110°C avec la formation d'eau. L'octanoate de carbonate de glycérol

pur s'obtient alors après deux étapes simples: une extraction à l'eau pour éliminer le carbonate de glycérol n'ayant pas réagi et le catalyseur acide para-toluène sulfonique (ApTs), puis la distillation sous pression réduite de l'acide octanoique en excès.

Cette méthode de synthèse par estérification du carbonate de glycérol doit être adaptée en fonction des acides carboxyliques mis en jeu. Les conditions opératoires telles que la température et la pression appliquée et les rendements obtenus ainsi que la pureté des acides gras sont présentés dans le tableau 4. Tous les essais sont réalisés sur une durée de réaction de quatre heures d'un rapport molaire (acide gras/CG) de 2 et en présence de 1% de catalyseur Acide para toluène sulfonique (pourcentage molaire).

Acide gras	Pureté d'acide gras	ECG	Température (°C)	Pression (mbar)	Rendement en ECG %
C7	≥ 99%	ECG-C7	110	800	99,0
C9	≥ 96%	ECG-C9	110	700	97,0
C11:1	≥ 95%	ECG-C11 :1	110	400	92,0
C18:1	≥ 85%	ECG-C18 :1	118	100	90,0

Tableau 4 : Conditions de synthèse des esters de carbonate de glycérol

Le rendement de l'estérification diminue lorsque la chaîne alkyle de l'acide carboxylique augmente. L'augmentation de la longueur de la chaîne acyle de l'acide gras entraîne une non-miscibilité grandissante du carbonate de glycérol hydrophile et de la chaîne acyle hydrophobe. Le contact entre les co-réactifs est limité. L'augmentation de la taille de la chaîne acyle de l'acide carboxylique se traduit également par une diminution de la solubilité du catalyseur (ApTs) dans la phase hydrophobe. Ainsi l'élimination de l'eau formée au cours de la réaction implique l'application d'une pression réduite. La valeur de pression réduite est inversement proportionnelle à la taille de la chaîne acyle de l'acide carboxylique.

Dans le cas de l'estérification du carbonate de glycérol avec l'acide oléique, nous avons ajouté une quantité minimale (5% en volume) de solvant organique (xylène) qui forme un azéotrope avec l'eau et facilite le déplacement de l'équilibre de la réaction.

En conclusion ces travaux menés couplé à l'expérience de notre équipe ont permis d'amener la réaction d'estérification du carbonate de glycérol vers des meilleurs rendements. Cela est schématisé dans la figure 20. L'avancement réalisé sur le rendement d'estérification est dû à l'optimisation de conditions opératoires.

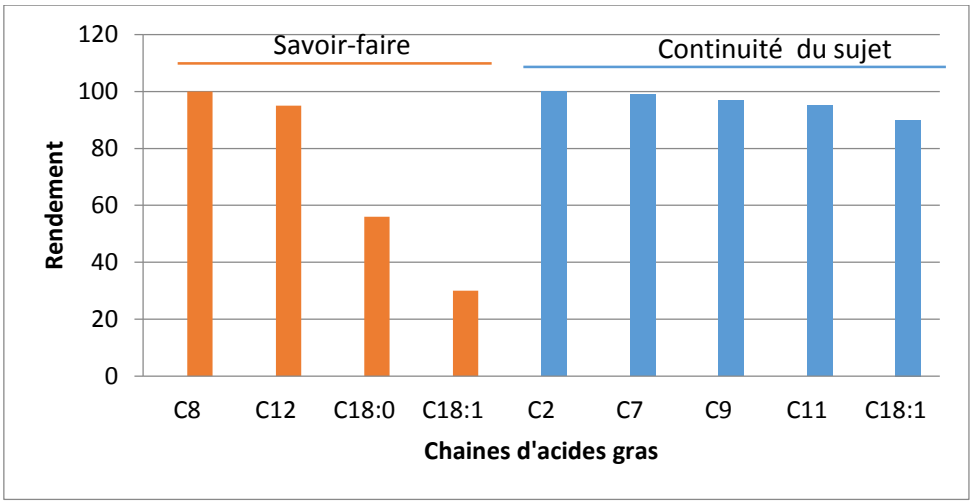


Figure 20 : Etat d'avancement dans la synthèse des ECG-Cn

III.2.2. Purification par la technique du film mince évaporateur/séparateur

Nous avons réalisé la purification de l'ECG-Cn à partir de brut réactionnel obtenu selon le protocole opératoire décrit dans le tableau 4. Ce milieu réactionnel est composé d'ECG-Cn, d'acide carboxylique en excès, de catalyseur ApTs et de carbonate de glycérol résiduel.
Le brut réactionnel final est milieu monophasique liquide. La purification de l'ECG-Cn s'effectue en deux étapes :

- On procède à une extraction liquide/liquide avec de l'eau pour éliminer du milieu réactionnel le carbonate de glycérol non réagi et le catalyseur ApTs très soluble dans l'eau. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium.

- La seconde étape consiste à réaliser la distillation sous pression réduite de l'acide carboxylique sur réacteur séparateur film mince.

Apres distillation de l'acide carboxylique, le concentrat (figure 18) est majoritairement constitue de l'ECG-Cn. Les conditions optimisées de distillations des acides carboxyliques par film mince sont présentées dans le tableau 5. Les distillations sont réalisées sur une période de 3 heures avec un débit de 0,2 l/h.

Produit à distiller	Température d'ébullition (P=1atm)	Température de vapeur (°C)	Pression réduite (mbar)	Aspect physique	Rendement massique de distillation
Acide hepatnoïque	223	100	6	Liquide huileux	88%
Acide nonanoïque	254	100	0,6	Liquide huileux	72%
Acide undecylénique	275	115	0,6	Solide blanc (<25°C)	80%
Acide oléique	360	145	0,1	Liquide huileux jaunâtre	18%

Tableau 5 : Conditions de distillation des acides carboxyliques par réacteur séparateur film mince

Le rendement de distillation de l'acide carboxylique diminue lorsque la longueur de la chaîne acyle augmente. L'acide carboxylique récupéré peut être ré-utiliser dans une réaction d'estérification.

Le tableau 6 indique les puretés et les aspects physiques des esters de carbonate de glycérol obtenus après la purification par film mince.

ECG-Cn	Pureté par CPG	Aspect physique à température ambiante
ECG-C7	94%	Liquide huileux jaunâtre
ECG-C9	76%	Solide blanc nacré
ECG-C11:1	85%	liquide brun, visqueux
ECG-C18:1	60%	liquide brun, très visqueux.

Tableau 6 : Pureté et aspect physique de l'ECG-Cn obtenu par estérification

La pureté de l'ester de carbonate de glycérol est liée à l'efficience de l'étape de distillation par film mince car récupéré dans le fond du ballon.

Le produit final est constitué des esters de carbonate de carbonate de glycérol, valeurs données dans le tableau 6, complété par la présence d'acide gras en excès et le CG non réagit.

Ces travaux des synthèses ont permis de préparer les esters de carbonate de glycérol (ECG-C2, ECG-C7, ECG-C9, ECG-C11:1, et ECG-C18:1) dans des conditions opératoires douces de température et nécessite une pression réduite avec l'élimination de l'eau formée. Ces conditions opératoires sont extrapolables à l'échelle industrielle.

Les ECG-Cn synthétisés serviront de monomères pour étudier la réaction de l'oligomérisation

III.3. Analyse des milieux réactionnels de l'estérification du carbonate de glycérol

III.3.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

L'état d'avancement des réactions de synthèse des esters de carbonate est suivi par CPG. Cette analyse permet d'évaluer les rendements et les puretés en esters de carbonate de glycérol issus des milieux réactionnels.

Le dosage par étalonnage interne repose sur l'ajout en quantité parfaitement connue et unique, dans toutes les solutions étalon et tous les échantillons, d'une molécule qui sert de référence durant les phases de l'analyse. Le dosage, plutôt que d'être fait de façon absolue à partir d'une droite d'étalonnage de l'analyte cible (étalonnage externe), se fait de façon relative par rapport à cette molécule de référence, appelée étalon interne, ici l'octanol. La droite d'étalonnage obtenue est présentée en figure 21.

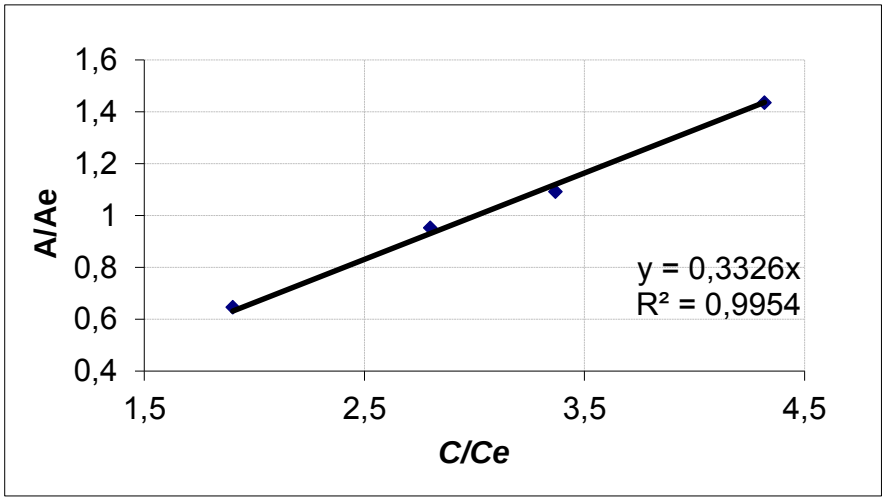


Figure 21: Droite d'étalonnage CPG du carbonate de glycérol. Etalon interne : octanol

Le temps de rétention des esters de carbonate de glycérol est présenté dans le tableau 7 et le temps de rétention des réactifs dans le tableau 8.

ECG	**ECG-C2**	**ECG-C7**	**ECG-C9**	**ECG-C11 :1**	**ECG-C18 :1**
t_R (min)	8,889	10,332	11,435	9,513	10,911

Tableau 7: Temps de rétentions en CPG des esters de carbonate de glycérol

Réactifs	**Anhydride acétique**	**Acide heptanoïque**	**Acide nonanoïque**	**Acide undécylénique**	**Acide oléique**	**Carbonate de glycérol**
t_R (min)	2,15	5,95	10,05	8,14	9,76	9,95

Tableau 8: Temps de rétentions en CPG des acides d'estérification et de carbonate de glycérol

III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les esters de carbonate de glycérol présentent deux types de fonction ester :

1- Une fonction diester endocyclique
2- Une fonction ester exocyclique linéaire

Nous avons pu suivre la formation des esters de carbonate de glycérol dans les milieux réactionnels par des analyses de spectroscopie infrarouge.

Les analyses sont effectuées à température ambiante (25°C) sur un spectromètre BRUKER Tensor 27 muni d'un détecteur DTGS. Les esters de carbonate de glycérol ont été analysés sur des pastilles KBr.

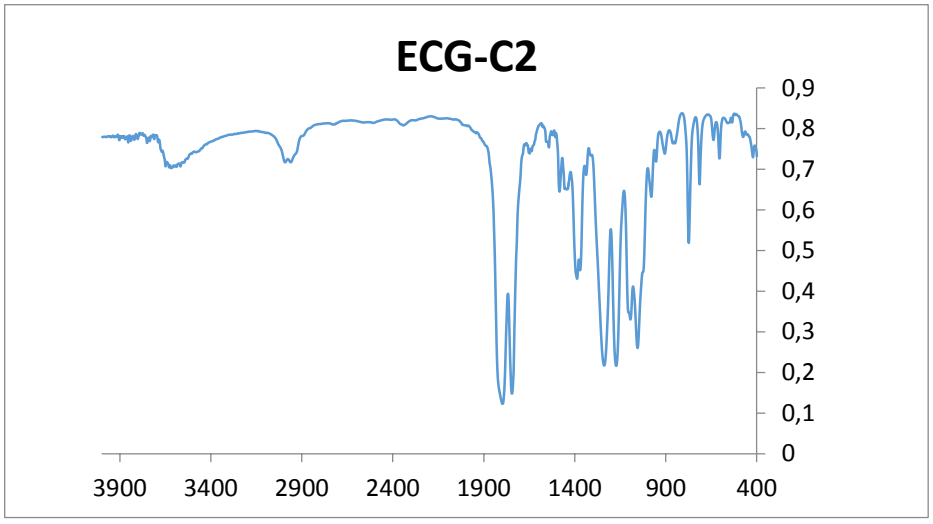


Figure 22 : Spectre IRTF de l'acétate de carbonate de glycérol sur pastille de KBr.

Les bandes caractéristiques de différents esters de carbonate de glycérol sont présentées dans le tableau 9.

Attribution	ECG-C2	ECG-C7	ECG-C9	ECG-C11 :1	ECG-C18 :1
Allongement de C=O de carbonate cyclique	1797,5	1803,2	1795,3	1790,4	1799,1
Allongement de C=O de l'ester aliphatique formée	1745,3	1741,5	1740,5	1738,3	1744,2

Tableau 9 : bandes d'absorption infrarouge des esters de carbonate de glycérol (en cm^{-1})

La spectroscopie infrarouge est adaptée à l'analyse de milieux lipidiques complexes, elle nous a permis de définir les bandes d'absorption caractéristiques des esters de carbonate de glycérol.

La vibration d'élongation entre 1790,4 cm^{-1} et 1803,2 cm^{-1} est caractéristique de la fonction carbonyle du groupement carbonate cyclique. La vibration d'élongation entre 1738,3 cm^{-1} et 1745,3 cm^{-1} est caractéristique de la fonction ester exocyclique des esters de carbonate de glycérol.

Les fonctions carbonyles des groupements ester exocyclique et carbonate cyclique sont clairement identifiées sur les spectres infrarouges des esters de carbonate de glycérol. Ces fonctions serviront de traceurs de l'oligomérisation de ces esters de carbonate de glycérol par l'analyse des oligomères par spectroscopie infrarouge. Ces fonctions sont aussi de traceurs de ces composés en application agronomique.

III.3.3. Caractérisation des esters de carbonate de glycérol par RMN

Les analyses RMN ^{1}H ont été réalisées sur un appareil Brucker Fourier 300 MHz dans du chloroforme deutéré ($CDCl_3$).

Nous avons établi les caractéristiques RMN du proton ^{1}H et carbone ^{13}C du groupement carbonate cyclique et de la chaîne acyle des esters de carbonate de glycérol. Les déplacements chimiques pour les ECG-C2, ECG-C7, ECG-C9, ECG-C11 :1 et ECG-C18 :1 sont réunis dans le tableau 10 et tableau 11.

L'indexation des hydrogènes et carbones des esters de carbonate de glycérol est présentée dans la figure 23. Les hydrogènes de motifs glycériliques sont marqués en vert et repérés H1, H1' pour les hydrogènes du groupement méthylène exocyclique, H3 et H3' pour les hydrogènes du groupement méthylène endocyclique et H2 pour le groupement méthine endocyclique. Les hydrogènes et carbones du groupement acyle d'ester sont indexés par des chiffres en noir.

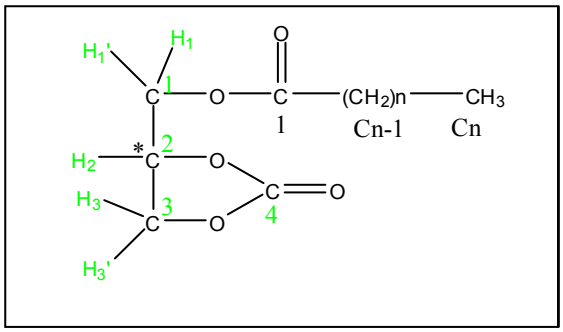


Figure 23 : Indexation des ester de carbonate de glycérol

III.3.3.1. Assignation des hydrogènes des esters de carbonate de glycérol (RMN ^{1}H)

Assignation	Multiplicité	ECG-C2	ECG-C7	ECG-C9	ECG-C11 :1	ECG-C18 :1

H_2	M	4,95	4,95	4,96	4,91	4,97
H_1, H_1'	M	4,58	4,58	4,54	4,51	4,59
H_3, H_3'	M	4,22-4,58	4,23-4,45	4,24-4,43	4,20-4,40	4,26-4,47
CH_2 (C2)	T		2,30	2,29	2,32	2,34
CH_2 (C3)	M		1,52	1,52	1,64	1,59
CH_2 (autres)	M		1,18-1,28	1,22	1,18-1,29	1,22-1,28
CH_3 (Cn)	T *	S* à 2,13	0,83	0,81	-	0,84
CH_2 (en α de C=C)	D				2,18	1,97
H-C=C	T				5,45	5,30
H_2-C=C	M				5,01-5,09	

Tableau 10 : Déplacements chimiques (en ppm) des hydrogènes des esters de carbonate de glycérol (RMN ^{1}H)

Lors de l'assignation des atomes d'hydrogènes du groupement cyclocarbonate des esters de carbonate de glycérol, on observe parmi les quatre protons H1, H1', H3 et H3', trois hydrogènes donnant des signaux superposés et formant un massif complexe alors que le quatrième hydrogène donne un signal isolé de la forme d'un triplé. L'ensemble de hydrogènes H1, H1', H3 et H3' forme un massif complexe. L'hydrogène H2 est observé en forme de massif complexe dû au couplage avec les quatre protons voisins. Cela est dû à l'inéquivalence magnétique des hydrogènes du groupe méthylène exocyclique, méthylène endocyclique et l'hydrogène de groupe methine.

Les chaînes acyles contiennent trois types d'atomes d'hydrogènes : hydrogènes de méthyle (CH3), de méthylène (CH2) et methines (=CH).

Dans le cas de l'ECG-C2, le pic des 3 hydrogènes de groupement méthyle de l'acétate présent sous forme d'un singulet à 2,13 ppm servira de traceur lors de l'oligomérisation. Concernant les autres ECG-Cn, c'est le pic caractéristique des 2 hydrogènes du groupe méthylène de C2 (ou C_{n-1}) qui servira de traceurs de la réaction d'oligomérisation.

III.3.3.2. Assignation des carbones des esters de carbonate de glycérol (RMN ^{13}C)

Carbone	ECG-C2	ECG-C7	ECG-C9	ECG-C11 :1	ECG-C18 :1
1 et 3	63,07 et 66,13	62,88 et 66,07	62,87 et 66,07	62,29 et 66,12	62,87 et 66,09
2	74,01	74,03	73,91	73,94	73,91
4	154,4	154,58	154,55	154,73	154,54
C1	170,48	173,38	173,33	173,95	173,24
C2	20,53	33,91	33,92	33,79	33,88
C3		24,77	24,48	24,09	24,76
C4		28,73	29,19	Massif entre 28,90 et 29,72	Massif entre 29,05-29,79
C5		31,42	31,81		
C6		22,47	29,01		
C7		14,03	24,78		
C8			22,66		27,17
C9			14,13	34,12	129,81
C10				139,16	130,05
C11				114,19	27,21
C12					Massif entre 29,05-29,79
C13					
C14					
C15					
C16					31,95
C17					22,73
C18					14,12

Tableau 11 : Déplacements chimiques (en ppm) des carbones des esters de carbonate de glycérol (RMN ^{13}C)

Le déplacement chimique du carbone du carbonyle de la fonction carbonate cyclique de l'ester de carbonate de glycérol est quasiment stable autour de 154,5 ppm, une faible variation a été observé entre 154,4 et 154,7 ppm. Pareillement pour les carbones glycériliques 1,2, et 3 des variations insignifiantes ont été observés vis-à-vis les différents esters de carbonate de glycérol analysés.
Les signaux caractéristiques du carbone du carbonyle du groupement carbonate cyclique (entre 154,4 et 154,7ppm) serviront de traceurs des fonctions carbonates de l'ECG-Cn et de leur oligomères.

III.3.4. Caractérisation des esters de carbonate de glycérol par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet de confirmer la structure des esters de carbonate de glycérol synthétisés par la présence de leurs ions moléculaires M+1 ou M+18. L'ionisation chimique est réalisée en présence de NH_3 en introduction directe, ce qui entraîne une faible fragmentation des molécules.

Esters de carbonate de glycérol	Formule brute	Masse molaire	M+1		M+18	
			Pics	Abondance %	Pics	Abondance %
ECG-C2	$C_6H_8O_5$	160	161,0	1,2	178,0	100,0
ECG-C7	$C_{11}H_{18}O_5$	230	231,1	4	248,1	100,0
ECG-C9	$C_{13}H_{22}O_5$	258	259,1	8	276,1	100,0
ECGC-11:1	$C_{15}H_{24}O_5$	284	285,1	7	302,1	100,0
ECGC-18:1	$C_{22}H_{38}O_5$	382	383	0,6	400,2	100,0

Tableau 12 : Caractérisation des esters de carbonate de glycérol par spectrométrie de masse en ionisation chimique par NH3

Les spectres de masse des esters de carbonate de glycérol sont caractérisés par la seule présence des pics de masse (M+1) et (M+18), chacun de ces pics constitue un massif correspondant à la présence d'isotope et à la perte ou gain d'hydrogène.

L'analyse par spectrométrie de masse par ionisation chimique à NH_3 nous a permis d'identifier les esters de carbonate de glycérol par leur masse moléculaire. L'absence des pics parasites a permis de vérifier la pureté des molécules par l'absence de pics parasites.

Conclusion :

Les techniques analytiques infrarouges, RMN ^{1}H, RMN^{13}C et spectrométrie de masse, permettent de caractériser les structures des esters de carbonate de glycérol. Pour chaque technique analytique, des traceurs ont été identifiés et séviront à suivre l'évolution des molécules lors des transformations chimiques conduisant à l'obtention d'oligomères à partir des ECG-Cn.

IV. Les oligomères des esters de carbonate de glycérol

Un savoir-faire a été acquis par notre équipe de recherche sur la préparation des oligomères de carbonate de glycérol partiellement acylés. Ces oligomères ont été obtenus par une acylation partielle des oligomères de carbonate de glycérol à terminaison hydroxyle ou hydroxy-méthyle libre. Ils ont été préparés à partir d'un mélange réactionnel de carbonate de glycérol, de glycérol en tant qu'amorceur organique et en présence de sulfate de zinc pour le rôle d'amorceur métallique. Ce protocole d'oligomérisation est décrit dans le brevet FR2880025 [39]. Ces oligomères ont des structures génériques avec deux motifs répétitifs partialement acylés, motif carbonate et motif éther (figure 22).

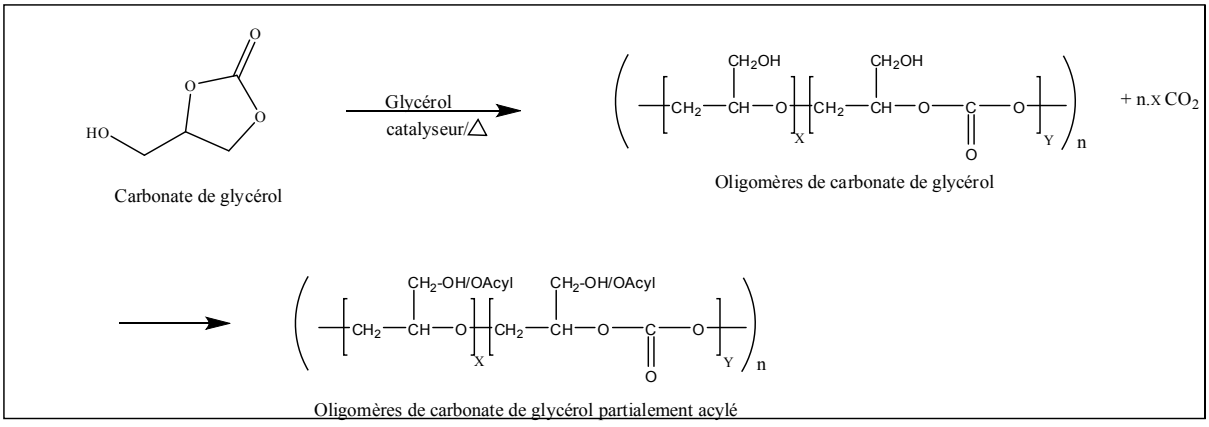


Figure 22 : Stratégie de synthèse des oligomères de carbonate de glycérol [39, 58]

Dans le cadre de cette thèse, les esters de carbonate de glycérol sont utilisés comme monomères d'oligomérisation pour l'obtention des oligocarbonate/oligoglycérol acylés. Différents amorceurs, dont le glycérol, ont été testés. L'action de catalyseurs métalliques et organométalliques a été comparée (Figure 23).

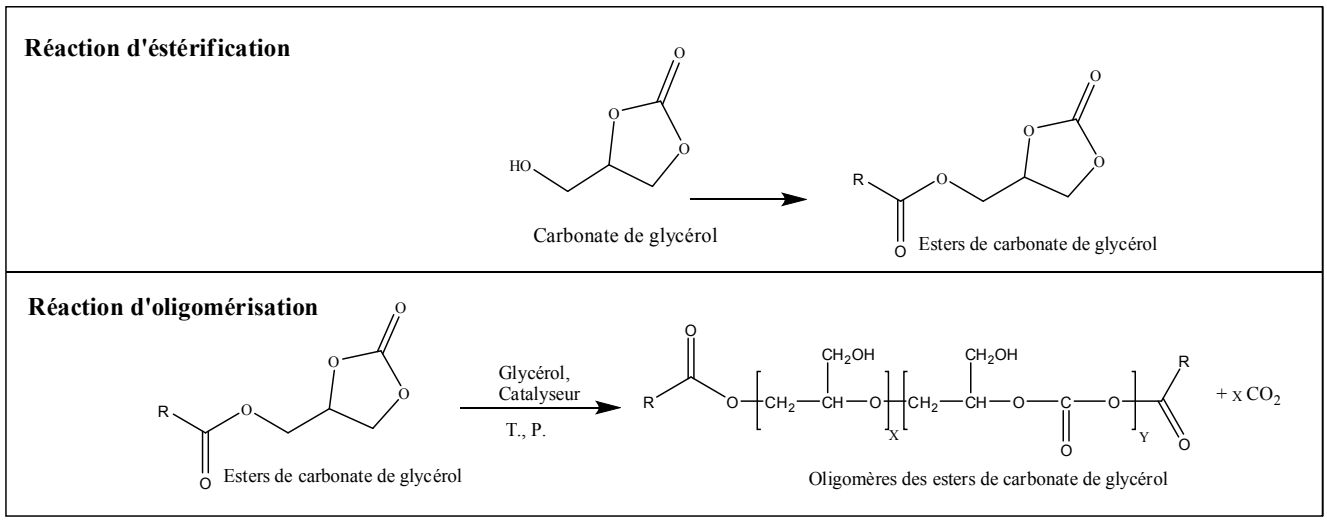


Figure 23 : Stratégie de synthèse des oligomères d'ester de carbonate de glycérol

L'utilisation de carbonate cyclique en polymérisation date de 1930, lorsque Carothers et *al*. [59] ont étudié la polymérisation du carbonate de triméthylène (TMC) et obtenu un poly(TMC) par le chauffage de carbonate de triméthylène en présence de traces de K_2CO_3. Deux approches principales pour l'utilisation de carbonates cycliques ont été étudiées au cours des 30 dernières années. Brunelle et *al*. [50, 60, 61] ont étudié la synthèse des oligomères de carbonate cycliques aromatiques et leur utilisation dans la préparation de bisphénol A polycarbonates, les copolymères et les composites. La seconde approche a été menée par Kricheldorf [62 - 64], Höcker [65 - 67], Vogdanis [68 - 69] et Endo [70 - 73] qui se sont focalisés sur l'utilisation de carbonates aliphatiques cycliques comme monomères pour la préparation de polycarbonates et copolymères avec d'autres monomères hétérocycliques.

Généralement, les conditions de synthèse, la thermodynamique de la réaction et la nature du produit obtenu à partir du carbonate cyclique à six chaînons, sont beaucoup plus favorables

pour réaliser la réaction d'ouverture du cycle « ROP », pour l'obtention de polycarbonate, que pour la polymérisation de carbonate cyclique à cinq chaînons qui est défavorisée.
Par exemple, la polymérisation du carbonate cyclique à six chaînons peut être réalisée dans des conditions relativement douces et pendant une courte durée (entre 0,5 et 3 heures) pour produire un homopolymère de type polycarbonate avec un poids moléculaire important pouvant atteindre 60 000 g/mol. Ces polycarbonates ont été utilisés dans plusieurs domaines d'application tels que la pharmacie, les plastiques, l'agrochimique, l'électronique, le stockage de données, et comme matériaux de construction [74].

Par contre, la polymérisation du carbonate d'éthylène ou du carbonate de propylène à 5-chaînons [68] est réalisée à haute température (170-180°C) et pendant une longue durée (entre 72 et 96 heures) pour produire un copolymère carbonate/éther dû à un dégagement de CO_2 pendant la polymérisation. Une autre approche a été étudiée par Kéki et *al*. [75]. Elle fait appel à la voie d'oligomérisation du carbonate cyclique à 5-chaînons (carbonate de propylène) en diminuant le temps de réaction pour obtenir des oligomères carbonate/éther ayant un poids moléculaires qui varie entre 560 et 760 g/mol.

Cette différence en réactivité chimique est issue principalement des limitations thermodynamiques décrites dans la partie suivante.

IV.1. Point bibliographique sur l'ouverture du cycle carbonate à 5 chaînons

IV.1.1. Approche thermodynamique

Contrairement au carbonate cyclique à six chaînons, la polymérisation ou l'oligomérisation par l'ouverture de cycle des carbonates cycliques à 5-chaînons se réalise avec une difficulté thermodynamique et une perte partielle et importante d'unités carbonates (jusqu'à 50%) [76]. Cette perte est indispensable pour la formation des polymères ou oligomères [77]. Perte ou rétention de CO_2 est un dilemme.

La différence d'énergie libre de Gibbs doit devenir négative pour que la réaction se fasse spontanément (équation 1).

$$\Delta Gp = \Delta Hp - T\Delta Sp \qquad \textbf{Equation 1}$$

L'énergie libre de polymérisation comprend un terme d'enthalpie ΔH_p et un terme d'entropie ΔS_p. Le déroulement de la réaction de polymérisation dépend des valeurs relatives de ces deux termes. Les valeurs de l'enthalpie de polymérisation du carbonate cyclique à cinq chaînons (carbonate d'éthylène) et du carbonate cyclique à six atomes (TMC et DTC) sont présentées dans le tableau 13.

Monomères	**ΔH de polymérisation** (KJ/mol)	**ΔG de polymérisation**
Carbonate d'éthylène	124.5	Petite négatif ou positif
Carbonate de triméthylène (TMC)	-26.37	Grande negatif
2,2-dimethyl carbonate de triméthylène (DTC)	-5.02	Grande negatif

Tableau 13 : Les enthalpies de polymérisation par ouverture de cycle [128]

Pour les cycles à six-chaînons, l'enthalpie d'ouverture du cycle est négative, voire largement négative pour le TMC. Il en résulte une ouverture plus spontanée et facile. En ce qui concerne l'enthalpie d'ouverture de cycle à cinq chaînons, la valeur positive représente une barrière énergétique à surmonter, ce qui explique la haute température nécessaire lors de la polymérisation du carbonate d'éthylène.

IV.1.2. Polymérisation par ouverture de cycle : catalyse, température, temps de réaction

La polymérisation de carbonates cycliques se déroule par l'ouverture du cycle carbonaté à cinq et six chaînons. Cette ouverture est favorisée par des catalyseurs organométalliques, catalyseurs métalliques et catalyseurs organiques.

IV.1.2.1. Mécanismes de polymérisation par ouverture de cycle carbonate à six chaînons

Catalyse organométallique :

Kricheldorf et *al*. [78] ont été les premiers à publier sur la polymérisation du TMC par ouverture de cycle initiée par Sn-Oct_2, l'utilisation de ce catalyseur ayant également été citée par d'autres chercheurs [79 - 82]. Le mélange est chauffé à une température de 100 - 120 °C pendant une durée comprise entre 41 et 46 heures, conditions qui favorisent le mécanisme d'ouverture. A des températures plus basses, un co-initiateur de type hydroxyle (R-OH) est nécessaire pour

une polymérisation suffisamment rapide (72 heures). Ce co-initiateur a été incorporé dans la chaîne et forme des groupes terminaux carbonatés. L'initiation et la propagation suivent le modèle du mécanisme de coordination-insertion normale. A des températures supérieures à 120 °C, le TMC peut subir une insertion directe dans la liaison Sn-Oct, des chaînes polyTMC avec un groupe terminal d'ester octanoate étant ainsi formé. En outre, les masses moléculaires (Mn) peuvent être contrôlées *via* le rapport monomère/initiateur, et des polymères de haut poids moléculaire (7000-51000) peuvent être obtenus par des réactions à 160 °C pendant une courte durée (2-4 hr).

De plus, Darensbourg et *al*. [83 - 84] ont rapporté l'utilisation de métaux biocompatibles (tels que Mg, Ca, Fe, Zn et Al). Les complexes salen (figure 24) sont connus comme étant des dérivés de bases de Schiff. Etant donné que les complexes salen M (II) ne possèdent pas de nucléophile interne pour l'étape d'initiation de la chaîne, la présence d'un initiateur anionique (co-catalyseur) obtenu à partir de n-$Bu_4N^+Cl^-$ ou PPN^+ N_3^-[μ-nitrido-bis(triphenylphosphine)] est nécessaire pour former un système catalytique efficace pour la polymérisation par ouverture de cycle de carbonate de triméthylène (TMC).

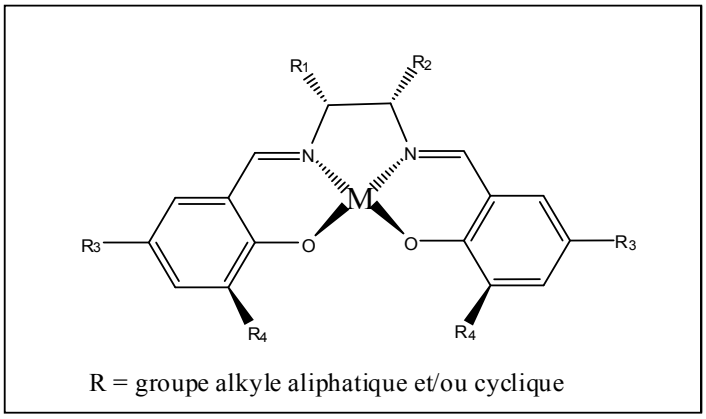


Figure 24: Structure du complexe Salen

Hovestadt et *al*. [85] ont cité un catalyseur particulier, la tétraphénylporphyrine aluminium, qui porte un groupe alcoolate d'aluminium (figure 25). Cet initiateur, également connu comme le «catalyseur de Inoue », est utile pour des réactions impliquant des carbonates cycliques à 5 chaînons et est utilisé pour la préparation de copolymères séquencés par un ou deux polycarbonate blocks [85]. L'initiation se produit par l'addition nucléophile de l'alcoolate d'aluminium et de tétraphénylporphyrine (RO-Al-TPP) au groupe carbonyle du carbonate. Les caractéristiques fonctionnelles de ce catalyseur sont d'un grand intérêt car il est responsable de

l'étape d'initiation de la « ring opening polymerization » par l'ouverture de cycle carbonate en conservant la fonction carbonate.

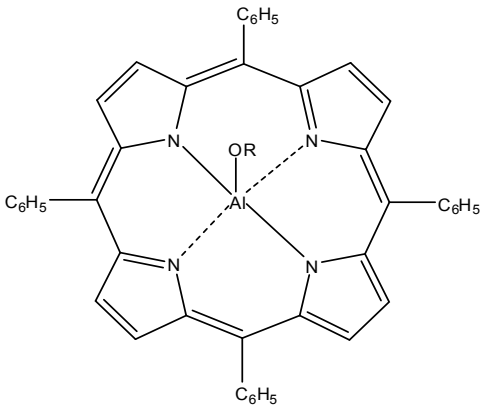


Figure 25: Structure de RO-Al-TPP

Cette activité catalytique de RO-Al-TPP qui favorise la rétention de fonction carbonate peut être expliquée par le travail réalisé par Inoue et *al*. [86] sur la copolymérisation des époxydes et du dioxyde de carbone à l'aide de catalyseur métallo-porphyrine. Cette famille de catalyseurs a montré une efficacité particulière dans l'ouverture de cycle époxyde agissant comme accepteur de CO_2 pour fabriquer des polycarbonates dans des conditions douces (température =25°C, pression= 1 atm.). Les limitations de l'utilisation de ce type de catalyseur sont dues à son prix élevé, à l'étape supplémentaire de préparation du catalyseur et à la difficulté de récupérer le catalyseur pour le recycler. Ce sont des freins à la valorisation économique du catalyseur métallo-porphyrine.

Les éléments du groupe 1 tels que le lithium (C_4H_9Li), rubidium(Rb_2CO_3), césium(Cs_2CO_3) et potassium (K_2CO_3, $KHCO_3$, KOH, *t*BuO-K) ont été utilisés comme catalyseurs dans la polymérisation par l'ouverture de cycle de carbonate à 5-chaînons, la polymérisation étant réalisée à haute température (150-180°C) pendant plusieurs jours (72-96 heures) [69].

Les métaux du groupe 3 et les lanthanides sont également étudiés pour la polymérisation par l'ouverture de cycle des carbonates cyclique à 6-chaînons. L'avantage de l'utilisation de lanthanides est la rapidité de réaction (3 minutes de temps de réaction) et les conditions douces (55°C). Ils présentent cependant comme inconvénients leur préparation délicate, leur coût relativement élevé, et le risque sanitaire que nécessite la manipulation des milieux réactionnels au cours de la purification des produits finis.

Catalyse organique :

L'utilisation de composés organiques tels que les amines [87 - 88] ou les guanidines (figure 26) en tant que catalyseurs pour la polymérisation par ouverture de cycle de TMC a été reportée par Nederberg [89] et Mindemark [90]. Selon le catalyseur utilisé, la réaction se déroule à une température comprise entre 50 et 80°C pendant une durée variable (15 min - 8 hr).

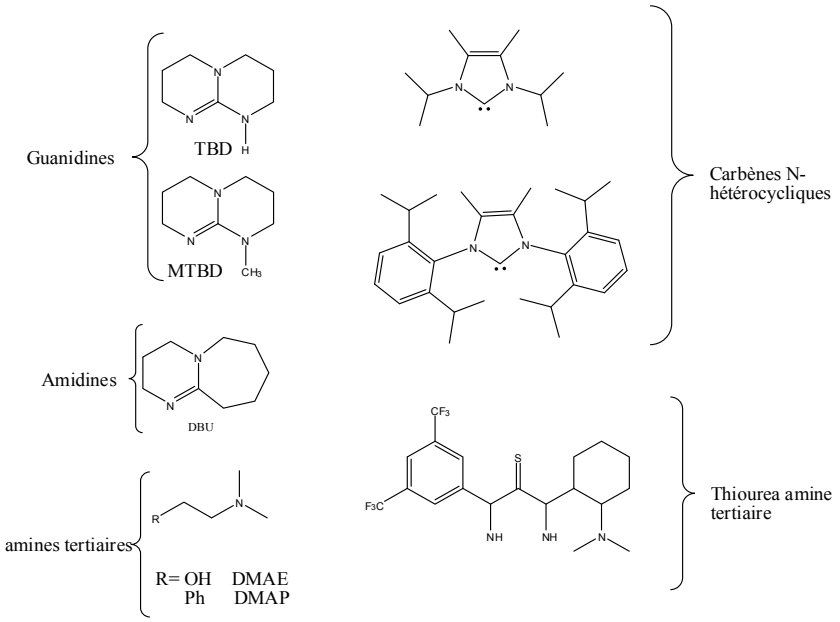


Figure 26: Catalyseurs de polymérisation par ouverture de cycle

Les catalyseurs organiques peuvent être des acides forts de Brønstëd qui permettent l'activation du monomère électrophile. L'acide triflique (TfOH), l'acide méthane-sulfonique (MSA), et l'acide trifluoroacétique (TFA) [91 - 92] sont efficaces en tant que catalyseurs pour la polymérisation par ouverture du cycle de carbonate cycliques à 6-chaînons où la réaction se déroule à température ambiante pendant 24 heures pour donner une conversion quasiment complète. L'association entre un acide triflique et un métal tels que Sc, Al, Ca, et Zn a été réalisée pour obtenir des catalyseurs type $Sc(OTf)_3$, $Al(OTf)_3$, $Ca(OTf)_2$, et $Zn(OTf)_2$ pour la polymérisation du TMC. La réaction est réalisée dans une plage de température comprise entre 110 et 150°C pendant une période qui varie entre 30 et 160 minutes [93].

Selon Kobayashi et al.[94] l'utilisation d'enzymes a également été citée comme catalyseur organique dans la polymérisation par ouverture de cycle du carbonate cyclique à 6-chaînons[94 - 100]. Dans le cas de polymérisation par ouverture de cycle du DTC, la réaction exige un chauffage à 120°C pendant quatre jours ce qui limite l'extrapolation industrielle de cette voie de synthèse organique.

Alors que des dizaines de catalyseurs ont été évalués par le passé, il ne nous apparaît pas nécessaire dans ce travail de thèse de répéter ou imiter les études précédentes pour le choix d'un catalyseur, l'essentiel étant de comprendre le rôle de la catalyse dans le mécanisme d'ouverture de cycle et de sélectionner un catalyseur adapté aux applications agricoles finales.

IV.1.2.2. Mécanismes de polymérisation par ouverture du cycle carbonate à cinq chaînons

Parmi les propositions mécanistiques qui peuvent nous aider dans nos recherches, le suivi par RMN réalisé durant la polymérisation du carbonate d'éthylène apparaît comme un bon support.

Lee et *al*. [101] ont indiqué qu'il y avait deux voies possibles pour faire réagir le monomère pendant la polymérisation ; soit par attaque au niveau du carbone de carbonyle, soit par attaque à l'atome de carbone d'alkylène. D'un point de vue cinétique, l'attaque de carbonyle (voie 1 figure 27) est favorisée par rapport à l'attaque alkylène (voie 2 figure 27). Cependant, cette attaque de carbonyle (kc) est réversible et le produit que l'on obtient n'est pas stable. D'autre part, d'un point de vue thermodynamique, le monomère cyclique (plus stable) est favorisé par rapport au polymère et l'attaque sur l'atome de carbone d'alkylène est irréversible et accompagnée d'une perte de CO_2. Par conséquent, le mécanisme le plus probable comprend à la fois une attaque du carbone alkylène, et une attaque de carbone du carbonyle.

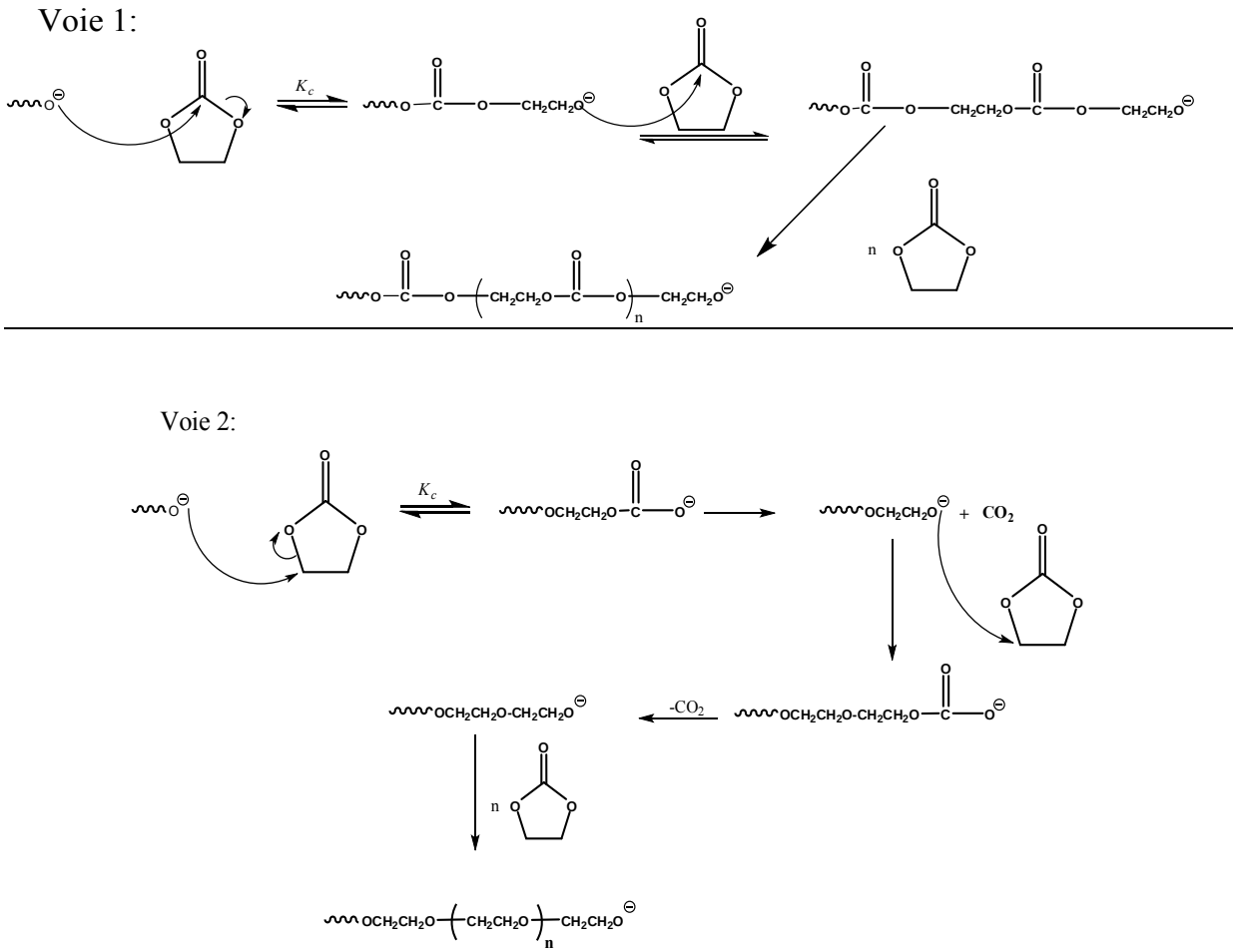


Figure 27 : Mécanismes d'ouverture de cycle à cinq atomes

L'oligomérisation de carbonate de propylène à 5-chaînons a été étudiée par Kéki et *al*. [75, 76] en présence de bisphénol A et de $KHCO_3$, le milieu réactionnel étant agité pendant 24 heures à 160°C sous atmosphère inerte. La réaction produit un mélange de dimères, trimères et oligomères avec un poids moléculaire qui varie entre 560 et 760 g/mol.[75, 76]

Guerin et *al.* [102] ont utilisé des esters cycliques (lactones) dans la polymérisation de carbonate cyclique à 5-chaînons (carbonate d'éthylène). La copolymérisation se déroule sans décarboxylation. Les copolymères sont obtenus avec de hauts poids moléculaires (6000-9300 g/mol^{-1}). La polymérisation du carbonate cyclique à 5-chaînons est toujours accélérée par un amorceur organique de type récepteur de CO_2. C'est le biais utilisé à chaque fois que les cycles à 5-chaînons sont impliqués dans l'ouverture du cycle. La propagation de la réaction est assurée et la rétention du CO_2 est améliorée.

IV.1.3. Les travaux de l'équipe : du glycérol aux oligomères de CG

Après l'étude et la mise au point d'un procédé de production de carbonate de glycérol, la suite des travaux de recherche a été de développer un procédé pour l'oligomérisation du carbonate de glycérol. Pour cela, nous nous appuyons sur l'option d'obtenir des oligomères de carbonate de glycérol par un procédé « one pot » (figure 28) tel que le procédé décrit dans le brevet WO 2006/021676 A2 [39]. Cette invention contient un procédé en deux étapes : dans un premier temps, le glycérol, l'urée et le catalyseur (sulfate de zinc monohydrate) ont été introduits, puis chauffés à une température fixée (température optimisée = 140°C, et une pression = 30 mbar) pendant une durée donnée (temps optimisé = 360 minutes). Dans un deuxième temps, le mélange réactionnel issu de la première étape contenant du carbonate de glycérol formé *in-situ*, du glycérol et du sulfate de zinc est chauffé à la température d'oligomérisation (220°C) pendant une durée optimale de 150 minutes [39].

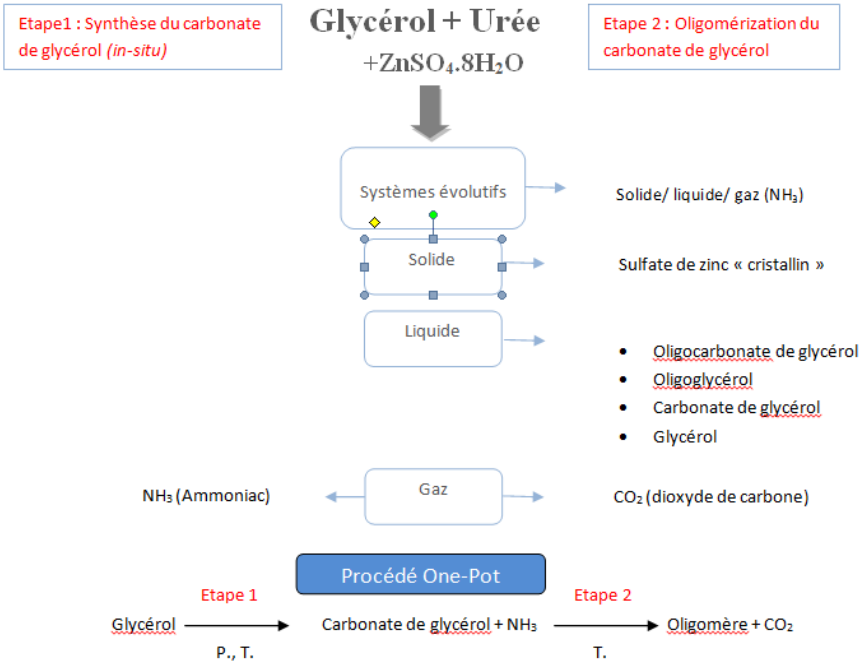


Figure 28 : Procédé « one pot » d'oligomérisation du CG *in situ*

En sortie de procédé, le brut réactionnel contient des oligomères de carbonate de glycérol, des oligomères de glycérol, du carbonate de glycérol et du glycérol résiduels. Les oligomères de carbonate de glycérols obtenus sont des homo-oligomères et des hétéros oligomères (Figure 29).

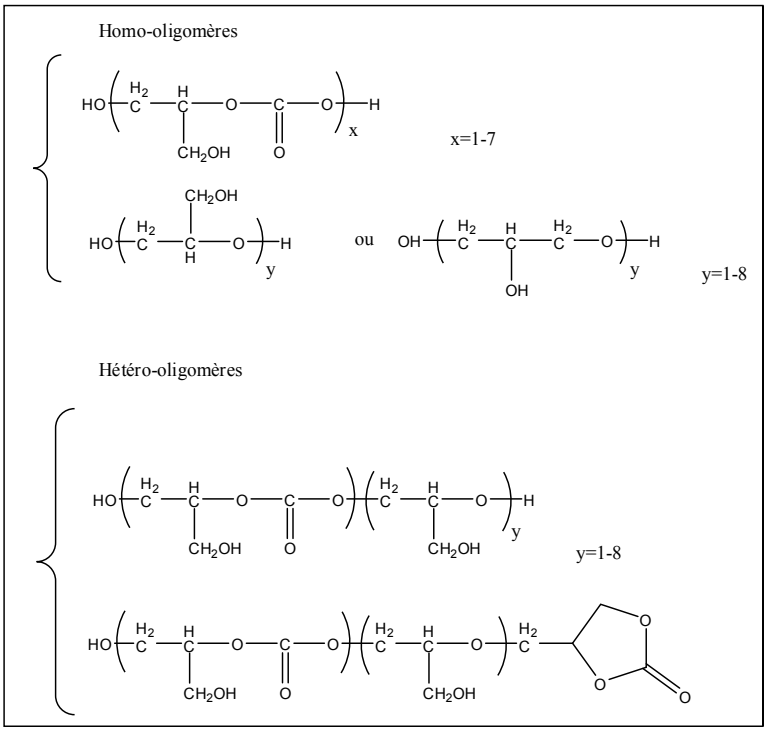


Figure 29 : Homo et hétéro oligomères obtenus par l'oligomérisation *in situ* du carbonate de glycérol [39]

De telles structures contenant des groupes carbonates, éthers et hydroxyles, présentent une poly fonctionnalité correspondant à ces groupes structuraux. De manière à mieux contrôler la conception de la structure et de renforcer sa poly fonctionnalité, un autre travail de recherche a été réalisée sur le greffage des chaînes hydrocarbonées (saturée ou non-saturée de C1 à C43) sur les groupements hydroxyles de la chaîne oligomère [103]. Ces modifications structurelles ont été établies par différents moyens de synthèse organique:

- Estérification (partielle ou totale) avec des acides mono carboxyliques.
- Transestérification (partielle ou totale) avec des mono esters d'acides carboxyliques.
- Acylation (partielle ou totale) avec des chlorures d'acides carboxyliques, acylation avec des anhydrides d'acide carboxylique et acylation avec des diacides carboxyliques aliphatiques.

A l'issue de ces recherches, une vaste gamme de domaines d'applications est revendiquée pour les oligomères acylés de carbonate de glycérol, telles que les lubrifiants, fluides hydrauliques, les retardateur de flammes, les encres, les revêtements textiles et papier, l'alimentation, les traitements de bois, la détergence, les additifs épaississants, les cosmétiques, et les intermédiaires de la synthèse chimique [103].

On découvre finalement dans ce procédé que le cycle à 5-chaînons du CGstruyc se déroule *in situ* et que son oligomérisation est favorisée par la présence d'un amorceur organique, le glycérol, et d'un amorceur minéral, le sulfate de zinc cristallin. Celui-ci est façonné *in situ*.

V. Synthèse, analyse et caractérisations des oligomères à partir de l'ECG-C2

Comme nous l'avons vu dans le travail précédent de l'équipe, l'oligomérisation du carbonate de glycérol s'effectue sans tiers solvant. L'acétate de carbonate de glycérol est préparé et distillé, celui-ci est remis dans un réacteur sous pression atmosphérique et une quantité précise d'amorceur est ajoutée. L'ensemble est maintenu à la température souhaitée et sous agitation magnétique. Lorsque le contenu du réacteur atteint la température définie, le réacteur est ensuite laissé sous agitation pendant deux heures (partie expérimentale).
En fin de réaction, le réacteur est refroidi à l'aide d'un bain d'eau coulant, le mélange revenant à température ambiante en moins de deux heures. Au cours de ce temps des traces d'eau atmosphérique se condensent avec le mélange, ce qui joue un rôle de neutralisation des espèces ioniques présentées dans le mélange et nous évite de réaliser une étape de terminaison d'oligomérisation. Le mélange obtenu est un liquide visqueux d'une coloration jaune.

V.1. Mise au point des méthodes analytiques pour l'analyse des constituants des milieux réactionnels de l'oligomérisation de l'ECG-C2

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'analyse des milieux réactionnels, pour comprendre la réactivité de l'acétate de carbonate de glycérol, et pour optimiser les conditions opératoires de synthèse des oligomères d'acétate de carbonate de glycérol.
Pour cela nous avons couplé les méthodes analytiques de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la chromatographie à perméation de gel (GPC), et la chromatographie liquide à haute pression (HPLC) avec les méthodes titrimétriques comme la détermination de l'indice d'hydroxyle et indice d'acide.

V.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Oki et *al*. [104] ont montré la présence des isomères conformationnels pour les fonctions carbonates dans le carbonate d'alkyle et le carbonate d'aryle. Cette hétérogénéité conformationnelle de fonction carbonate a été montrée par la spectroscopie infrarouge liquide. Il parait plausible d'employer la technique de spectroscopie IR-TF liquide pour doser le taux de fonctions carbonates linéaires dans une chaîne oligomère à l'aide d'un étalon interne.

Nous avons analysé l'acétate de carbonate de glycérol et ses oligomères par la spectroscopie IRTF en milieu liquide en utilisant une cellule 100µl équipée de fenêtres de séléniure de zinc (ZnSe), matériau qui possède une qualité de résistance à l'hygrométrie et qui le qualifie pour l'étude des échantillons en solution.
Les échantillons ont été préparés dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) qui limite les liaisons hydrogènes et par conséquence leur effet sur les fréquences de vibration [104].
L'acétate de carbonate de glycérol (ECG-C2) présente deux bandes principales (figure 31) ; la première vers 1796 cm^{-1} due au groupe carbonate cyclique et la deuxième vers 1744 cm^{-1} due au groupement ester de l'acétyle. Le spectre IR dans la figure 31 ci-dessous correspond aux oligomères d'ECG-C2 (OECG-C2) où l'on retrouve la bande caractéristique du carbonate cyclique à faible intensité due à la conversion du carbonate cyclique lors de l'oligomérisation, la bande caractéristique du groupe ester de l'acétyle (1735 cm^{-1}), ainsi la bande caractéristique d'un groupe carbonate linéaire à 1708 cm^{-1}.
carbonate linéaire à 1708 cm^{-1}.

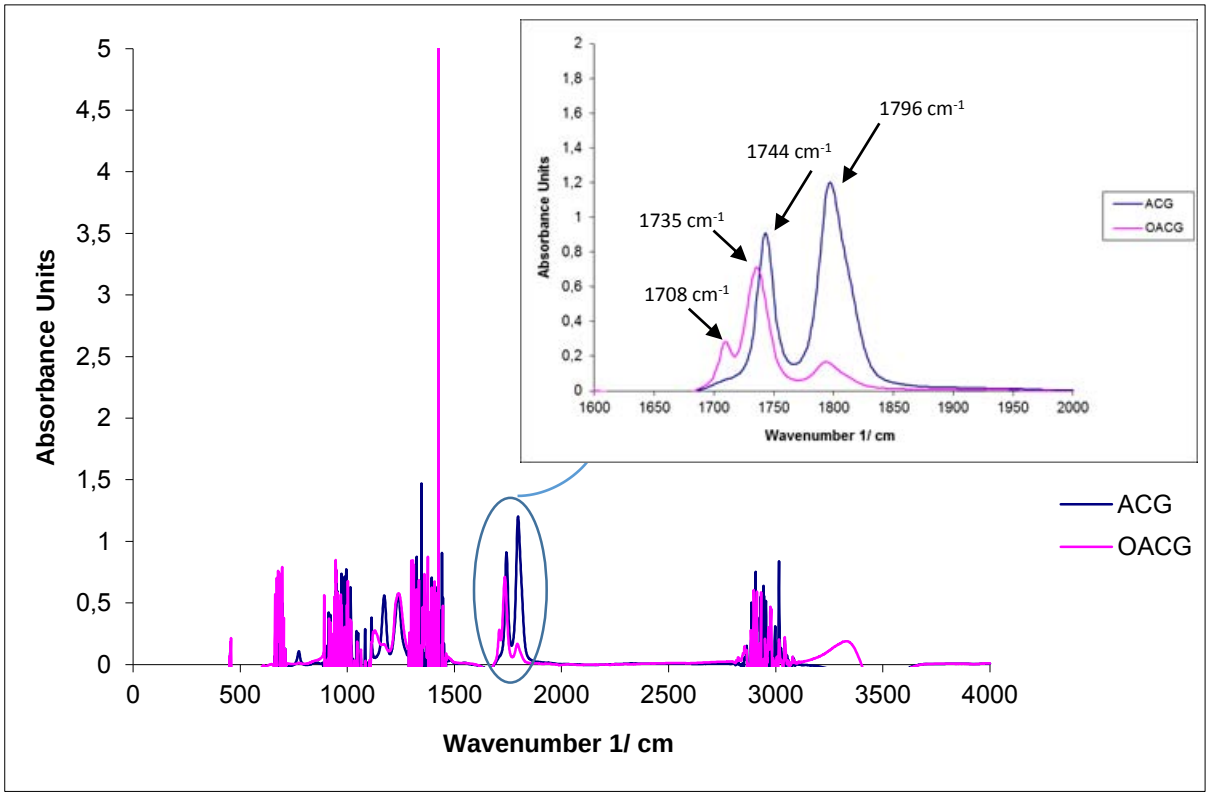


Figure 31 : Spectre IR-TF liquide de l'ECG-C2 et de l'OECG-C2

Le problème que nous avons rencontré vis-à-vis du dosage des unités carbonate linéaire est la convolution du groupe ester de l'acétyle avec le groupe carbonate linéaire (diester linéaire). Cette difficulté de déconvolution de la bande de carbonate linéaire nous a empêché de quantifier son taux dans l'oligomère d'acétate de carbonate de glycérol, mais la spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence qualitativement la conversion du carbonate cyclique et l'obtention des unités carbonate linéaire dans les oligomères de l'ECG-C2.

Afin de mieux mesurer le taux de conversion de l'ECG-C2, nous avons décidé d'employer la méthode analytique par HPLC.

V.1.2. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Dans un premier temps, nous avons tenté de dissoudre les oligomères d'ECG-C2 synthétisés dans l'eau acidifiée avec de l'acide trifluoroacétique pour réaliser une analyse chromatographique sur une colonne MetaCarb 67 H.

V.1.3. Analyse par chromatographie sur gel de perméation (GPC)

La chromatographie par perméation de gel (GPC) est l'outil analytique adapté pour mettre en évidence l'évolution de la réaction et la répartition des oligomères d'ECG-C2 par famille. Le tétrahydrofurane (THF) s'est avéré avoir le pouvoir solvant nécessaire pour solubiliser la totalité des composés présents dans le milieu d'oligomérisation de l'ECG-C2. Le support chromatographique que nous avons utilisé est un enchaînement de deux colonnes fournies par la société Polymer Laboratories, spécialement pour l'analyse de milieux polymères de masses moléculaire inférieures à 25000 g/mol [2 x PL gel-mixed E (3 μm)]. Les colonnes sont thermostatées à 70°C. La détection est assurée par un réfractomètre différentiel.
En raison de l'absence d'étalons commerciaux type oligomère d'ECG-C2 ou même oligomère de CG, nous avons choisi d'utiliser une gamme d'étalon type polystyrène (PS). En conséquence, les résultats des analyses s'expriment en masse équivalentes de PS, et non en masses exactes.

V.1.4. Indice d'hydroxyle et indice d'acide

La détermination de l'indice d'hydroxyle selon la norme NF-T-60-213 s'applique parfaitement aux corps gras contenant des alcools primaires et certains alcools secondaires, tels que les huiles de ricin et les monoglycérides. Cette méthode a été employée pour la quantification des groupements hydroxyles générés lors de l'oligomérisation du carbonate de glycérol. En plus de cette information structurelle, l'indice de l'hydroxyle permet de calculer les quantités d'acide carboxylique nécessaires pour estérifier les oligomères de CG [39].

Nous avons déterminé l'indice d'acide selon la norme ISO 660 : 2009(F), décrite dans la partie matériels et méthodes, pour une investigation structurelle post-oligomérisation, ce qui nous a permis de confirmer qu'aucune fonction ester ne se dégrade suite à une oligomérisation. Une déacylation doit libérer deux fonctions hydroxyle et acide. Les résultats présentés dans le tableau 14 montrent une faible valeur d'indice d'acide.

Référence	Monomères	Amorceurs organique	Amorceur organométallique ou minéral	Conditions	Indice d'acide mgKOH/1g
OECG-C2 1041	ECG-C2 21,25g	Glycérol 3,75g	stéarate de zinc **(0.04mol)**	160°C, 2h, Autoclave ouvert	1,4
OECG-C2 1043	ECG-C2 21,25g	Glycérol 3,75g	sulfate de zinc **(0.04mol)**	160°C, 2h, Autoclave ouvert	2,2

Tableau 14 : Mesures d'indice d'acide après l'oligomérisation de l'ECG-C2

En estimant que le KOH a réagi avec l'acide acétique issu de la déacylation, on se retrouve devant un pourcentage d'acide acétique moyen de 0,2 % dans les oligomères de l'ECG-C2. Ce pourcentage ne correspond pas à une réaction secondaire et ne peut pas avoir un effet important sur l'oligomérisation de l'ECG-C2. De plus l'ECG-C2 a déjà un pH acide de 5,5. Logiquement l'indice d'acide reflète la quantité de KOH nécessaire pour rendre le milieu à pH 7.

V.2. Etude et mise au point du procédé d'oligomérisation de l'ECG-C2

V.2.1. Le choix du réacteur

Pour une réaction d'oligomérisation, le choix du réacteur se fait selon sa performance à générer des oligomères par ouverture de cycle à 5 chaînons de l'ECG-C2. Ceci est évalué en GPC, par détermination des poids moléculaires générés au cours des essais.

En gardant les mêmes conditions opératoires (tableau 15) nous avons réalisé les essais d'oligomérisation de l'ECG-C2 dans deux réacteurs de configuration différente.

Le premier réacteur est un réacteur en verre. Il s'agit d'un ballon en verre de 50 ml muni d'un barreau aimanté, chauffé à l'aide d'un bain d'huile thermostaté où l'huile joue le rôle de fluide caloporteur. Le chromatogramme de l'expérience réalisée dans ce réacteur ne présente pas de modification de la structure chimique de l'ECG-C2. Le pic majeur (essai 1021n tableau 15) n'a pas bougé et a gardé une masse molaire moyenne en masse (Mw) de 195 g/mol.

Ensuite nous avons décidé de réaliser une expérience dans un réacteur métallique. Ce réacteur présent deux avantages :

- Le mode de chauffage est très rapide ; il y a un contact direct entre le réacteur métallique et la source de chaleur (qui est une plaque chauffante)
- Le deuxième avantage est la possibilité offerte sur le contrôle de la pression auto-générée. Ce réacteur est utilisable sous pression atmosphérique (réacteur ouvert) ou sous pression élevée (autoclave).

  Ainsi il est possible d'effectuer un contrôle complexe de la pression, par exemple de travailler sous pression auto-générée jusqu'à une température de consigne puis à pression ambiante par ouverture et dégazage du réacteur.

L'essai « 1021 » dans le tableau 15 a été réalisé dans un réacteur en verre, nous remarquons que les valeurs obtenues par GPC semblent proches de la valeur initiale en masse molaire du ECG-C2 de 160g/mol.

Quant à l'essai « 1023 » il a été réalisé dans le réacteur métallique ouvert, dans le but d'observer l'effet du mode de chauffage. En effet, on observe que cet essai donne un chromatogramme avec une augmentation de la masse molaire moyenne en masse à 657 et 356 g/mol, ce qui montre la formation des oligomères.

Essai	Monomère	Amorceur	Catalyseur **(0.5% en masse)**	Conditions	GPC **(g.mol^{-1})**		
					Mw	Mn	Ip
1021	ECG-C2 8,5g	Glycérol 1,5g	stéarate de zinc	Température : 160°C, Temps : 2h, Réacteur en verre	200	190	1,04
1023	ECG-C2 8,5g	Glycérol 1,5g	stéarate de zinc	Température : 160°C, Temps : 2h, Réacteur métallique	660, 360, 190	600, 350, 200	1,02

Tableau 15 : Essais de la réaction d'oligomérisation de l'ECG-C2 en réacteur batch agité ouvert en verre et en réacteur métallique ouvert

Ces deux essais donnent des enseignements très importants. L'oligomérisation de l'ECG-C2 n'est pas effective dans le réacteur en verre. Cette réaction se déroule nettement mieux en réacteur métallique. Le mode de chauffage a un impact direct sur la réaction d'oligomérisation. Il apparait que l'ouverture de cycle à 5-chainons de l'ECG-C2 est dépendante de l'apport thermique. A la suite de ce résultat, nous avons opté pour étudier la réaction d'oligomérisation de l'ECG-C2 dans le réacteur métallique, qui pourra être ouvert (à pression atmosphérique) ou fermé en mode autoclave (contrôle de la pression).

V.2.2. Les amorceurs organiques, inorganiques et organométalliques

D'après les travaux de la littérature sur les essais d'oligomérisation des monomères cyclocarbonates à 5-chaînons (carbonate d'éthylène ou carbonate de propylène), nous avons constaté que le monomère est associé à un donneur d'hydroxyle type éthylène glycol, tetraéthylène glycol ou tri méthylol propane. Ces co-réactifs servent d'amorceurs organiques à l'ouverture du cycle à 5-chaînons. Des amorceurs inorganiques comme le carbonate de sodium ou organométalliques sont aussi présents et sont des catalyseurs de la réaction d'oligomérisation des cycles à 5-chaînons. Enfin, il est régulièrement additionné un co-réactif (cas de CE et lactones) qui sert de piège au CO_2 libéré au cours de polymérisation pour l'obtention de polycarbonates à haute poids moléculaire.

Nous avons choisi le glycérol en tant que amorceur organique pour l'oligomérisation de l'ECG-C2. Le rôle du glycérol dans l'oligomérisation de carbonate de glycérol est crucial [39]. Le ratio monomère/glycérol : 85/15 en poids c'est avéré approprié pour l'amorçage de l'oligomérisation de l'ECG-C2. Le glycérol joue ainsi le rôle d'amorceur organique. L'étude préliminaire des ratios monomère/amorceur organique ou monomère/amorceur inorganique a révélé que ces co-additifs même à l'état de traces servent également d'amorceurs à l'ouverture du cycle à 5-chaînons de l'ECG-C2.

Tout au long des essais nous utiliserons les tandems monomère-amorceur organique (glycérol) / monomère-amorceur organométallique ou monomère-amorceur organique (glycérol) / monomère-amorceur inorganique. Les amorceurs organométalliques ou minéraux sont aussi classifiés comme catalyseurs dans les travaux de la littérature sur l'ouverture du cycle à 5- ou 6-chaînons des carbonates cycliques.

Dans les parties suivantes nous avons présenté les résultats obtenus suite à l'utilisation de plusieurs systèmes d'amorçage, ces résultats sont la traduction de l'influence du système sur le taux de conversion, le poids moléculaire de l'oligomère, et la structure des oligomères.

V.2.2.1. Effet de l'amorceur sur le taux de conversion en ECG-C2

Dans notre approche de screening de catalyseurs nous avons choisi de nous éloigner de catalyseurs toxiques, chers, et de ne conserver que ceux qui sont biocompatibles et éviter l'exigence d'une étape d'élimination de catalyseurs. Nous avons cherché un catalyseur qui peut à la fois jouer le rôle de catalyseur pendant la réaction et enrichir le produit final en apportant une caractéristique nutritive à la plante. Dans le tableau 16 nous présentons les taux de conversion de l'ECG-C2 en présence de différents catalyseurs. Les essais sont réalisés à partir de de 0,0265 mole ECG-C2 (42,5 g), de 0,08 mole glycérol (7,5 g), et de $1,55*10^{-3}$ mole d'amorceur inorganique. Tous les essais ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes :

T = 160°C

P = contrôle complexe

r = 0,5% (r = % molaire amorceur inorganique/ ECG-C_2)

Durée = 2 h

Réacteur = métallique autoclave

Essais	Amorceur inorganique (0.5 % molaire)	Compositions du catalyseur	Pureté du catalyseur	Taux de conversion
1041	stéarate de zinc	$[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Zn$	≥ 99%	99%
1043	sulfate de zinc	$ZnSO_4.H_2O$	≥ 99%	56%
1115	Sulfate de fer	$FeSO_4.7H_2O$	≥ 99%	34%
1117	Phosphate de fer	$FePO_4.2H_2O$	≥ 99%	5%
1119	Oxyde de zinc	ZnO	≥ 99%	39%
1121	Sulfate de manganese	$MnSO_4.H_2O$	≥ 99%	43%
1123	Sulfate de magnesium	$MgSO_4$	≥ 99,5%	28%
1127	Carbonate de calcium	$CaCO_3$	≥ 99%	26%
1129	Carbonate de sodium	Na_2CO_3	≥ 99,5%	98%
1177	Carbonate de potassium	K_2CO_3	≥ 99,5%	98,5%

Tableau 16 : Taux de conversion de l'ECG-C2 mesuré après oligomérisation en présence de différents catalyseurs

La première information porte sur l'assistance à l'ouverture du cycle à 5-chaînons de l'ECG-C2 en présence des amorceurs à base métallique.

A la lecture des résultats des essais du tableau 16, on observe de façon générale que l'élément métallique zincique confère une bonne activité catalytique à l'ensemble de l'amorceur organométallique ou minérale.

Le stéarate de zinc est le meilleur amorceur pour l'ouverture du cycle à 5-chaînons de l'ECG-C2. Dans la série des catalyseurs minéraux, les contre-ions sulfates exaltent l'activité des cations métalliques dans l'ordre de réactivité $Zn^{II} > Mn^{II} > Fe^{II} > Mg^{II}$.

L'oxyde de zinc est actif. Il est d'autant plus intéressant que la composition des sulfates métalliques peut en contenir soit dans la phase de leur élaboration ou dans leur processus de décomposition. L'oxyde de zinc est aussi intéressant parce qu'il est connu en tant que précurseur de sulfate de zinc.

Les catalyseurs carbonates minéraux ont une activité catalytique pertinente vis-à-vis l'ouverture de cycle carbonate à 5-chainôns de l'ECG-C2. L'ordre de réactivité de cations dans la série des carbonate est $K^+ > Na^+ > Ca^{2+}$. La réactivité catalytique du carbonate de potassium et du carbonate de sodium est accompagnée par un dégagement important de CO_2. La basicité de ces composés est la raison principale pour cette décarboxylation.

Enfin le phosphate de fer dihydrate est très peu actif (essai 1117) à l'opposé de sulfate de fer heptahydrate (1115). La comparaison de ces deux essais souligne l'impact de contre-ion sulfate dans le mécanisme d'activation de l'élément métallique pour l'assistance à l'ouverture du cycle à 5-chaînons de l'ECG-C2.

V.2.2.2. Effet de l'amorceur sur le poids moléculaires des oligomères

La seconde information porte sur l'efficacité des amorceurs métalliques pour obtenir des poids moléculaires élevés. Les poids moléculaires sont déterminés par analyse par GPC. On distingue des pics forts et intenses et des pics faibles.

Toutes choses égales par ailleurs, les résultats obtenus (tableau 17) présentent le stéarate de zinc comme le meilleur catalyseur d'oligomérisation sur façonner des oligomères à poids moléculaires les plus élevés. Un poids moléculaire de 720 g/mol a été obtenu en présence de stéarate de zinc tandis que le sulfate de zinc conduit à un poids moléculaire de 450 g/mol. En outre, les essais 1129 et 1177 mettant en jeu les carbonates de sodium et de potassium donnent également des masses moléculaires élevées (640 $g.mol^{-1}$), mais dans ces cas, un très fort dégagement gazeux est produit. Ceci est attribué une décarbonatation très importante durant la réaction d'oligomérisation.

Référence	Catalyseur	Poids moléculaire (Mw en $g.mol^{-1}$)
1041	stéarate de zinc $([CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Zn)$	720, 340, 210, 140, 90
1043	sulfate de zinc $(ZnSO_4.H_2O)$	450, 160, 90
1115	Sulfate de fer $(FeSO_4.7H_2O)$	450(p*), 160, 90
1117	Phosphate de fer $(FePO_4.2H_2O)$	160, 90, 70
1119	Oxyde de zinc ZnO	330(p*), 160, 90
1121	Sulfate de manganese $MnSO_4.H_2O$	330(p*), 160, 90
1123	Sulfate de magnesium $MgSO_4$	330(p*), 160, 90
1127	Carbonate de calcium $CaCO_3$	330(p*), 160, 90
1129	Carbonate de sodium	640, 320, 190, 140, 90
1177	Carbonate de potassium	640, 320, 190, 90
* Le lettre p signifie un petit pic		

Tableau 17 : Poids moléculaires des oligomères de l'ECG-C2

Les autre amorceurs métalliques (essais 1115, 1117, 1119, 1121, 1123, 1127) donnent des composés aux poids moléculaire de 160 et 90.

Les oligomères obtenus avec différents catalyseurs tels que le sulfate de fer ou le sulfate de manganèse possèdent des poids moléculaire non négligeable (450 g/mol et 330 g/mol) mais sont très peu présents dans le mélange réactionnel.

Il est intéressant de noter que l'utilisation du stéarate de zinc implique un mécanisme de polymérisation par coordination contrairement aux amorceurs métalliques cristallins tels que les sulfates de zinc qui incitent un mécanisme de polymérisation cationique. Après l'étude de réactivité catalytique de l'amorceur métallique sur l'oligomérisation de l'ECG-C2, nous allons déterminer le structure de l'oligomère correspondant, afin d'identifier le meilleur amorceur qui permet l'obtention d'oligomères de masse moléculaire élevée avec une bonne rétention en carbonate.

V.2.3. Etude de la reproductibilité de la réaction d'oligomérisation de l'ECG-C2

Nous avons réalisé 3 essais d'oligomérisation de l'ECG-C2 selon les mêmes conditions opératoires avec ECG-C2 (42,5 g)/glycérol (7,5 g) : 85/15 (en poids) et de stéarate de zinc. Les trois essais ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes :

T = 160°C

P = contrôle complexe

r = 0,5% (r = % molaire stéarate de zinc/ ECG-C_2)

Durée = 2 h

Réacteur = métallique autoclave

Les résultats des essais sont présentés dans le tableau 18, la valeur de l'écart-type sur les taux de conversions mesurées par l'HPLC confirme la répétabilité de la réaction d'oligomérisation de l'ECG-C2.

Essais	Taux de conversion %
1178	99,2%
1179	98,4%
1180	98,1%
ECARTYPE standard	0,5%

Tableau 18 : Essais de répétabilité

Nous avons ensuite étudié la reproductibilité inter-laboratoire. Les essais sont réalisés par la même méthode sur des d'essais identiques, avec un opérateur différents et en utilisant deux réacteurs métalliques autoclave différents.

Référence	Taux de conversion %
1181	98%
1182	85%
1183	94%
ECARTYPE standard	6,65%
Niveau de confiance	95%
Marge d'erreur calculée	0,08
Intervalle de confiance	85%-100%

Tableau 19 : Essais de reproductibilité inter-laboratoires

Les taux de conversion sont utilisés pour calculer l'écart-type sur les trois essais, ensuite nous avons calculé l'intervalle de confiance par la loi de STUDENT pour un niveau de confiance de 95%. Cet intervalle montre que l'oligomérisation de l'ECG-C2 est reproductible tant que les taux de conversion sont entre 85% et 100%.

Après s'être assurés la reproductibilité de la conversion des monomères lors de la réaction d'oligomérisation, nous passons à la détermination structurale des oligomères d''ECG-C2.

V.3. Analyse structurale des oligomères de l'ECG-C2

La troisième information attendue porte sur la détermination des structures des oligomères formés. Nous avons procédé à l'étude structurale des oligomères de l'ECG-C2 au moyen de techniques analytiques croisées de spectroscopie RMN ^{1}H, RMN ^{13}C, spectrométrie de masse ES (électron spray) et MALDI-TOF. Ensuite nous avons réalisé la séparation et la collecte des oligomères par HPLC préparative.

.

Pour réaliser cette étude, nous avons synthétisé un échantillon d'oligomères d'ECG-C2 préparé en suivant le protocole opératoire reproductible définit dans le paragraphe précédent, à savoir : ECG-C2/Glycérol : 42,5g/7,5g, T = 160°C, P = contrôle complexe, r = 0,5% (r = % molaire amorceur inorganique/ ECG-C_2), durée = 2 h, réacteur = métallique autoclave.

V.3.1. Analyse par RMN

Nous avons établi les caractéristiques RMN ^{1}H et ^{13}C des oligomères d'acétate de carbonate de glycérol. La RMN ^{1}H a permis la détermination du taux de fonctions carbonatées par rapport aux fonctions glycériliques.

V.3.1.1. Analyse par RMN ^{13}C et RMN ^{1}H de mélanges d'oligomères

➢ Caractérisation du carbone de la fonction carbonate :

Le spectre RMN ^{13}C de l'ECG-C2 (figure 33) montre un seul pic attribué au carbone de carbonate cyclique (-O=CO=O-) à 154,46 ppm. Dans la même zone, l'analyse de l'oligomère montre plusieurs pics dont deux pics à 154,69 et 155,81 ppm et quatre pics entre 155,11 et 155,51 ppm (figure 34).

Il est remarquable de signaler que le pic du carbone du carbonate cyclique disparait pour laisser place aux pics de plusieurs carbones de carbonates linéaires. Cette attribution est formellement établie en utilisant d'une part le diméthyl carbonate et le diéthyl carbonate pour identifier les pics et les deplacements chimiques du carbone des carbonates linéaires, et d'autre part le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et le carbonate de glycérol pour bien positioner les pics et deplacements chimiques des carbones des carbonates cycliques de référence.

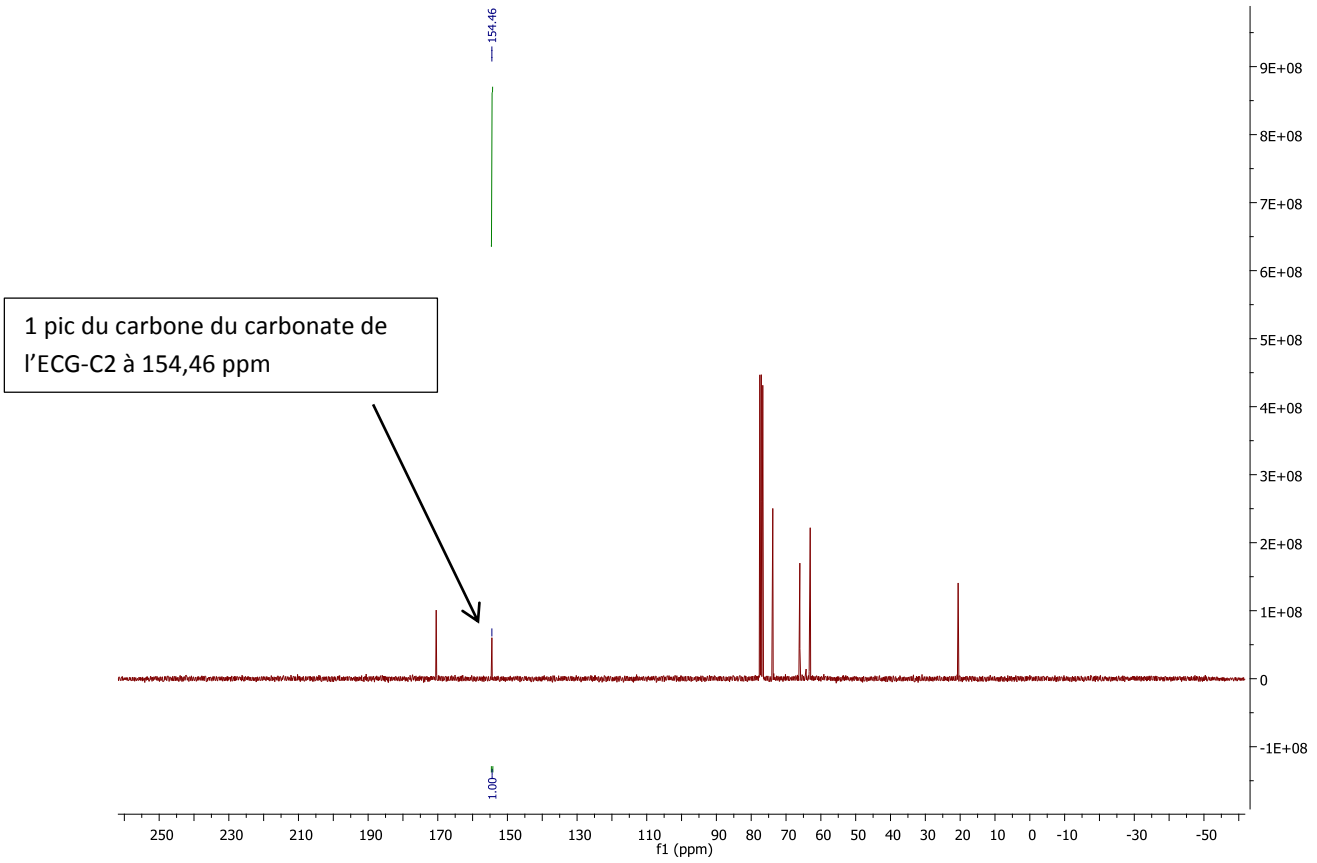


Figure 33 : Spectres RMN ^{13}C de l'ECG-C2 dans $CDCl_3$

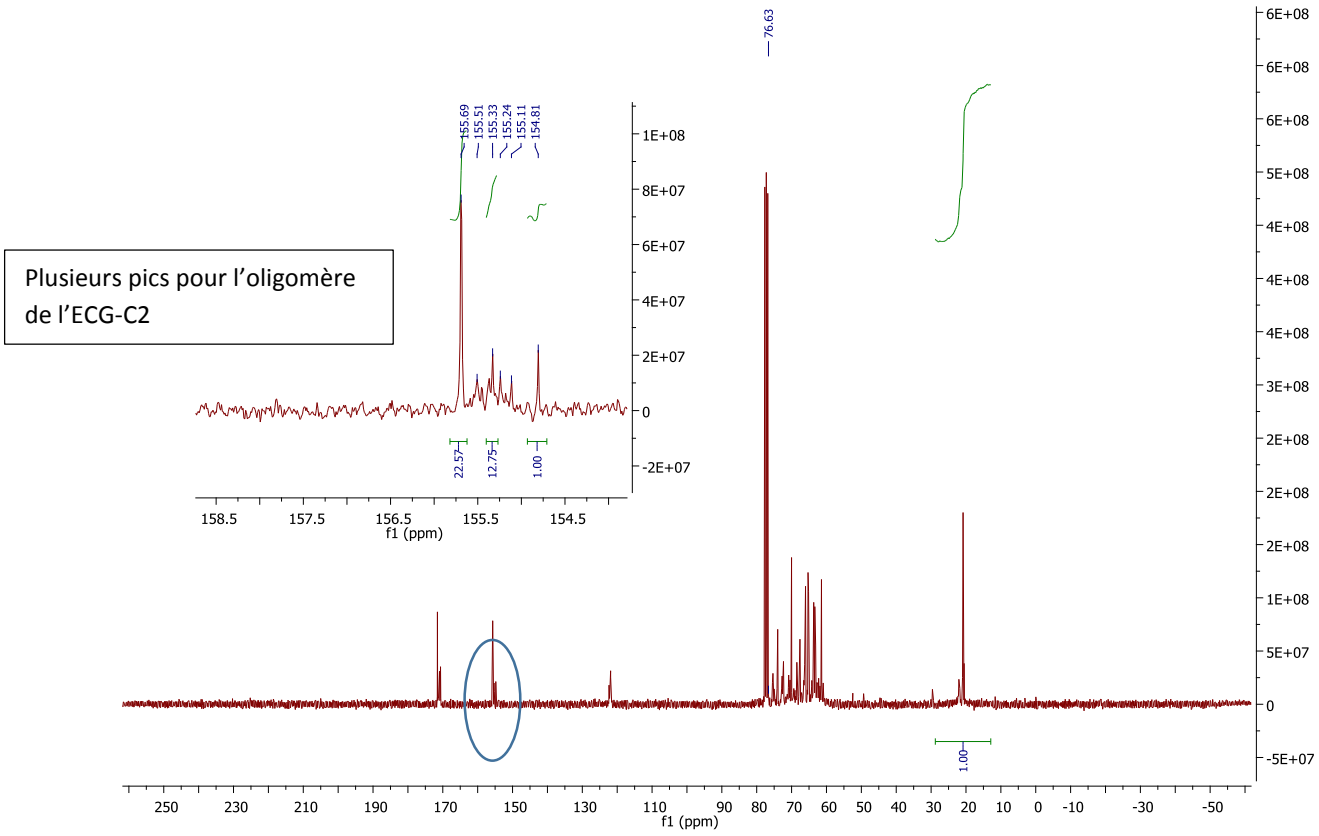


Figure 34 : Spectres RMN ^{13}C de l'oligomère d'ECG-C2 dans $CDCl_3$

Pour mieux affiner l'attribution des pics du spectre de l'oligomère de l'ECG-C2, nous avons étudié le déplacement chimique des carbones du carbonate de l'ECG-C2, des oligomères de l'ECG-C2, du carbonate de diméthyle (DMC) et du carbonate de diéthyle (DEC) dans les même conditions (solvant = $CDCl_3$, appareil = Brucker Fourier 300 MHz).

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 20. Le pic du carbone du carbonate cyclique à 154,46 disparait lors de l'oligomérisation et on note l'apparition de plusieurs pics avec des déplacements chimiques plus élevés. Nous remarquerons que le déplacement chimique de ces pics est proche de celui de carbones de carbonates linéaires tel que observé avec le carbonate de diméthyle et le carbonate de diéthyle.

Tenant compte des résultats d'HPLC sur la conversion quasiment complète de l'ECG-C2 pendant l'oligomérisation, ces pics de carbone de carbonate peuvent être attribués soit à un carbone de carbonate linéaire (155.54 ppm), soit à un motif carbonate cyclique porté par l'oligomère (154.79 ppm).

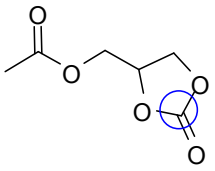
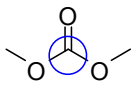
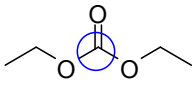
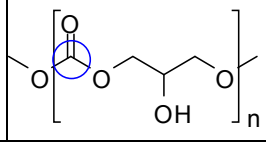
Nomenclatures	Structures	déplacement chimique (ppm)
Acétate de carbonate de glycérol		154,43
Carbonate de diméthyle		156,3
Carbonate de diéthyle		155,5
Oligomères de ACG		155,54

Tableau 20 : indexation du carbone de la fonction carbonate dans le $CDCl_3$

Il nous semble que l'ouverture de cycle a un effet de déblindage sur le noyau de carbone de la fonction carbonate, ce qui amène le déplacement chimique vers les champs faibles (fréquence plus élevée).

- Difficultés d'assignation en RMN ^1H

L'attribution des protons dans le spectre RMN est d'une grande importance pour décrire la structure d'un oligomère. Dans notre cas, les oligomères de l'ECG-C2 contiennent plusieurs structures différentes. Le spectre RMN ^1H tel que présenté dans la figure 35 montre une présence massive de pics correspondant à des protons de CH, CH_2 et OH dans le zone de 3,5 à 5 ppm, mais ils sont fortement couplés et nous n'avons pas pu les attribuer comme les pics de CH, et CH_2 de l'ECG-C2 pour distinguer la structure du produit.

D'autre part, les protons de méthyle (CH_3) du groupement acyle (CH_3CO) de l'ECG-C2 donnent un singulet à 2,13 ppm. Après oligomérisation les protons de méthyle (CH_3) sont présents sous forme de plusieurs singulets en fonction du voisinage. La figure 35 donne un

exemple d'un spectre RMN ^{1}H des oligomères de l'ECG-C2. Trois pics de différentes intensités autour de 2 ppm traduisent trois familles de proton CH_3.

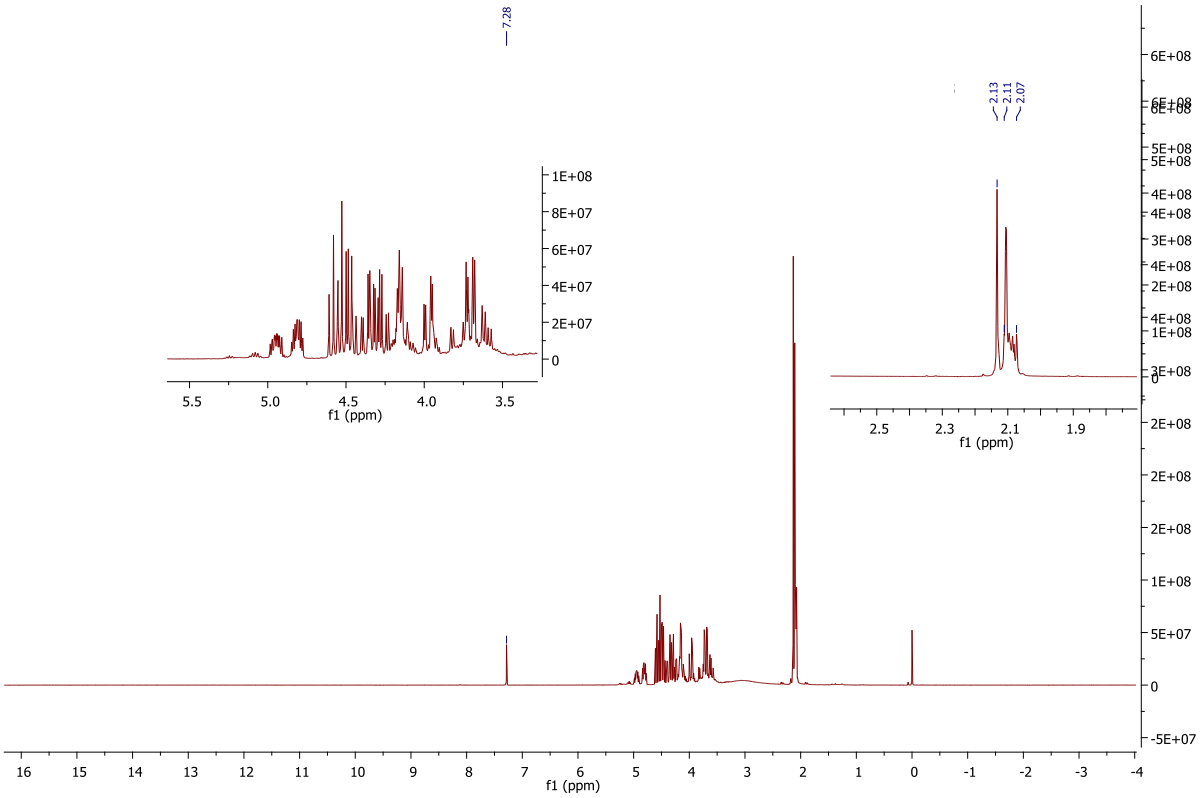


Figure 35 : Spectre RMN ^{1}H d'un oligomère d'ECG-C2 dans le solvant $CDCl_3$

Les protons CH_3 du groupement acyle au voisinage d'une fonction carbonate linéaire sont susceptibles d'avoir un effet de blindage plus important que des protons situés à coté de groupement glycérilique donc le déplacement chimique est plus grand dans le cas des oligomères glycériliques. Dans le tableau 21, les résultats de deux essais d'oligomérisation montrent le taux d'existence de chaque famille de CH_3 avec les structures hypothétiques correspondantes.

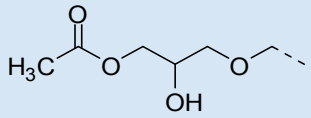
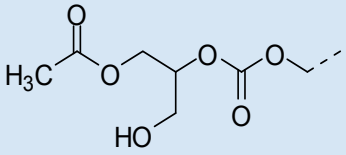
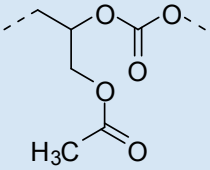
Essai	Déplacement chimique de CH3 du groupement acyle		
1041	2,13 ppm	2,11 ppm	2,07 ppm
Pourcentage	53%	40%	7%
1043	2,13 ppm	2,11 ppm	2,07 ppm
Pourcentage	50%	30%	20%
Structure	 + Acétate de Carbonate de glycérol		

Tableau 21 : Déplacement chimique du CH_3 de la fonction acyle

Oki et *al*. [160] ont réalisé une étude RMN sur la conformation des carbonates linéaires, qui est le carbonate de terbutyl méthyle. Ils sont mis en évidence la présence de trois conformations : conformation A (*s-trans-s-trans*), conformation B (*s-trans-s-cis*) et B' (*s-cis-s-trans*). Les conformations A et B sont les conformations majoritaire et existent toujours dans le milieu même à basse température (-100°C). Cette étude peut expliquer nos résultats.

Afin de mieux comprendre nous avons choisi de séparer les oligomères via la technique HPLC préparative.

V.3.1.2. Analyse PAR RMN ^{13}C et RMN ^{1}H des oligomères séparés et isolés

- La séparation par HPLC préparative :

La chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) été utilisée pour déterminer le taux de conversion de l'ECG-C2 au cours et à la fin de l'oligomérisation par la méthode de l'étalon externe (Figure 36). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une colonne MetaCarb 67H (300*6,5 nm) thermostatée à 30°C. Le solvant de dilution et d'élution est de l'eau milli-Q

acidifiée avec de l'acide trifluoroacétique (H_2O/TFA 0,004N) à un débit de 0,8 ml/min. Les chromatogrammes sont traités avec le logiciel Chroméléon.

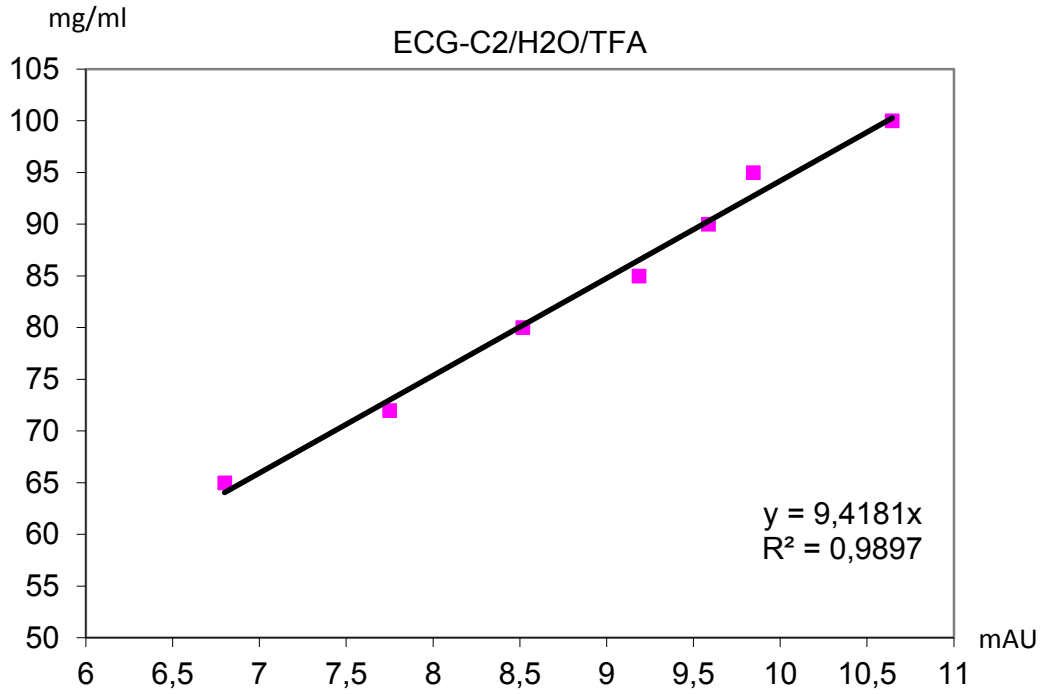


Figure 36 : Droite d'étalonnage de l'ECG-C2

La figure 37 présente deux mélanges réactionnels d'oligomères. Dans le mélange qui correspond à une oligomérisation de l'acétate de carbonate de glycérol/glycérol avec du sulfate de zinc, une quantité résiduelle d'ECG-C2 est présente, ce qui permet de calculer le taux de conversion. Les autres pics représentent les différents oligomères.

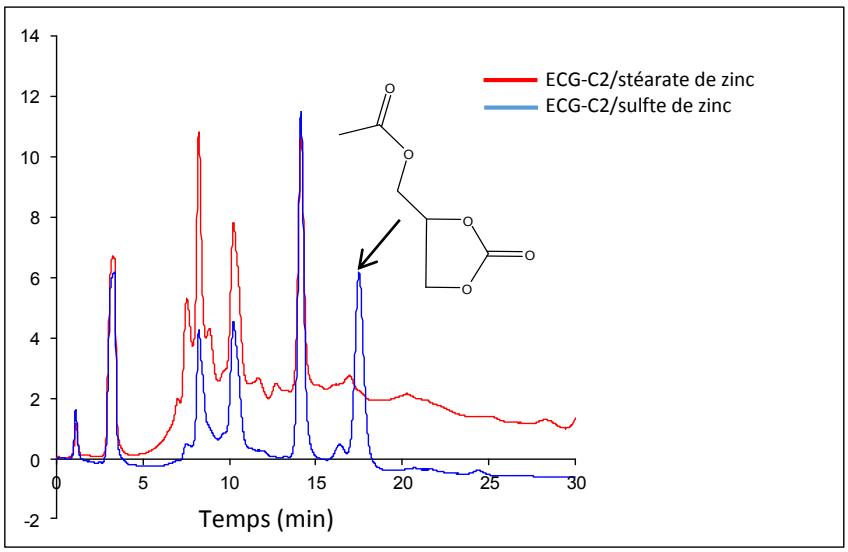


Figure 37 : chromatogrammes HPLC (détection UV, 230nm) de l'oligomère de l'ECG-C2

Les conditions de l'étude HPLC analytique préalable sont transposées à l'HPLC préparative (colonne MetaCarb 67H300 x 6.5 mm, détecteur UV à 230 nm) pour faire une collecte fractionnée des oligomères d'acétate de carbonate de glycérol. Les oligomères de l'acétate de carbonate de glycérol solubles dans l'eau acidifiée sont séparées suivant leurs différences d'affinité avec la phase stationnaire. L'oligomère qui possède la plus grande affinité sera élué en dernier. A l'aide d'un collecteur de fractions, nous avons récupéré chacun des oligomères (figure 38) en multipliant le nombre d'injection afin d'obtenir une quantité suffisante pour chacun des oligomères, condition nécessaire pour effectuer leur analyse structurale.

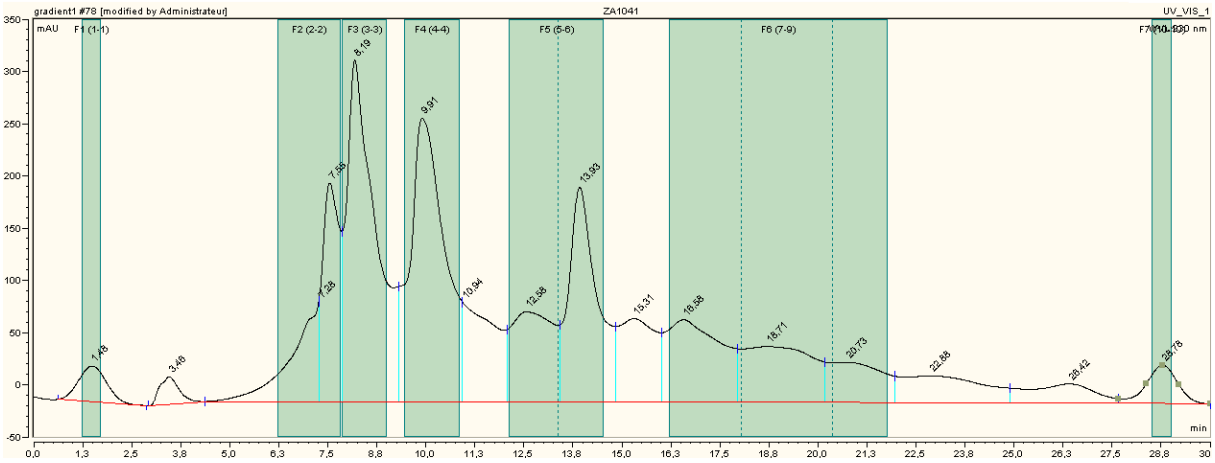


Figure 38 : Chromatogramme de fractions collectées par l'HPLC préparative

Les temps de rétention de l'ECG-C2 et de différents oligomères sont illustrés dans le tableau 22 suivant.

Composé	ECG-C2	Oligomères de l'ECG-C2
t_R (min)	17,54	13.93, 9.91, 8.19, 7.55

Tableau 22 : Temps de rétention par HPLC

On remarque la séparation nette de l'ECG-C2 du reste des pic correspondant à des oligomères ce qui permet la collecte de fractions sans pollution due à la présence du précurseur ECG-C2. Sur les quatre fractions récupérables, nous présenterons les résultats obtenus sur l'analyse du pic à 13,93 min

- Les analyses RMN ^{13}C et RMN ^{1}H

La fraction collectée à 13,93 min de rétention a été caractérisée par RMN ^{13}C et RMN ^{1}H. La RMN ^{13}C a permis de valider la présence de carbonates linéaires. Le spectre de la fraction est d'une meilleure clarté analytique que celui du mélange réactionnel (figure 39). Concernant les pics multiples de CH_3 du groupement acyle, ils ont été réduits à deux pics clairs (figure 36). Le traitement de données de RMN ^{1}H va nous a permettre de mettre au point une méthode de quantification des fonctions carbonates linéaire et glycériliques. Ces informations sont utiles pour comprendre les mécanismes d'ouverture de cycle et la conservation de fonction carbonate après une réaction d'oligomérisation.

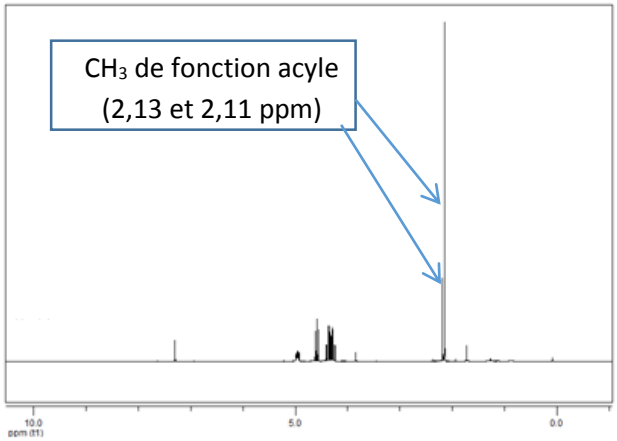


Figure 39 : RMN ^{1}H de la fraction collectée à 13,93 min de rétention montrant la présence de deux pics caractéristiques des hydrogènes du CH_3 de de la fonction acyle

Tout au long de ces études structurales par RMN nous allons suivre la modification de l'environnement électronique des groupes traceurs des oligomères de l'ECG-C2. Par RMN ^{1}H, il s'agit des protons du méthyle du groupe acyle. Par RMN ^{13}C, ce sont les carbones du carbonyle de la fonction carbonate de l'oligomère de l'ECG-C2.

En RMN 1H, notre hypothèse repose sur le fait que le pic à 2,13 ppm correspond aux 3 protons d'une fonction acyle liée à un motif glycérilique et que le pic à 2,11 ppm correspond aux 3 protons d'une fonction acyle liée à un motif carbonaté. La somme de l'intégration de ces deux pics correspond à la totalité de l'ECG-C2 dans l'oligomère.

Dans le tableau 23, nous présenterons les pourcentages des fractions carbonates et glycériliques par l'intégration de ces protons. Les résultats obtenus par RMN ^{1}H donnent accès aux pourcentages de fonctions présentes dans le milieu réactionnel. En posant l'hypothèse que les pics autres que celui de l'ECG-C2 sont des oligomères, on peut calculer en utiliser le taux de conversion en ECG-C2, le pourcentage de fonctions carbonates et glycériliques présentes dans le milieu réactionnel.

		Résultats par RMN ^{1}H			Résultats RMN ^{1}H croisées avec l'HPLC	
Référence	**Catalyseur**	**Fonctions carbonatées**	**Fonctions glycériliques**	**Taux de conversion**	**Fonctions carbonatées**	**Fonctions glycériliques**
1041	stéarate de zinc	38%	62%	98%	37,2%	60,76
1043	sulfate de zinc	26%	74%	56%	14,56	41,44
1115	Sulfate de fer	23%	77%	34%	7,82%	26,18
1117	Phosphate de fer	5%	95%	5%	4,75%	4,75
1119	Oxyde de zinc	25%	75%	39%	9,75	29,25
1121	Sulfate de manganese	7%	93%	43%	3,01	39,99
1123	Sulfate de magnesium	30%	70%	28%	8,40	19,60
1127	Carbonate de calcium	30%	70%	26%	7,80%	18,20
1129	Carbonate de sodium	2%	98%	98%	1,96%	98,04%
1177	Carbonate de potassium	1,5%	98,5%	98,5%	1,48%	98,52%

Tableau 23 : Taux de fonctions carbonatées et fonctions glycériliques

En conclusion, les analyses RMN ^{1}H et ^{13}C nous apportent des informations importantes. Par la RMN ^{13}C, nous avons montré que les carbones des carbonates linéaires et cycliques présentent des déplacements chimiques différents. Cela permet de valider la conservation de la fonction carbonate dans une forme linéaire après l'ouverture du cycle carbonate de glycérol.
Par la RMN ^{1}H nous avons attribué les déplacements chimiques des protons traceurs du motif carbonate et du motif glycérilique. Ensuite nous avons quantifiés les taux de fonctions carbonates et fonctions glycériliques.

V.3.2. Analyse des oligomères d'ECG-C2 par spectroscopie de masse.

Nous proposons d'étudier le mélange réactionnel formé par les oligomères de l'ECG-C2 par spectrométrie de masse MALDI-TOF (**Matrix Assisted Laser Desorption Ionization -Time-of-flight**). La technique d'ionisation MALDI s'applique idéalement aux composés dont le poids moléculaire est supérieur à 1000 Da et qui ne se prêtent pas à l'ionisation electrospray. Nous avons changé cet intervalle pour détecter les oligomères à partir de 200 Da. Nous avons également réalisé des analyses SM electrospray pour couvrir toutes les entités qui existent dans les mélanges réactionnels. Le croisement des analyses MALDI et electrospray fournissent une grille analytique pour déterminer les structures des oligomères et de leur principaux fragments.

Les échantillon des oligomères de l'ECG-C2 ont été préparés à partir d'ECG-C2 (42,5 g) / glycérol (7,5 g) : 85/15 (en poids) et de stéarate de zinc dans les conditions expérimentales suivantes : T = 160°C, P = contrôle complexe, r = 0,5% (r = % molaire de stéarate de zinc/ ECG-C_2), durée = 2 h, réacteur = métallique autoclave

V.3.2.1. Mise au point analytique par couplage SM-ES et SM-MALDI TOF

Les analyses Maldi-Tof ont été enregistrées sur un appareil MicroMX waters MALDI équipé d'un laser de longueur d'onde de 337 nm avec une durée de pulsation de 4ns. Les échantillons ont été dissous dans le CH_2Cl_2. La meilleure résolution des spectres a été observée avec une solution de matrice Dithranol / NaI. Concernant les analyses ElectroSpray, l'appareil utilisé est un API 365 (AB Sciex), Electrospray positif.

V.3.2.2. Détermination structurale des oligomères d'ECG-C2

Dans le tableau 24, les motifs répétitifs possibles et les groupements terminaux potentiels des oligomères de l'ECG-C2 sont présentés.

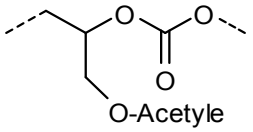
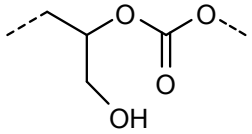
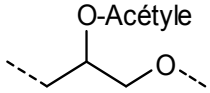
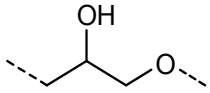
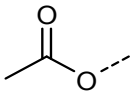
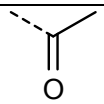
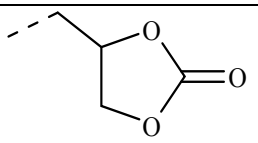
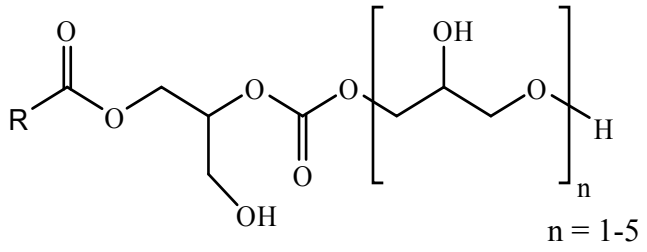
Motifs	**Structures**	**Formule brute**	**Masse théorique**	**Masse observée**
ECG-C2 ouvert		$C_6O_5H_8$	160.05	159,40
ECG-C2 ouvert		$C_4O_4H_6$	118,13	119
ECG-C2 ouvert et décarboxylé		$C_5O_3H_8$	116,13	116,90
Glycérilique		$C_3O_2H_6$	74,15	74
Terminaison de chaînes				
O-Acétyle		$C_2O_2H_3$	59,05	Non observé
Acétyle		C_2OH_3	43.05	Non observé
Hydroxyle		OH	17,02	Non observé
Hydrogène		H	1,00	Non observé
Carbonate cyclique		$C_4H_5O_3$	101.09	101

Tableau 24 : Structures et masses des motifs répétitifs et groupements de terminaison

Nous avons établi une grille d'analyse multidimensionnelle en nous appuyant sur les différents fragments possibles venant de l'oligomère. Certains fragments ont été identifiés et sont fixes en nombre. Ensuite nous chercherons la présence d'autres fragments ou unités répétitives. Après la validation de la présence d'unités répétitives, nous avons cherché le nombre de leurs répétitions en croisant leur masse molaire théorique avec les spectres expérimentaux de MALDI-TOF. Cette grille nous a aidé à vérifier la présence ou l'absence de toutes les structures chimiques possibles venant de la combinaison des fragments présentés dans le tableau 24.
Grace à la spectrométrie de masse, en fonction de la voie réactionnelle proposée dans la figure 29, nous avons pu décrire toutes les structures des oligomères. Nous avons nommé ces différentes structures, afin d'étudier la sélectivité de l'oligomérisation et pour tracer leur présence dans l'ensemble du mélange d'oligomères.

Oligomère de structure A : C'est le résultat d'une attaque nucléophile de l'hydroxyle primaire du glycérol sur le carbone de la fonction carbonate. Ce qui ouvre le cycle en générant la fonction carbonate, suivi par réaction(s) de condensation(s) avec d'autre(s) molécules de glycérol.

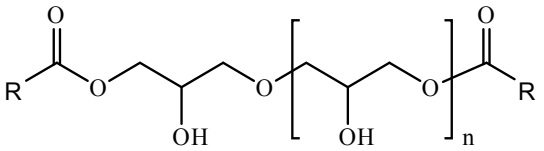


Structure A

Oligomère de structure B :

i) C'est le résultat d'une attaque nucléophile de l'hydroxyle primaire du glycérol sur le carbone d'alkylène du cycle carbonate.

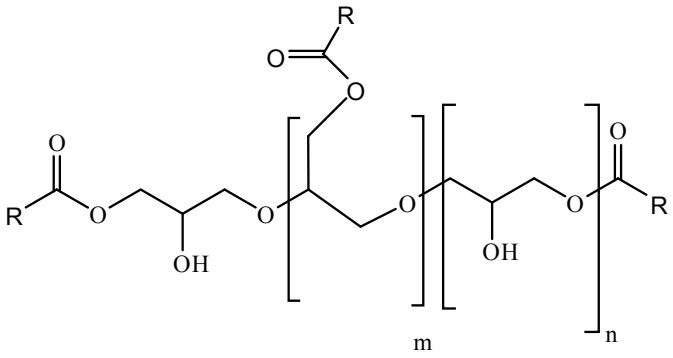
ii) L'ouverture de cycle est accompagnée avec une réaction de décarboxylation ce qui explique la liaison éther, ensuite une réaction de condensation avec autre molécule de glycérol a lieu et l'oligomérisation se termine par une réaction similaire à la première étape.



n = 1-3

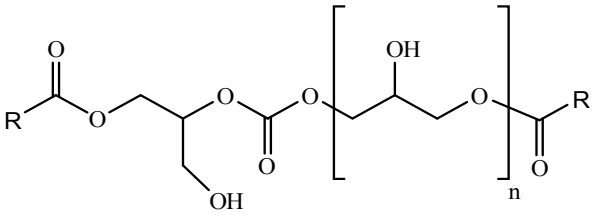
Structure B

Oligomère de structure C : C'est une molécule d'acétate de carbonate de glycérol (ECG-C2) avec un cycle carbonate activé par le catalyseur qui s'ouvre sous l'effet de la température. Le résultat est l'obtention d'un dérivé d'ECG-C2 avec un O^- qui attaque le carbone d'alkylène d'un autre ECG-C2 en dégagent une molécule de CO_2. Cette réaction peut se répéter plusieurs fois.



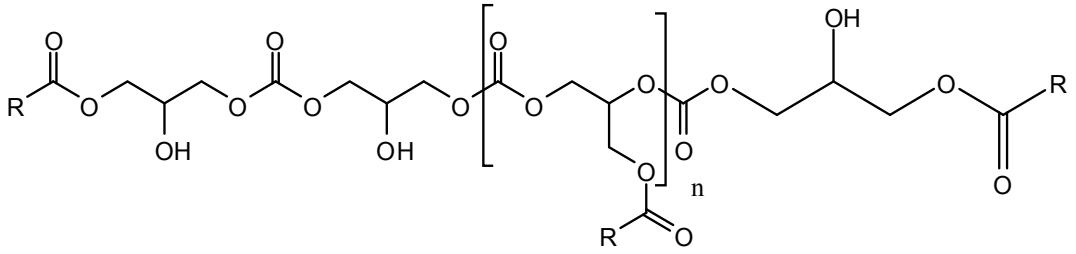
Structure C m = 1-3, n = 1-4

Oligomère de structure D : En comparaison avec le mécanisme de formation de la structure C, un dérivé d'ECG-C2 avec un atome de O^- attaque le carbone du carbonyle du cycle carbonate d'un autre ECG-C2 en générant la fonction carbonate. Cette réaction est en compétition avec la réaction responsable de l'obtention de structure A.



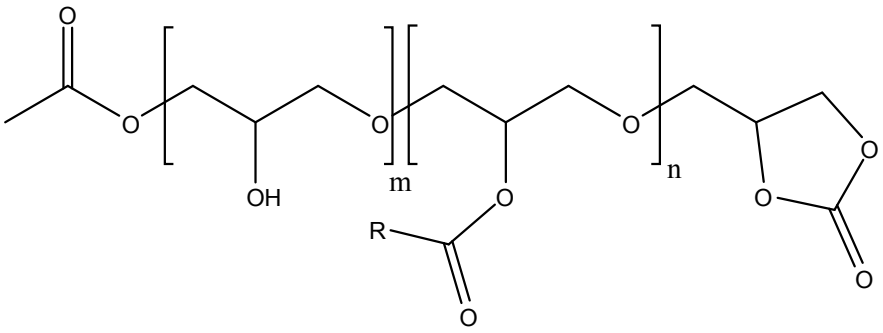
Structure D n = 1-8

Oligomère de structure E : C'est le résultat d'une ouverture de cycle de l'ECG-C2 *via* attaque de l'hydroxyle du glycérol sur le carbone du carbonyle suivi par une attaque sur le carbone du carbonyle de l'ECG-C2. Au niveau fonctionnel le résultat est un oligomère homogène carbonaté.



Structure E n = 1-10

Oligomère de structure F : En comparaison avec le mécanisme de formation de la structure C, une molécule d'ECG-C2 avec un cycle carbonate activé par le catalyseur qui s'ouvre dû à l'effet de température. Cette réaction se répète plusieurs fois et se termine par une décarboxylation. L'unité glycérilique avec deux hydroxyles libres subit une réaction de transcarbonatation avec une molécule d'ECG-C2 pour donner un carbonate cyclique à 5-chainons comme terminaison de chaîne oligomère. Ce résultat explique pourquoi nous avons observé un pic de carbone de carbonate cyclique en RMN ^{13}C alors que la conversion de l'ECG-C2 est totale.



Structure F m = 0-4, n = 1-7

Nous avons pu aussi écrire la structure générique des oligomères ci-dessous [161] (figure 43) :

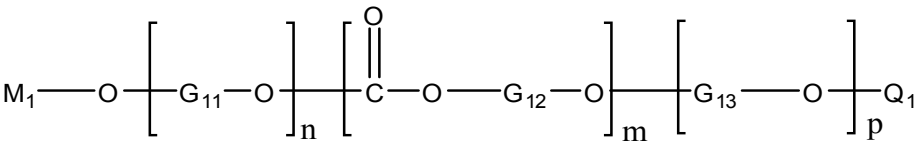
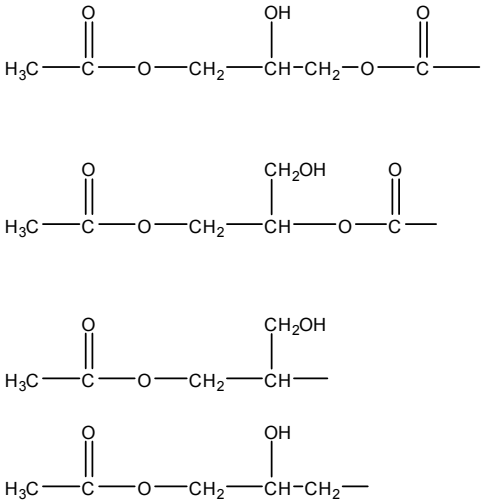
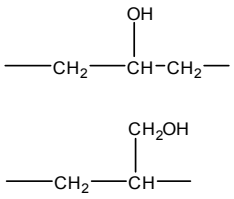


Figure 43 : Structure générique des oligomères

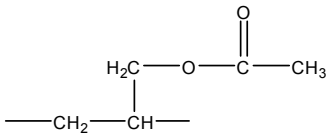
Dans cette formule générale des oligomères, le M1 représente un groupement organique ayant l'une des structures suivantes :



Le G11 est un groupement propyle hydroxylé de l'une des structures générales suivantes :



Les G12 et G13 sont des groupements propyle α/α'-hydroxy-acétylés de structure générale suivante :



Le Q1 est soit de l'hydrogène, ou de –CH_2-cyclo-carbonate (tableau 24)

Dans la structure générique des oligomères, « n » est un nombre entier de l'intervalle [0 ; 8], « m » est un nombre entier de l'intervalle [0 ; 4], et « p » est un nombre entier de l'intervalle [0 ; 3].

V.3.3. Conclusion sur les mécanismes de l'oligomérisation de l'ECG-C2

Les résultats de caractérisation structurale de l'oligomère d'ECG-C2 par RMN et spectrométrie de masse nous permettent de proposer un mécanisme d'oligomérisation. Ce mécanisme inclut plusieurs voies. Dans la figure 45 nous proposons la voie d'ouverture de cycle par une attaque nucléophile sur le carbone de la fonction carbonate tout en préservant le motif carbonate dans l'oligomère.

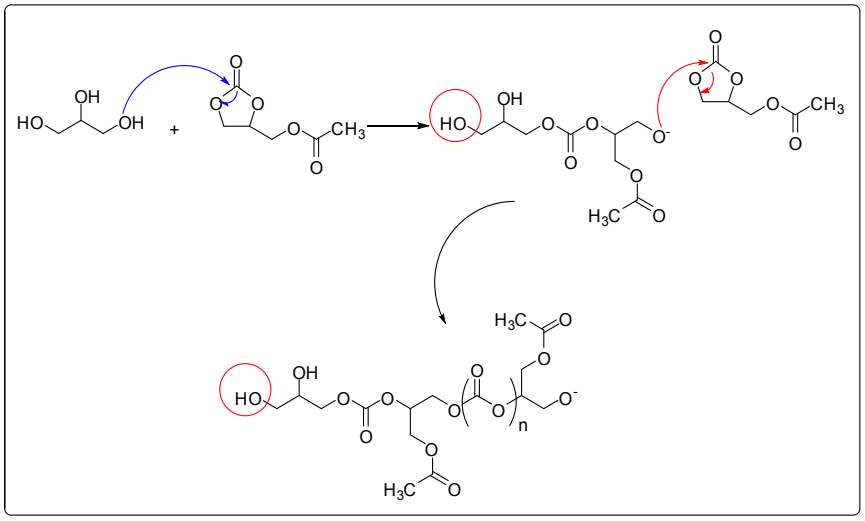


Figure 45 : Mécanisme proposé de formation des oligomères avec des motifs carbonatées

Ce mécanisme proposé engendre les unités de carbonates linéaires dans les structures A, E, et D. Le mécanisme responsable de la formation des unités glycériliques et des groupements terminaux de l'oligomère est proposé en-dessous.

La deuxième voie d'ouverture de cycle carbonate à 5-chaînons est illustrée dans la figure 46 et comprend une attaque nucléophile sur le carbone d'alkylène du cycle carbonate. Cette ouverture est accompagnée par une décarboxylation. Il en résulte un motif glycérilique dans l'oligomère. Ensuite nous avons illustré les réactions qui ont eu lieu telle que la condensation de la fonction hydroxyle primaire du glycérol et la transcarbonatation qui donnent un motif de cyclocarbonate en terminaison de chaîne de l'oligomère et la protonation de l'oxygène anionique d'un ECG-C2 ouvert.

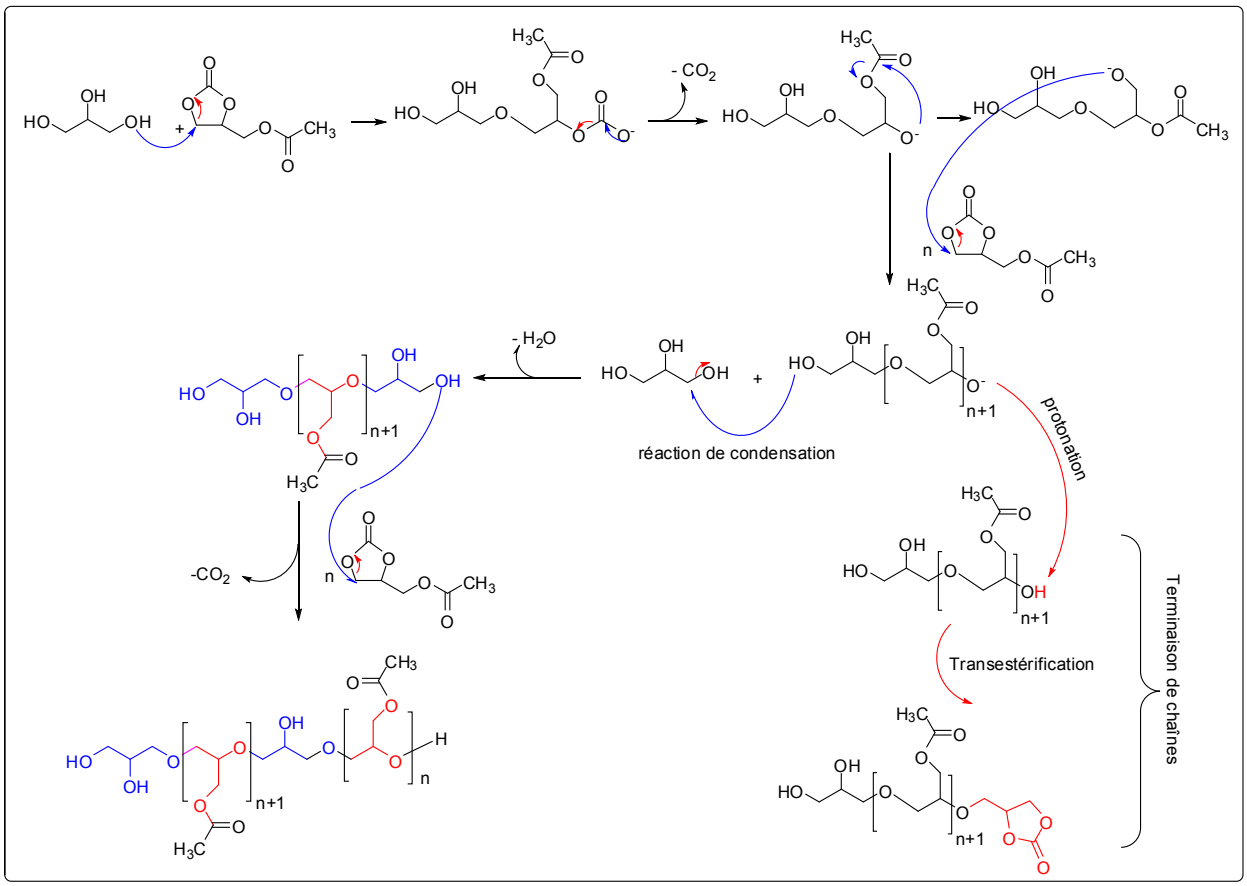


Figure 46 : Mécanisme proposé de formation des oligomères avec des motifs non carbonatées

Cette voie mécanistique proposée intervient dans toutes les structures, soit seule pour donner les structures B, C, et F ou accompagnée par la première voie mécanistique engendrant les structures A, E et D.

Selon le principe HSAB (ou concept acide-base de Pearson), nous retrouvons à travers cette voie deux mécanismes possibles, le mécanisme « dur-dur » théoriquement favorable et le mécanisme « dur-mou » rendu possible par la présence d'un catalyseur zincique.

De plus, d'autres mécanismes coexistes tels que la condensation, la transcarbonatation, la protonation et la décarboxylation.

VI. Paramètres influençant les structures des oligomères

VI.1. L'effet de l'amorceur sur la structure des oligomères

Nous présentons dans le tableau 25 les structures des oligomères issus de l'oligomérisation d'ECG-C2 en présence d'un amorceur organique, le glycérol (85/15 en poids) et un amorceur métallique ou organométallique (0,5% molaire). La réaction se déroule à une température de 160°C pendant deux heures. Nous avons pu décrire ces structures grâce à la méthodologie mentionnée précédemment (V.3.2.2. Détermination structurale de motifs répétitifs et groupements de terminaisons).

Essais	**Catalyseurs**	**Structures**
1041	Stéarate de zinc	A(n=1-5), B(n=1-3), C(m=1-3, n=1-4), D(n=1-8), E(n=1-10), F (m= 0-4, n=1-7)
1043	Sulfate de zinc	A(n=1-3), B(n=1-3), C(m=1-2, n=1-2), D(n=1-3), E(n=1-3), F (m= 0-2, n=1-3)
1115	Sulfate de fer	B (n=1-2), E(n=0-5), F (m= 0-4, n=1-3)
1117	Phosphate de fer	B(n=1-2), C(m=0-3, n=0-5), D(n=0-1), F (m= 0-2, n=0-1)
1119	Oxyde de zinc	B(n=1-5), C(m=0-1, n=0-2), D(n=0-1), F (m= 0-1, n=0-1)
1121	Sulfate de manganese	B(n=1-5), C(m=0-2, n=0-3)
1123	Sulfate de magnesium	A(n=1-4), B(n=0-3), C(m=0-4, n=0-2), F (m= 0-2, n=2-4)
1127	Carbonate de calcium	A(n=1-3), B(n=1-3), C(m=0-3, n=1-2), F (m= 0-3, n=0-3)
1129	Carbonate de sodium	A(n=1-9), B(n=1-8), C(m=1-3, n=1-6)
1177	Carbonate de potassium	A(n=1-5), B(n=1-5), C(m=1-3, n=1-4)

Tableau 25 : Structures d'oligomères en fonction de catalyseur

Une corrélation entre les catalyseurs et les structures obtenues a été établie. Lorsqu' on utilise un catalyseur zincique tels que le stéarate de zinc ou le sulfate de zinc, on obtient un mélange d'oligomères qui contient les six structures A, B, C, D, E et F, avec « n » entre 1 et 8 et « m » entre 0 et 4. Quand on utilise l'oxyde de zinc la diversité des structures, le nombre de motifs et le taux de conversion diminuent. D'autre part, l'utilisation de sulfates métalliques tels que le sulfate de fer, le sulfate de manganèse, le sulfate de magnésium ou le carbonate métallique,

donne un mélange d'oligomères qui contient majoritairement les deux structures non carbonatées, structure B (n = 1-8) et structure C (m = 0, n = 1-3), ainsi que certaines structures d'oligomères carbonatés mais jamais l'ensemble des structures obtenues avec le stéarate de zinc ou le sulfate zinc.

Nous avons déterminé les taux de chaque structure dans le mélange d'oligomères grâce aux données issues des analyses MALDI-TOF qui permettent de déterminer le pourcentage de chaque famille d'oligomère en pourcentage d'ionisation. Dans le tableau 26 nous présentons le taux d'oligomères carbonatés, de structures A, D, E, et F et le taux d'oligomères glycériliques, de structures B et C.

		MS-MALDI			**MS-MALDI croisé avec l'HPLC**	
Essai	**Catalyseur**	**Oligomères carbonatés**	**Oligomères Glycériliques**	**Taux de conversion**	**Oligomères carbonatés**	**Oligomères Glycériliques**
1041	Stéarate de zinc	31%	69%	98%	30,03%	67,62%
1043	Sulfate de zinc	37%	63%	56%	20,72%	35,28%
1115	Sulfate de fer	13%	87%	34%	4,42%	29,58
1117	Phosphate de fer	3%	97%	5%	0,15%	4,85
1119	Oxyde de zinc	17%	83%	39%	6,63%	29,25
1121	Sulfate de manganese	0%	100%	43%	0%	43%
1123	Sulfate de magnesium	21%	79%	28%	5,88%	22,12%
1127	Carbonate de calcium	26%	74	26%	6,76%	19,24%
1129	Carbonate de sodium	15,27%	84,73%	98%	14,96%	85,04%
1177	Carbonate de potassium	15,54%	94,46%	98,5%	16,81%	83,19%

Tableau 26 : Taux d'oligomères carbonatés et d'oligomères glycériliques déterminés par MS-Maldi TOF, et HPLC

D'après ces résultats nous sommes en mesure de confirmer l'activité catalytique pertinente du stéarate de zinc vis-à-vis de la conversion en ECG-C2 et de la rétention des fonctions carbonates. Quelle que soit la technique analytique utilisée, MS-MALDI ou MS-MALDI croisée avec l'HPLC, la tendance à la rétention de CO_2 ou à sa perte est observée à l'identique en présence des amorceurs métalliques. Le stéarate de zinc et le sulfate de zinc permettent de synthétiser des co-oligomères alternant les unités carbonates avec les unités glycériliques.
Les mécanismes d'oligomérisation de l'ECG-C2 engendrent des structures polyfonctionnelles dans lesquelles les unités carbonates, unités glycériliques, unités hydroxyles, unités cyclocarbonates.

- Conclusion sur les amorceurs inorganiques/organométalliques retenus :

Dans le stéarate de zinc, l'élément métallique zinc est susceptible de complexer 2 ou 4 anions stéarate en fonction de la température. Il acquiert une sphère lipophile qui le rend compatible avec l'ECG-C2 à tendance hydrophobe par le cycle cyclocarbonate et par le groupement acétyle.

Dans le cas de sulfate de zinc, nos travaux antérieurs [20] ont montré que dans ces milieux constitués par le glycérol, l'ECG-C2, le glycérol sert de solvant de $ZnSO_4$ tandis que l'ECG-C2 est un non-solvant. Ceci qui conduit au façonnage de $ZnSO_4$ amorphe en sulfate de zinc cristallin responsable de la catalyse observée. Dans cet état, le sulfate de zinc présente une structuré organisée dans un état orthorhombique. Cet état est propice au transport de glycérol et de l'ECG-C2 par le sulfate de zinc cristallin au plus près de ses sites catalytique et engendrer l'oligomérisation.

Les oligocarbonates avec des unités carbonates linéaires sont stables grâce aux conformations adoptées et visualisées par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C. A l'instar des carbonates de dialkyle comme le diméthyle carbonate, nous pouvons postuler que les conformations *s-trans-s-trans*, *s-trans-s-cis* se forment et confèrent un caractère lipophile à l'unité carbonate linéaire qui favorise le coopérativité avec les unités glycériliques.

Les sulfates et les carbonates métallique agissent comme de bases fortes de Lewis. Ce sont les anions sulfates et carbonates qui sont activés et provoquent la décarboxylation de l'unité

carbonate des oligomères avec une forte perte de CO_2. Il en résulte la formation des oligoglycérols.

Chacune des structures des oligomères apporte des fonctionnalités spécifiques. Les plus intéressantes d'un point de vue application sont les structures polyfonctionnelles qui contiennent des unités carbonates, glycériliques et groupements hydroxyles. Les catalyseurs zinciques qui assurent l'obtention de ces oligomères, sont le stéarate de zinc et le sulfate zinc. Ils ont été choisis pour continuer l'étude sur l'oligomérisation de l'ECG-C2 et des autres esters de carbonate de glycérol (ECG-C7, ECG-C9, ECG - C11 :1 et ECG - C18).

VI.2. Effet de la pression auto-générée sur la réaction

Nous avons comparé les résultats des réactions d'oligomérisation concernant les réponses suivantes : taux de conversion de l'ECG-C2, poids moléculaires des oligomères et structures, vis-à-vis de l'effet de pression auto-générée au cours des essais présenté dans le tableau 27. Nous avons choisi de travailler avec les amorceurs zinciques tels que le stéarate de zinc et le sulfate de zinc à 160°C pendant deux heures dans un autoclave métallique. Les milieux réactionnels sont constitués du mélange ECG-C2/glycérol en ratio de 85/15 en poids. La pression a été contrôlée selon 3 modalités : réacteur métallique autoclave ouverte du temps initial (t_0) au temps final (t_f), autoclave fermée de t_0 à t_f, et autoclave fermé de t_0 jusqu'à ce que le milieu réactionnel atteigne la température de consigne de 160°C puis autoclave ouverte jusqu'à t_f.

Essais	Contrôle de la pression	Catalyseurs	Taux de conversion	Mw ($g.mol^{-1}$)	Structures	% unité carbonates par RMN ^{1}H et ^{13}C
1020	Autoclave fermé de t_0 à t_f. ΔP=1,8 bar	Stéarate de zinc	61%	321(petit pic), 157, 91	E(n=1-4)	18%
1023	Autoclave ouvert de t_0 à t_f. $P_{atm.}$	Stéarate de zinc	96%	405, 253, 172, 93	A(n=2-5), B(n=1-3), C(m=1-3, n=1-4), D(n=1-7), E(n=1-9)	30%
1041	Autoclave fermé jusqu'à T=160°C, ΔP=0,8 bar, ouverture ($P_{atm.}$)	Stéarate de zinc	98%	714, 336, 206, 139, 92	A(n=2-5), B(n=1-3), C(m=1-3, n=1-4), D(n=1-8), E(n=1-10), F (m= 0-4, n=1-7)	37,2%
1036	Autoclave ouvert de t_0 à t_f. $P_{atm.}$	Sulfate de zinc	50%	389, 159, 83	A(n=1-4), D(n=0-2)	6,7%
1038	Autoclave fermé de t_0 à t_f. $P_{atm.}$ ΔP=2 bar	Sulfate de zinc	45%	149, 83	Pas des oligomères formés	0%
1043	Autoclave fermé jusqu'à T=160°C, ΔP=1,3 bar, ouverture ($P_{atm.}$)	Sulfate de zinc	56%	431, 160, 83	A(n=1-3), B(n=1-3), C(m=1-2, n=1-2), D(n=1-3), E(n=1-3), F (m= 0-2, n=1-3)	14,56%

Tableau 27 : Effet de la pression auto-générée

Concernant les essais avec le stéarate de zinc nous avons étudié trois modalités de pression. Le premier essai 1020 est réalisé dans une autoclave fermée tout au long de l'oligomérisation. La pression a augmenté jusqu'à 2,8 bars. Dans ces conditions, le taux de conversion de l'ECG-C2 est de 61%, avec une petite population d'oligomères autour de 321 g/mol et une seule structure oligomère qui est la structure E.

Le deuxième essai 1023 est réalisé dans une autoclave totalement ouverte tout au long de la réaction. Nous avons observé une augmentation importante du taux de conversion (96%), du poids moléculaire et de la diversité des structures oligomères (A, B, C, D, E) par rapport à l'essai sous pression (essai 1020).

Ensuite nous avons réalisé le troisième essai 1041 avec un contrôle complexe de la pression. Dans une première étape, les réactifs ainsi que le catalyseur sont agités et chauffés jusqu'à une température de consigne de 160°C dans en autoclave fermée. Durant la montée en température la pression autogène augmente. Dans une deuxième étape lorsque la température de consigne est atteinte (160°C), on réalise une fuite gazeuse afin de diminuer la pression et de revenir à pression atmosphérique. L'essai est poursuivi deux heures après la dépression à la température de 160°C. Cet essai conduit à un taux de conversion (98%), à un mélange d'oligomères de poids moléculaire plus élevé et des structures plus diversifiées par rapport aux deux premiers essais 1030 et 1023.

Ces trois modalités ont été répétées avec le sulfate de zinc. Nous avons observé la même tendance mais avec des valeurs différentes.

La pression auto-générée affecte l'entropie du système réactionnel, Cela augmente l'enthalpie libre (ΔG) dans le sens positif. Donc la pression défavorise l'oligomérisation. Dans l'essai en réacteur ouvert sans pression auto-générée, l'oligomérisation donne un bon taux de rétention de CO_2 de 30%. Pour améliorer ce taux de rétention de CO_2, nous avons envisagé un contrôle complexe qui permet de stopper toute perte de fonction carbonate avant d'atteindre la température plafond d'oligomérisation de l'ECG-C2. Il en résulte une augmentation à 37% de rétention de CO_2.

VI.3. Effet de la température

L'influence de la température sur l'oligomérisation de l'acétate de carbonate de glycérol est étudiée dans les conditions opératoires rassemblées dans le tableau ci-après :

Essais	**Amorceur organique (15% en poids)**	**Catalyseur 0,5% molaire**	**Température**	**Pression**	**Durée**
110	Glycérol	stéarate de zinc	140°C	Contrôle complexe*	2h
111	Glycérol	stéarate de zinc	150	Contrôle complexe*	2h
112	Glycérol	stéarate de zinc	160	Contrôle complexe*	2h
113	Glycérol	stéarate de zinc	180	Contrôle complexe*	2h
114	Glycérol	stéarate de zinc	200	Contrôle complexe*	2h
115	Glycérol	stéarate de zinc	220	Contrôle complexe*	2h
* méthode décrite dans la partie VI.2. Effet de pression auto-généré sur la réaction					

Tableau 28 : Conditions opératoires pour l'oligomérisation de l'acétate de carbonate de glycérol en présence de glycérol (15% en poids)

Prenons en compte que la montée en température s'est faite entre 7min pour 140°c et 12min pour 220°C.

Dans ces conditions opératoires avec contrôle complexe de la pression, l'ouverture de cycle carbonate de l'ECG-C2 (taux de conversion) dépend de la température. Nous avons observé que l'ouverture de cycle carbonate devient quasi complète au-dessus de 160°C (figure 47).

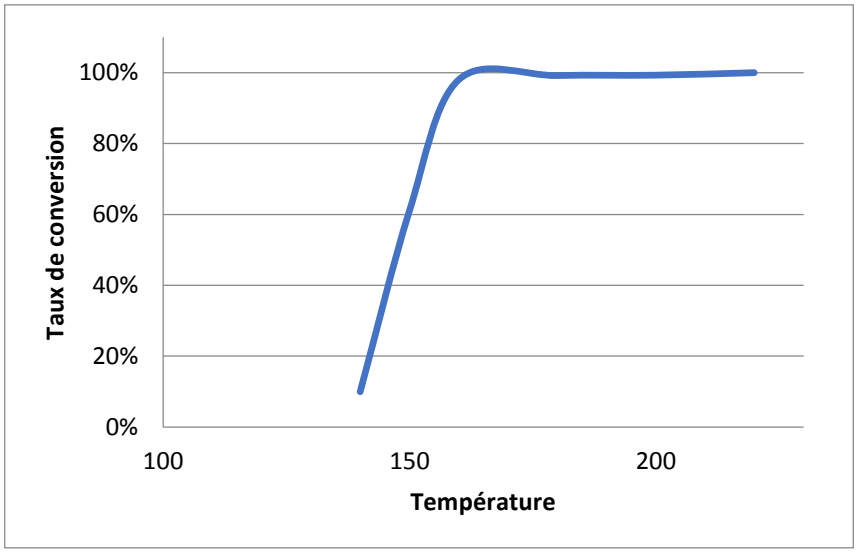


Figure 47 : Effet de la température sur le taux de conversion de l'acétate de carbonate de glycérol

Une autre réponse qui nous intéresse dans l'oligomérisation est la conservation de la fonction carbonate. La détermination du pourcentage de fonctions carbonates dans le mélange réactionnel a été réalisée par l'analyse RMN^{1}H. La conservation maximale des fonctions carbonate est atteinte entre 160°C et 170°C. Au-dessus de 170°C le taux de la fonction carbonate dans l'oligomère commence à diminuer (figure 48). En dessous de 160°C nous observons une décomposition de l'ECG-C2 plutôt que sa conversion en oligomère.

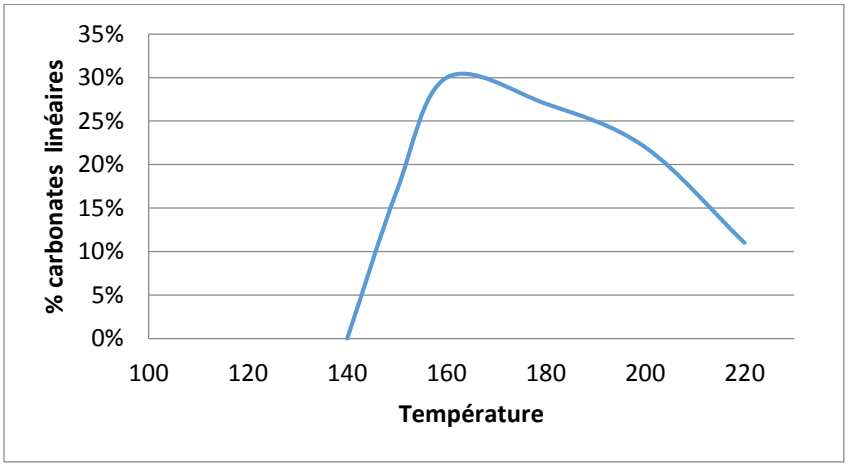


Figure 48 : Effet de la température sur le pourcentage de fonction carbonate dans l'oligomère (RMN^{1}H)

La formation des oligomères est une réaction endothermique, par contre la décarboxylation est une réaction exothermique. Un excès de température favorise la décarboxylation. Il se produit un dégagement important de CO_2. Ce qui permet la formation des oligomères. On peut supposer

que le ΔG du système varie entre une petite valeur négative au bénéfice de l'oligomérisation avec une forte rétention de CO_2 dans les unités carbonates linéaires et une petite valeur positive provoquée par l'élimination du CO_2 due à la décarboxylation des unités carbonate sous l'effet de l'apport thermique. En croisant le taux de fonction carbonate on peut estimer que 160°C correspond à la température plafond optimale de l'oligomérisation.

VI.4. Effet de l'amorceur

Dans ce paragraphe, nous allons étudier, à 160°C, l'influence de l'amorceur en gardant toujours le même rapport monomère [M]/ amorceur [A] = 3,25. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 29.

Nous avons testé plusieurs amorceurs de type diols tels que l'éthylène glycol (EG), le di-éthylène glycol (DEG), le tétra-éthylène glycol (TEG) et le glycérol. Un essai d'oligomérisation sans amorceur a également été réalisé.

VI.4.1.1. Effet de l'amorceur : taux de conversion en ECG-C2 et poids moléculaires des oligomères

Les résultats des essais concernant l'effet de l'amorceur sur le taux de conversion de l'ECG-C2 et le poids moléculaire des oligomères sont présentés dans le Tableau 29.

Essai	**Amorceur**	**Catalyseur 0,5 % masse**	**TC**	**$M_{w\ (g/mol)}$**
1032	Sans amorceur	-	16%	148, 79
1041	Glycérol	stéarate de Zn	98%	714, 336, 206, 139, 92
1151	Ethylène glycol	stéarate de Zn	56%	332,169, 89
1153	Tétra éthylène glycol	stéarate de Zn	62%	570, 244, 73
1155	Di-éthylène glycol	stéarate de Zn	52%	549, 158, 84

Tableau 29 : Oligomérisation de l'ECG-C2 en présence des amorceurs organiques polyhydriques

En l'absence d'amorceur organique, le taux de conversion de l'ECG-C2 est très faible. On n'observe pas la formation d'oligomères.

L'amorçage par les diols (EG, DEG, TEG) donne des taux de conversion en ECG-C2 moyens 52% (essai 1155) et 56% (essai 1151) à fort 62% (essai 1153).
Dans la série des diols, le tétraéthylène glycol est l'amorceur le plus efficace. Il permet la formation d'oligomères à poids moléculaires plus élevés en comparaison avec le DEG et l'EG. Ces résultats semblent contribuer à la démonstration de l'insertion du diol dans l'oligomère. Les diols sont en compétition avec le glycérol qui semble être le meilleur amorceur. En effet, dans le cas où le glycérol est l'amorceur (essai 1041), l'oligomérisation est réalisée avec un taux de conversion en monomère élevé de 98% et des oligomères avec une masse molaire la plus élevé de 714 $g.mol^{-1}$. Ce résultat peut être expliqué par la nature des groupes hydroxyles du glycérol.
Le glycérol offre trois sites hydroxyle d'amorçage contre deux sites hydroxyles des diols favorables à l'insertion de cet amorceur dans l'oligomère. D'où la présence des unités carbonate en alternance avec les unités glycériliques porteur des groupes hydroxyméthyles pendants et des groupes hydroxyles secondaires dans le squelette des oligomères.

VI.4.1.2. Effet du rapport molaire monomère [M]/ amorceur [A] sur les taux de conversion, les poids moléculaires, et les structures

Le ratio monomère/amorceur est un paramètre très important dans l'ingénierie des polymères et/ou oligomères. Il permet de contrôler la taille moléculaire du produit final, et affecte le taux de conversion du monomère.

Essai	[M]/[A]	Tc	$M_{w\ (g/mol)}$	Structures
1163	3,25	98%	714, 375	A(n=2-5), B(n=1-3), C(m=1-3, n=1-4), D(n=1-8), E(n=1-10), F (m= 0-4, n=1-7)
1161	5,17	95%	773, 387, 270, 216, 141	A(n=1-6), B(n=1-6), C(m=1-3, n=1-5)
1167	10,93	88%	812, 536, 257, 175	B(n=1-10), C (m=1-4, n=1-3), D(n=1-4), E(n=1-3)

Tableau 30 : Effet du rapport molaire : monomère/amorceur

Dans notre étude nous avons constaté que plus le rapport augmente plus la taille moléculaire augmente de façon modérée. Nous constatons que plus le rapport [M]/[A] augmente, plus le taux de conversion du monomère diminue significativement (essai 1167) confèrant une sélectivité vers des structures spécifiques (structure B) avec un degré de répétition (n) plus élevée par rapport au ratio de 3,25 (essai 1167, n maximale = 10) (tableau 30).

VI.5. Effet du temps de réaction

Dans un premier temps nous avons réalisé une réaction d'oligomérisation pour suivre la conversion de l'ECG-C2 dans le temps. La réaction est réalisée dans les conditions opératoires suivantes : ECG-C2/glycérol ; 85/15 (en masse), stéarate de zinc (0,5% molaires) et une température de 160°C sous contrôle complexe de la pression. La figure 49 permet de visualiser les résultats obtenus.

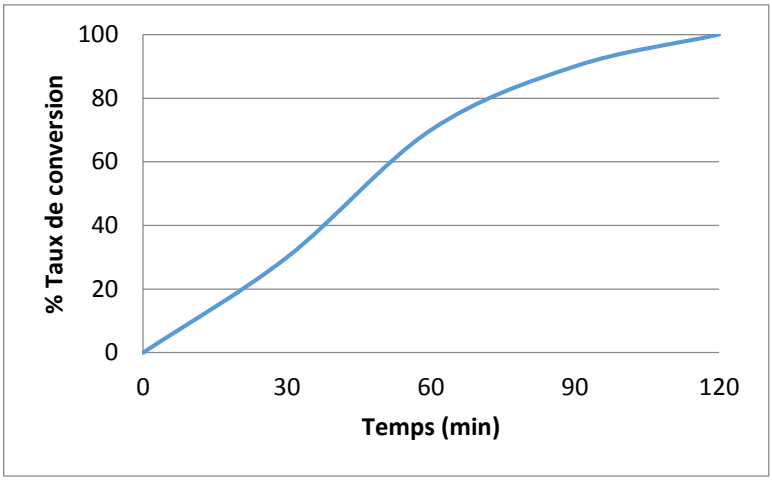


Figure 49 : La conversion de l'ECG-C2 dans le temps

On observe que l'évolution du taux de conversion est rapide pendant la première heure (t= 60 min, Tc =70%). La conversion de l'ECG-C2 n'est totale qu'à la fin de la deuxième heure.

L'oligomérisation du carbonate cyclique à 5-chaînons est connue pour ses longues durées de réaction. L'oligomérisation du carbonate d'éthylène peut demander jusqu'à 12 heures [106]. L'oligomérisation du carbonate de propylène se déroule pendant 24hr [76].
Nous avons étudié l'évolution du poids moléculaire en fonction du temps de réaction. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbe dans la figure 50.

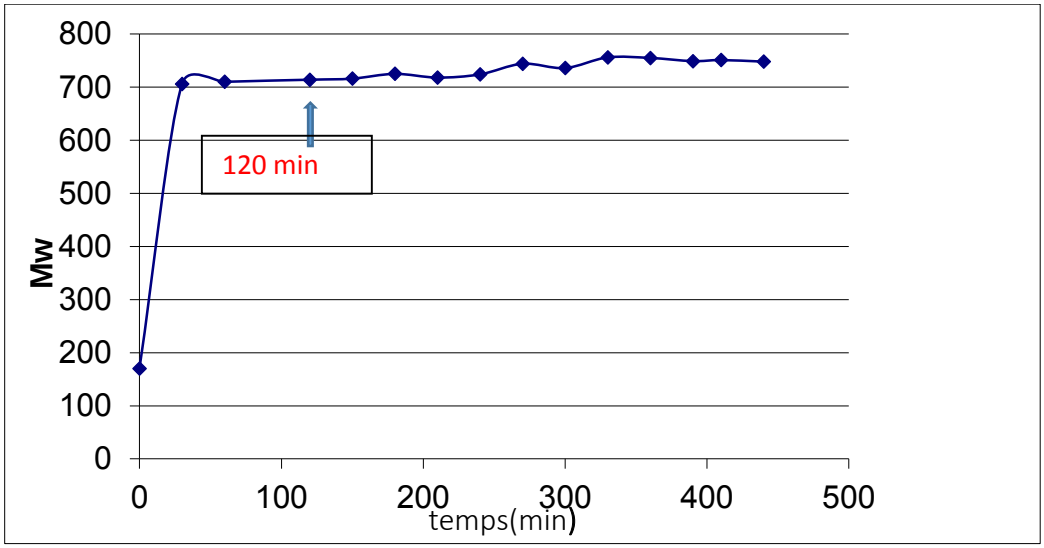


Figure 50 : Evolution du poids moléculaire des oligomères dans le temps

Il apparait que la croissance des chaines oligomères se fait lors des premières 30 minutes. Après un temps de 120 minutes, la masse moléculaire continue à augmenter légèrement. Après 7 h de réaction, nous avons observé que le poids moléculaire est stabilisé à 748g/mol. Ainsi, la poursuite de la réaction au-delà de 2 h n'a apporté aucun avantage dans le sens de la croissance de la chaine oligomère.

L'effet de la durée sur le pourcentage de fonction carbonates dans les oligomères d'ECG-C2 a été étudié. Dans la figure 41 nous présentons les pourcentages relatifs des fonctions carbonates déterminés par RMN ^{1}H et les pourcentages relatifs des fonctions carbonates déterminés par spectrométrie de masse Maldi-Tof.

L'étude RMN ^{1}H a été réalisée sur les échantillons ayant montré une conversions totale en ECG-C2 pour n'est pas confondre le pic de proton méthyle de l'ECG-C2 avec le pic de proton du méthyle du motif glycérilique qui ont tous les deux un déplacement chimique de 2,13 ppm. Nous avons observé que malgré la stabilité de la masse moléculaire du milieu réactionnel, la structure chimique des oligomères évolue. Après deux heures d'oligomérisation, le pourcentage de fonctions carbonates diminue du à la décarboxylation de la chaine.

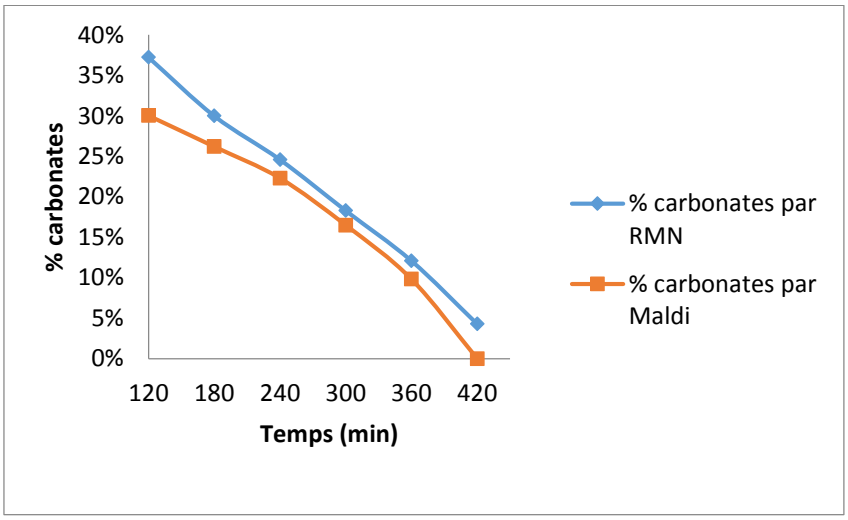


Figure 51 : Effet du temps sur la rétention de carbonate

Ces données Maldi-Tof indiquent la disparition totale des oligomères carbonatés après sept heures de réaction et les données RMN^{1}H indiquent la quasi disparition des fonctions carbonates du milieu réactionnel. Après 7h de réaction, le milieu réactionnel est principalement constitué d'oligomères glycériliques de structure B et C.

VI.6. Conclusion sur l'oligomérisation de l'acétate de carbonate de glycérol

Après l'étude des paramètres réactionnels, nous avons pu retenir les conditions opératoires qui permettent réaliser l'ouverture de cycle à 5 chaînons de l'acétate de carbonate de glycérol pour synthétiser des oligomères d'acétate de carbonate de glycérol.

Dans les conditions expérimentales retenues présentées ci-après, un résultat type est donné :

Conditions retenues pour un essai type :

- ECG-C2 (0,0265 mole)
- Amorceur organique : Glycérol (0,08 mole)
- Rapport monomère/amorceur [M]/[A] = 3,25
- Catalyseur : Stéarate de zinc à 0,5% molaire
- Réacteur autoclave 300 mL
- Température = 160°C
- Pression : contrôle complexe
- Temps réactionnel = 120 minutes

Les résultats obtenus présentent un taux de conversion de 98% en l'ECG-C2, avec une ouverture du cycle carbonate sous assistance d'un amorceur organique, le glycérol et d'un amorceur catalytique zincique, le stéarate de zinc. Le ratio monomère/amorceur de 3,25 est déterminant pour façonner des oligomères en mélange avec une forte rétention de CO_2 égale à 37% déterminée par RMN. Selon ce ratio, le mélange d'oligomères présente les structures A, B, C, D, E et F

Ces études ont permis de démontrer le mécanisme d'ouverture du cycle carbonate à 5 chainons par l'élément zincique du stéarate de zinc ou sulfate de zinc, réaction qui conduit à des oligomères avec un squelette carbonate-glycérilique avec des groupes terminaux bien identifiés par RMN ^1H.

VII. Généralisation du procédé d'oligomérisation des esters de carbonate de glycérol

VII.1. Mise au point de la réaction d'oligomérisation des ECG-Cn

VII.1.1. Les conditions opératoires

Comme dans le cas de l'étude de l'oligomérisation de l'ECG-C2, nous avons étudié la réaction d'oligomérisation d'autres esters de carbonate de glycérol. Ces esters de carbonate de glycérol sont constitués de chaînes alkyles de différentes longueurs. Il s'agit de l'heptanoate de CG (ECG-C7), le nonanoate de CG (ECG-C9), l'undécylenate de CG (ECG-C11 :1) et l'oléate de CG (ECG-C18 :1).

Nous avons étudié l'oligomérisation de ces différents esters de carbonate de glycérol en définissant les paramètres opérationnels suivants :

- Le type de réacteur et le mode de chauffage : Nous avons choisi de travailler avec le réacteur métallique autoclave en s'appuyant sur les avantages apportés par ce réacteur dans l'oligomérisation de l'acétate de carbonate de glycérol.

- L'influence de la température et de la pression opérationnelle sur les taux de conversion de monomères (ECG-Cn), de la masse molaire des oligomères obtenus et de leurs teneurs en fonctions carbonates linéaires.

- L'influence de différents systèmes d'amorçage :
  Nous avons choisi de travailler avec les couples des systèmes monomère/glycérol et monomère/stéarate de zinc, monomère/glycérol et monomère/sulfate de zinc. Nous avons étudié l'activité catalytique des amorceurs zinciques vis-à-vis du taux de conversion, la capacité de rétention du CO_2 et de la formation des structures diverse des oligomères alternant les unités carbonates/unités glycériliques.

- Le rapport monomère/amorceur : ECG-Cn/glycérol est fixé à 3,25.Tous les essais sont réalisés sous pression à contrôle complexe pour une durée de 2 heures. La température de consigne est identifiée différemment pour chaque ECG-Cn.

VII.2. Analyse et caractérisation des oligomères des ECG-Cn

VII.2.1. Détermination de taux de conversion par l'HPLC

Le choix d'une colonne permettant l'analyse des esters de carbonate de glycérol a été fait au cours de nos essais précédents. La colonne (Metacarb 67H) est utilisée. Nous avons déterminé les taux de conversion de différents esters de carbonate de glycérol.

Essai	Monomères	Amorceur	Catalyseur	T°C /temps/Pression	Taux de conversion
OECG-C7 1095	ECG-C7	Glycérol	Stéarate de zinc	160°C, 2h, contrôle complexe	88%
OECG-C9 1111	ECG-C9	Glycérol	Stéarate de zinc	180°C, 2h, contrôle complexe	95%
OECGC11:1 1141	ECG-C11:1	Glycérol	Stéarate de zinc	190°C, 2h, contrôle complexe	99%
OECGC18:1 1147	ECG-C18:1	Glycérol	Stéarate de zinc	200°C, 2h, contrôle complexe	98%

Tableau 31 : Taux de conversion résultants de l'oligomérisation des ECG-Cn

L'extrapolation des conditions expérimentale de l'oligomérisation de l'ECG-C2 aux cas des ECG-Cn s'effectue avec succès. Quel que soit le monomère, on enregistre des taux de conversion élevés en esters de carbonate de glycérol : 88% pour l'ECG-C7 (essai 1095), 95% pour l'ECG-C9 (essai 1111), 99% pour l'ECG-C11:1 et 98% pour l'ECG-C18:1. Il apparait que de l'ester en C2 aux esters Cn, l'ouverture du cycle à 5-chaînons des ECG-Cn semble se dérouler selon le même mécanisme en utilisant les couples du système monomère/amorceur

glycérol et monomère amorceur stéarate de zinc avec modification de la température de réaction.

VII.2.2. Détermination de masse moléculaire par GPC

Nous avons utilisé un enchaînement de trois colonnes chromatographiques fournies par la société Polymer Laboratories, spécialement pour l'analyse de milieux polymères de masses moléculaire inférieures à 25000 g/mol [3 x PL gel-mixed E (3µm)] avec le THF comme éluant. Ce qui améliore la qualité de l'analyse dès que les oligomères deviennent de plus en plus lourdes en poids moléculaire et de poids plus proche. Les colonnes ont été thermostatées à 30°C, et la détection est réalisée par un réfractomètre différentiel. Aussi nous avons utilisé un étalon type polystyrène (PS). Les résultats des analyses s'expriment en masse équivalente de PS, et non en masses exactes.

Essais	Monomères	Catalyseur	$M_{w\ (g/mol)}$
1095	ECG-C7	Stéarate de zinc	593, 418, 237, 95
1111	ECG-C9	Stéarate de zinc	776, 530, 291, 88
1141	ECG-C11:1	Stéarate de zinc	1976, 1152, 764,495
1147	ECG-C18:1	Stéarate de zinc	1793, 1161, 617,92

Tableau 32 : Poids moléculaires issus de l'oligomérisation des ECG-Cn

VII.2.3. Analyse par RMN ^{1}H et RMN ^{13}C

La RMN du proton et la RMN du carbone nous ont permis de quantifier le pourcentage relatif des fonctions carbonates linéaires, glycériliques linéaires, méthyles, méthylènes et methines linéaires.

Dans le cas du CH_2 (de C_{n-1}, figure 42) de l'ECG-Cn, son pic est présent sous forme de multiplet à un déplacement chimique défini (précisé dans le tableau 33).

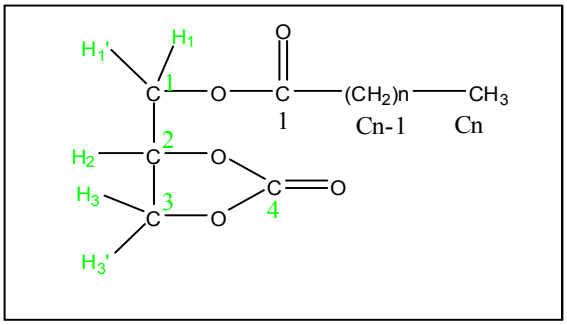


Figure 42 : Numérotation des protons et carbones dans l'ECG-Cn

Assignation	Multiplicité	ECG-C7	ECG-C9	ECG-C11 :1	ECG-C18 :1
H_2	Multiplet	4.95	4.96	4.91	4.97

Tableau 33 : Indexations de proton CH (numéro 2) des ECG-Cn

Après oligomérisation, le seul multiplet du CH_2 apparait en double multiplet (figure 43) avec des déplacements chimiques légèrement différents des ECGs. Nous avons constaté que le multiplet ayant le plus haut déplacement chimique correspond aux protons CH_2 au voisinage du motif glycérilique, dû à l'effet de deblindage en comparaison avec les protons CH_2 au voisinage de motif carbonaté.

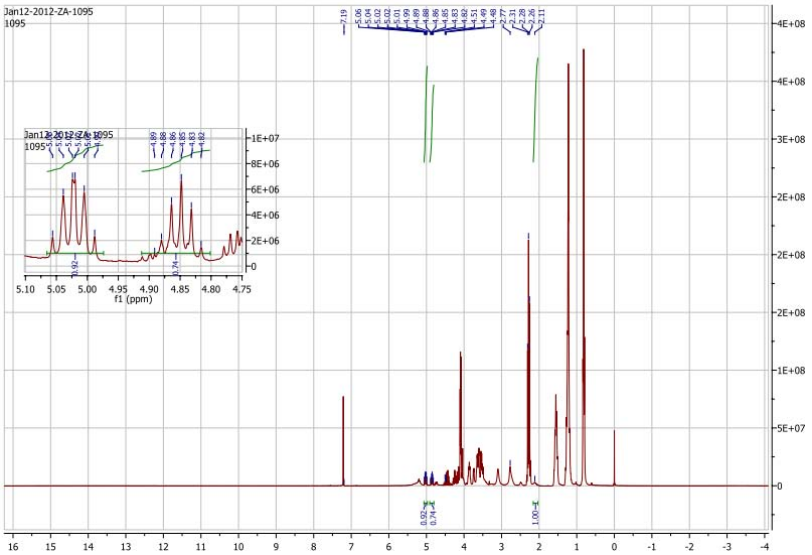


Figure 43 : spectre RMN ^1H des oligomères d'ECG-C7

Dans le tableau 34, nous présentons les déplacements chimiques de ces multiplets pour les oligomères d'ECG-Cn, ainsi que les résultats obtenus après l'intégration de deux multiplets. Ceci nous a permis de déterminer les taux de fonctions carbonatées et fonctions glycériliques.

Essais	Monomères	Déplacement chimique de CH numéro 2	% fonctions carbonatés	% fonctions glycériliques
1095	ECG-C7	multiplet 1 à 4,82-4,89 multiplet 2 à 4,91-4,99	45%	55%
1111	ECG-C9	multiplet 1 à 4,71-4,78 multiplet 2 à 4,84-4,91	37%	63%
1141	ECG-C11:1	multiplet 1 à 4,88-4,92 multiplet 2 à 4,93-4,97	41%	59%
1147	ECG-C18:1	multiplet 1 à 4,77-4,84 multiplet 2 à 4,88-4,94	31%	69%

Tableau 34: Taux de conversion résultants de l'oligomérisation des ECG-Cn

Les réactions d'oligomérisation de l'ECG-Cn ont montré une forte rétention de fonction carbonate.

VII.2.3.1. Assignation des carbones de la fonction carbonate

L'observation des noyaux ^{13}C présente l'avantage de fournir des spectres ayant une bonne résolution vis-à-vis le carbone de fonction carbonate (figure 44).

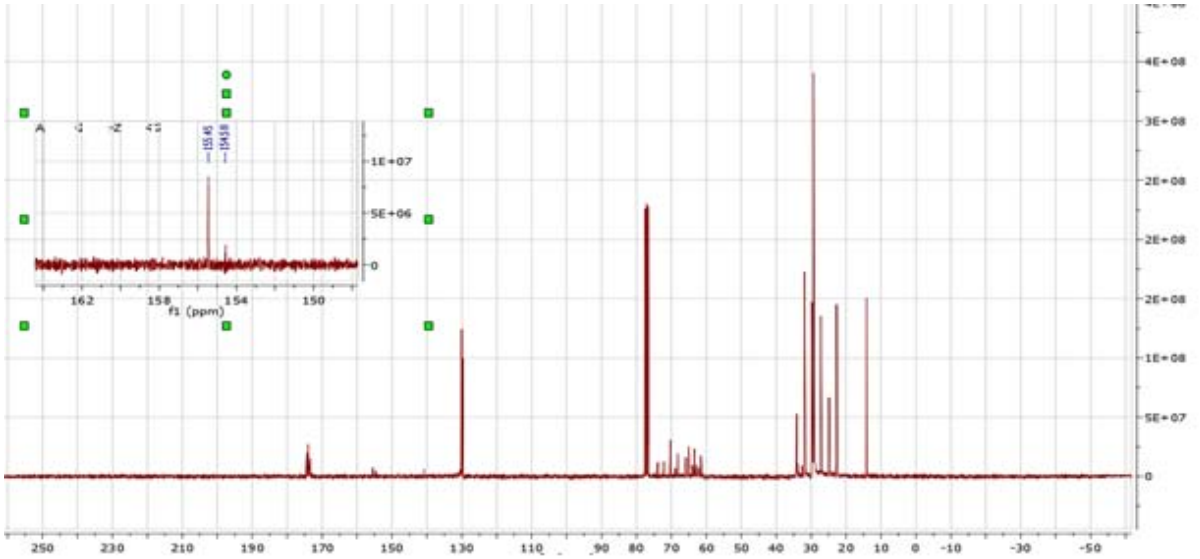


Figure 44: Spectre de RMN ^{13}C des oligomères d'ECG-C7

Les résultats d'analyses RMN ^{13}C listés dans le tableau 36 montrent que les carbones des carbonates linéaires et cycliques s'affichent dans des déplacements chimiques différents.

	Déplacement chimique du carbonate cyclique	**Déplacement chimique du carbonate linéaire**
Oligomères d'ECG-C7	154,67	155,51
Oligomères d'ECG-C9	154,62	155,46
Oligomères d'ECG-C11 :1	154,73	155,38
Oligomères d'ECG-C18 :1	154,57	155,47

Tableau 36 : Conditions et résultats de l'oligomérisation des ECGs

Nous avons pu attribuer les déplacements chimiques des carbones du motif carbonate linéaire et cyclique pour ces oligomères. Ceci a permis de valider la conservation de la fonction carbonate dans une forme linéaire après l'ouverture du cycle carbonate glycérilique.

VII.2.4. Analyse par spectroscopie de masse.

Nous avons utillisé la même grille analytique utilisée pour les oligomères des l'ECG-C2 pour déterminer les structures de ces oligomères et de leurs principaux fragments. Nous avons étudié le mélange réactionnel par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Ensuite nous avons croisé ces

résultats avec le résultat issu de la technique d'analyse SM electrospray. Les deux techniques combinées ont permis de détecter la présence de tous les fragments existant dans les mélanges réactionnels.

VII.2.4.1. Détermination structurale de motifs répétitifs et groupements de terminaison

Par similitude à ce que nous avons fait pour dessiner les oligomères de l'ECG-C2, nous avons regroupé tous les motifs répétitifs possibles et les groupements terminaux des oligomères des ECG-7, ECG-C9, ECG-C11:1, ECG-C18:1. Par combinaison des motifs détectées dans les spectres de masse, nous avons déterminé les différentes structures pour ces oligomères et déterminer les taux d'oligomères carbonatés et d'oligomères glycériliques (tableau 37).

Référence	Monomères	Structures	% d'oligomères carbonatés	% d'oligomères glycériliques
1095	ECG-C7	A (n=1-5), B (n=3-7), C (m=1-5, n=1-4), E (n=0-6), F (m= 1-3, n=1-5)	30%	70%
1111	ECG-C9	A (n=4-11), B (n=1-9), C (m=1-5, n=1-7), F (m= 1-6, n=1-11)	34%	66%
1141	ECG-C11:1	A (n=1-7), B (n=1-9), C (m=1-4, n=1-5), F (m= 1-5, n=4-11)	39%	61%
1147	ECG-C18:1	A (n=1-4), B (n=1-4), C (m=1-3, n=1-4), F (m= 2-7, n=1-10)	45%	55%

Tableau 37 : Caractérisation de structures de l'ECG-C7, C9, C11 et C18 :1

VII.2.4.2. Détermination des structures génériques des oligomères

La méthodologie développée pour la détermination structurale décrite précédemment pour la partie de l'oligomère de l'ECG-C2 a été appliquée ici pour décrire les structures génériques des oligomères de l'ECG-C7, de l'ECG-C9, de l'ECG-C11 :1, et de l'ECG18 :1.

Nous avons réussi à établir une structure générique de ces oligomères, qui possèdent potentiellement quatre isomères, deux avec une fonction hydroxyle primaire et deux autres avec une fonction hydroxyle secondaire. La présence de ces unités hydroxyles suggère deux voies d'ouverture du cycle à 5 chaînons de carbonate cyclique, soit par l'attaque nucléophile sur le carbone de la fonction carbonate soit par une attaque nucléophile sur le carbone d'alkylène.

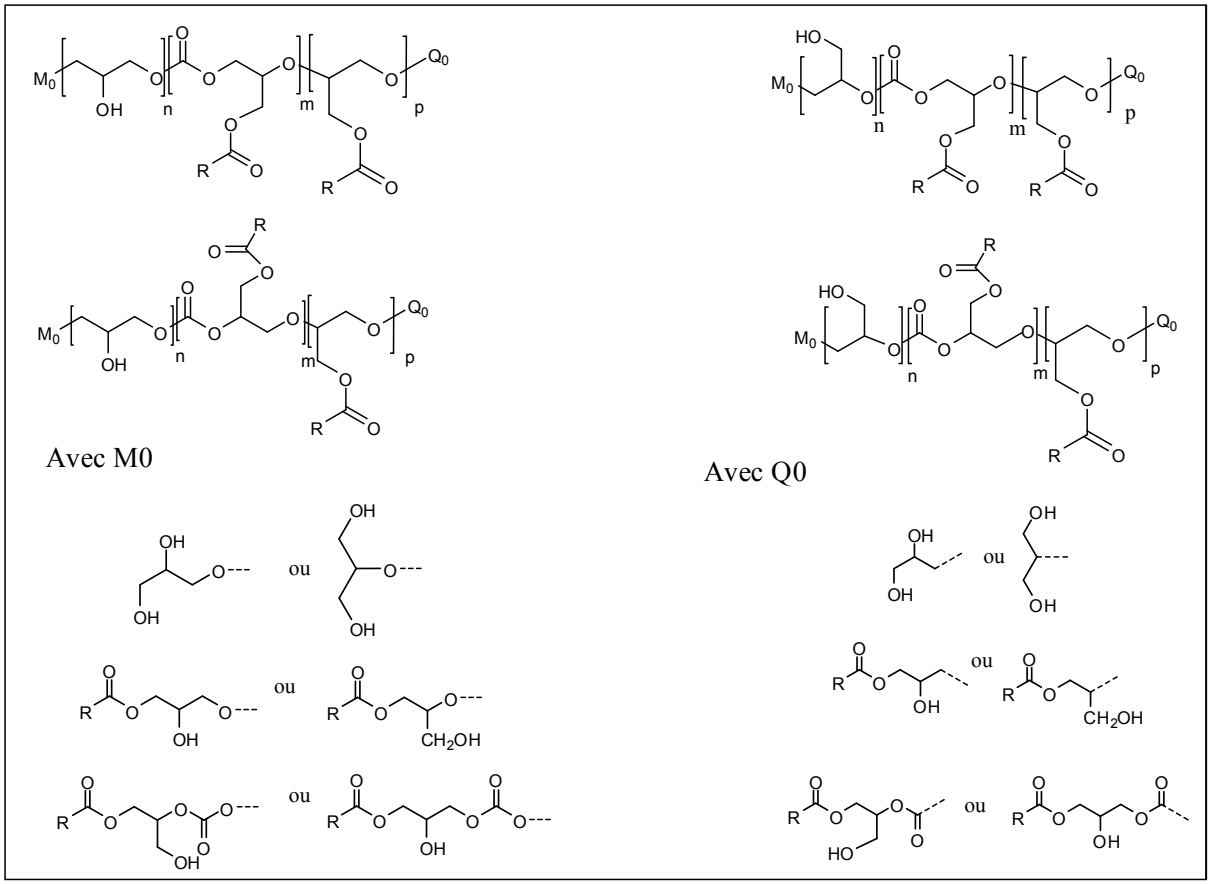


Figure 45 : structure générique des oligomères d'ECGs

VIII. Bilan et Conclusion

Nous avons étudié la généralisation du procédé de l'oligomérisation des esters de carbonate de glycérol (tableau 38). Les études fondamentales ont permis de comprendre les processus réactionnels et de proposer un procédé généralisé en réacteur à pression auto-générée[105]. Le système réactionnel est polyphasique. Il est constitué de l'ester de carbonate de glycérol et du glycérol (85/15 en poids). Les couples de systèmes monomères ECG-Cn/amorceur organique et monomère/amorceur catalytique sont fondamentaux pour l'ouverture de cycle à 5-chaînons. Cette ouverture favorisée par le transfert de ces amorceurs vers le centre cyclocarbonate de l'oligomérisation. Le transfert du glycérol s'effectué par le biais des 2 hydroxyles (OH) α et α' primaires et d'un hydroxyle β secondaire. On caractérise des oligomères alternant les groupes carbonates linéaires avec les groupes glycériliques et un site hydroxyméthyl pendant et glycérilique avec un site hydroxyle secondaire inséré dans le squelette de l'oligomère. La réaction est reproductible dans un système agité à contrôle complexe de pression.

Le stéarate de zinc permet de synthétiser des co-oligomères alternant les unités carbonates avec les unités glycériliques avec une forte rétention de CO_2.

Les techniques analytiques chromatographiques et spectroscopiques telles que l'infrarouge, les RMN ^{1}H et ^{13}C et les spectrométries de masse Maldi-Tof nous ont permis d'acquérir de nombreuses informations sur la structure des oligomères d'ECG. De plus ils ont permis de déterminer les pourcentages des fonctions carbonatées et fonctions glycériliques (tableau 39). Le rétention de CO_2 obtenue à 37% peut être classé parmi les meilleurs résultats d'oligomérisation d'un cycle carbonate à 5 chaînons en comparaison avec le taux de rétention de CO_2 dans la polymérisation de carbonate d'éthylène (31,8%)[34]. Le technique MALDI-TOF a permis de déterminer les différentes structures de l'oligomère de l'ECG. Le développement d'une méthode d'analyses croisées a permis de comprendre les mécanismes réactionnels et la détermination structurale des oligomères synthétisés (unités répétitives et groupements terminaux)[108].

Référence	Monomère/Amorceur	Carbonatés		Glycérilique	
		Fonction	Oligomères	Fonction	Oligomères
		RMN 1H	Maldi-TOF	RMN 1H	Maldi-TOF
1041	ECG-C2/Glycerol	37,2%	30,03%	60,76%	67,62%
1095	ECG-C7/Glycérol	45%	30%	55%	70%
1111	ECG-C9/Glycérol	37%	34%	63%	66%
1141	ECG-C11:1/Glycérol	40,5%	39%	58,4%	61%
1147	ECG-C18:1/Glycérol	30,3%	45%	67,6%	55%

Tableau 39: Bilan de structures des oligomères d'esters de carbonate de glycérol

L'oligomères d'ECG synthétisés ont servi de co-formulant pour la préparation de suspension colloïdale utilisé dans l'agriculture [109].

CONCLUSION GENERALE

Dans le premier chapitre, après avoir montré les enjeux du développement durable en agriculture durable dans le contexte environnemental actuel et futur, l'objectif de cette thèse a été positionné. Il s'agit de proposer des voies de synthèse pour le développement d'adjuvants « verts » devant être utilisés en agriculture durable. La matière végétale, multifonctionnelle et performante, constitue notre source de bioinspiration. C'est ainsi qu'est né ce projet de développer des nouvelles biomolécules fonctionnelles glycériliques carbonatées par une chimie durable respectueuse de l'environnement.

Ce travail de thèse est basé sur la chimie du glycérol pour développer une nouvelle voie de synthèse d'oligomères oligocarbonates acylés. Cette chimie a pour point de départ, le glycérol, *via* le carbonate de glycérol.

Dans la première partie du chapitre 2, l'organisation physico-chimique des milieux réactionnels et le couplage de séquences réaction/séparation ont rendu possible la production d'esters de carbonate de glycérol de haute pureté dépassant 80% avec de hauts rendements (de 100% pour l'acétate de carbonate de glycérol (ECG-C2) à 90 % pour le monooléate de carbonate de glycérol ECG-C18 :1), ceci pour des longueurs des chaînes alkyles allant de 2 à 18 atomes de carbones. Les méthodes d'analyse ont été mises au point et ont permis de mettre en évidence des traceurs pour suivre ces molécules, dans les milieux réactionnel, ou lors de l'utilisant de ces molécules dans des applications potentielles en agriculture.

La réactivité de ces esters de carbonate de glycérol (ECG-Cn), pris en tant que monomères, a été étudiée en oligomérisation par ouverture de cycle de la fonction carbonate cyclique. L'étude approfondie de la réactivité de l'acétate de carbonate de glycérol a permis d'éclaircir les mécanismes d'oligomérisation. Ainsi, les 2 couples monomère/ amorceur organique et monomère/amorceur catalytique ont permis la synthèse de familles d'oligomères avec une forte rétention de carbonate organique sous forme linéaire et cyclique. Les verrous thermodynamiques, lors du déroulement de la réaction d'oligomérisation, ont été compris et contrôlés grâce à la mise en évidence d'une « température plafond » (160°C pour l'ECG-C2) et un contrôle complexe de la pression, permise par un réacteur adapté de type autoclave. Un screening d'amorceurs catalytiques a montré que le stéarate de zinc permettait l'activation du cycle cyclocarbonate et la conservation de la fonction carbonate dans le squelette de

l'oligomère, ceci favorisé par la présence du glycérol qui constitue un activateur et un amorceur de la réaction.

La structure et la composition des oligomères ont été déterminées grâce à la mise au point de méthodes analytiques croisées de spectrométrie de masse Maldi-Tof, spectroscopie RMN ^{1}H, ^{13}C, spectroscopie IRTF, chromatographie HPLC et chromatographie GPC. La quantification de la rétention en fonctions carbonates a pu être déterminée. Ces techniques analytiques constituent également des méthodes de traçage de ces molécules, par le suivi des fonctions carbonates et des fonctions esters.

La dernière partie du chapitre 2 généralise le procédé d'oligomérisation à d'autres esters de carbonate de glycérol de longueur de chaîne C2 à C18. Les études fondamentales de compréhension des processus réactionnels ont permis de proposer un procédé basé sur la détermination de températures plafond en fonction de chaque type d'esters et sur un contrôle complexe de la pression auto-générée lors de la réaction d'oligomérisation. D'un point de vu d'utilisation atomique, la chimie que nous avons développée est très prometteuse. Les sous-produits de la première étape de synthèse (estérification) sont totalement réutilisables. Quant à la quantité de CO_2 perdue lors de la deuxième étape (l'oligomérisation), elle peut servir dans la fabrication du carbonate de glycérol dans un réacteur montée en cascade par rapport au réacteur autogène utilisé. Cette chimie nous permet d'obtenir une utilisation d'atome proche de 100%.

Ces poly(esters carbonate) sont polyfonctionnels, amphiphiles et leurs propriétés sont modulables par le choix des monomères. Ils sont constitués de fonctions éthers, hydroxyles, esters, groupements aliphatiques qui les rendent compatibles avec les barrières biologiques des végétaux tels que la cuticule. Selon les résultats présentés dans le brevet[109] *« Utilisations d'esters carboniques de glycérol acylés en agriculture »*, nous avons conclu que les candidats synthétisés lors de ce travail de thèse peuvent être attribué aux familles des adjuvants activateurs en tant que surfactant non ionique qui augmente l'activité biologique et améliore la vectorisation. Ces candidats appartiennent également à la famille des adjuvants modificateurs en tant qu'agent anti-dérive et humectant où ils améliorent la qualité de pulvérisation, la mouillabilité et l'étalement. Ce sont donc de très bons candidats pour l'adjuvantation et la vectorisation de produits phytosanitaires

Références

1. Cordella, C., *Le glycérol un alcool pas comme les autres.* Biofutur, 2004. **241**: p. 15-17.
2. Christoph, R., Schmidt, B., Steinberner, U., Dilla, W., Karinen, R., *Glycerol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
3. Shaikh, A.-A.G., Sivaram, S., *Organic Carbonates.* Chemical Reviews, 1996. **96**(3): p. 951-976.
4. Simeral, L., Amey, R.L., *Dielectric properties of liquid propylene carbonate.* J. Phys. Chem., 1970. **74**(7): p. 1443-1446.
5. Bonner, O.D., KIM, S.J., *Intermolecular association in structured liquids. l. Ethylene carbonate and N-methylacetanamide.* J. Chem. Thermo., 1970. **2**: p. 63-69.
6. Pelet, S., *Valorisation du glycérol à travers l'étude de la réactivité chimique du carbonate de glycérol : Nouvelles voies de synthèse des esters de carbonate de glycérol et propriétés*, in *Laboratoire de Chimie Agro-industrielle*. **1999**, ENSIACET: Toulouse.
7. Chernyak, Y., *Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2006. **51**(2): p. 416-418.
8. Sonnati, M.O., Amigoni, S., Taffin de Givenchy, E. P., Darmanin, T., Chouletb, O., Guittard F., *Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications.* Green Chem., 2013. **15**: p. 283-306.
9. Teles, J.H., Rieber, N., Harder, W., *Preparation of glyceryl carbonate*. US5359094 A. 1994.
10. Hu, J., Li, J., Gu, Y., Guan, Z., Mo, W., Ni, Y., Li, T., Li, G., *Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by PdCl2(phen)/KI.* Applied Catalysis A: General, 2010. **386**: p. 188-193.
11. Aresta, M., Dibenedetto,A., Nocito,F., Pastore C., *A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions.* J. Mol. Catal. A: Chem., 2006. **257**: p. 149-153.
12. Aresta, M., Dibenedetto,A., Pastore, C., Cuocci, C., Aresta, B., Cometa, S., De Giglio, E. , *Cerium(IV)oxide modification by inclusion of a hetero-atom: A strategy for producing efficient and robust nano-catalysts for methanol carboxylation.* Catal.Today, 2008. **137**: p. 125-131.
13. Dibenedetto, a., Angelini, A., Aresta, M., Ethiraj, J., Fragale, C., Nocito, F., *Converting wastes into added value products: from glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes.* Tetrahedron, 2011. **67**(6): p. 1308-1313.
14. George, J., Patel, Y., Pillai, S. M., Munshi, P., *Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using nBu2SnO as a catalyst.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **304**: p. 1-7.
15. Vieville, C., Yoo, J. W., Pelet, S., Mouloungui, Z., *Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO2 in the presence of zeolites and ion exchange resins.* Catal. Lett., 1998. **56**: p. 245-247.
16. Li, J., Wang, T., *Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol.* The Journal of Chemical Thermodynamics, 2011. **43**(5): p. 731-736.
17. Ezhova, N.N., Korosteleva, I. G., Kolesnichenko, N. V., Kuzâmin, E. A., Khadzhiev, S. N., Sorokina, E. Y., Vasilâeva, M. A., Voronina, Z. D., *Glycerol carboxylation to glycerol carbonate in the presence of rhodium complexes with nitrogen-containing macroligands.* Petroleum Chemistry, 2012. **52**(6): p. 416-421.
18. Claude, S., Mouloungui, Z., Yoo, J. W., Gaset, A. , *Method for preparing glycerol carbonate*. US6025504. 1999.
19. Clements, J.H., *Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates.* Ind. Eng. Chem. Res. , 2003. **42**(4): p. 663-674.
20. Mouloungui, Z., Yoo, J.W. *Glycerol catalytic carbonation : stoichiometric technology versus catalytic alternative for design of glycerol carbonate*. in *Proceedings of oleo and specialty chemicals conference, Palm Oil: empowering change*. 2007: OS20 PIPOC
21. Dubois, J.L., Aresta, M., *Synthesis process of polyol carbonate from polyols, conducted in using a solvent selective for polyols carbonates.* EP 2174937 A1, 2010.

22. Okutsu, M., Kitsuki, T., *Process for the preparation of glycerol carbonate*. US6495703. 2002.
23. Hammond, C., Lopez-Sanchez, J. A., Hasbi Ab Rahim, M., Dimitratos, N., Jenkins, R. L., Carley, A. F., He, Q., Kiely, Ch.J., Knight, D. W., Hutchings, G. H. , *Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with gold-based catalysts.* Dalton Trans., 2011. **40**: p. 3927−3937.
24. Aresta, M., Dibenedetto, A., Nocito, F., Ferragina, C., *Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea.* J. Catal., 2009. **268**: p. 106−114.
25. Ochoa-Gómez, J.R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramírez-López, C., Belsué, M., *A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical.* Org. Process Res. Dev., 2012. **16**(3): p. 389-399.
26. Yoo, J.-W., *Valorisation du glycérol. Mise au point díun procédé de carbonatation du glycérol en carbonate de glycérol et synthèse du glycidol*. 1998, Institut National Polytechnique de Toulouse.
27. Mouloungui, Z.Y., J. W.; Gachen, C.; Gaset, A. , *Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and a cyclic organic carbonate, specially ethylene or propylene carbonate*. 1996.
28. Vriet, C., *Généralisation de la carbonatation aux substrats polyhydroxylés. Synthèse de carbonates cycliques, linéaires et mixtes à partir de díérythritol, de xylitol et de sorbitol*, in *ENSIACET*. 2005, Institut National Polytechnique de Toulouse: Toulouse.
29. Vriet, C., Mouloungui, Z., *Chemical substitution with organic carbonates: polyhydric carbonates as new carbonate donor reagents, media, and multifunctional bioproducts*, in *1st European Chemistry Congress*. 2006: Budapest, Hongrie.
30. Simanjuntak, F.S.H., Kim, T. K., Lee, S. D., Ahn, B. S., Kim, H. S., Hyunjoo, L., *CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species.* Appl. Catal., A, 2011. **401**: p. 220−225.
31. Takagaki, A., Iwatani, K., Nishimura, S., Ebitani, K. , *Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst.* Green Chem., 2010. **12**: p. 578−581.
32. Valentin, R., Mouloungui, Z., *Superhydrophilic surfaces from short and medium chain solvo-surfactants.* OCL, 2013. **20**(1): p. 33-44.
33. Nomura, T., Hayashi, T., Okutsu, M. , *JP Pat*. 2006.
34. Pearson, R.G., *Hard and Soft Acids and Bases.* J. Am. Chem. Soc., 1963. **85**: p. 3533.
35. Yoshino, T., Inaba, S., Komura, H., Ishido, Y., *Synthetic studies with carbonates. Part 6. Syntheses of 2-hydroxyethyl derivatives by reactions of ethylene carbonate with carboxylic acids or heterocycles in the presence of tetraethylammonium halides or under autocatalytic conditions.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1977: p. 1266-1272.
36. Ghandi, M., Mostashari, A., Karegar A., Barzegar M., *Efficient Synthesis of α-Monoglycerides via Solventless Condensation of Fatty Acids with Glycerol Carbonate.* J. Am. Oil Chem. Soc., 2007. **84**: p. 681-685.
37. Couvert, D., Brosse, J.C. , *Monomères acryliques à fonction carbonate cyclique, 2) Modification chimique de copolymères à groupements carbonate cyclique latéraux.* Makromol. Chem., 1990. **191**: p. 1311-1319.
38. Nohra, B., Candy, L., Blanco, J.-F., Raoul Y., Mouloungui Z., *Aminolysis Reaction of Glycerol Carbonate in Organic and Hydroorganic Medium.* J. Am. Oil Chem. Soc., 2012. **89**: p. 1125-1133.
39. Mouloungui, Z., Marechal, P., Truong, D. N., *Polycarbonate de glycérol, compositions organiques le contenant et procédé d'obtention des dites compositions*. WO/021676 A2. 2006.
40. Yoo, J.W., Mouloungui, Z., Gaset, A., *Method for producing an epoxide, in particular of glycidol, and installation for implementation*. US6316641 B1. 2001.
41. Osamu, K., Fumio, T., Yoshiaru, I.,, *Preparation of substituted 1,3-dioxalan-2-one*. JP 0609610. 1993.
42. Osamu, K., Fumio, T., Yoshiaru, I.,, *Preparation of alkoxymethyloxolanones as pharmaceutical intermediates*. JP 62114985. 1987.

43. Yang, L., Tobias, M., Ruhoff, P., Hung, R., Stenson, P., *Aqueous cross-linkable coating composition*. WO/23516. 1997.
44. D'alelio, G.F., Heummer, T., *Preparation and polymerization of some vinyl monomers containing the 2-oxo-1,3-dioxolane group.* Journal of polymer science Part A1, 1967. **5**: p. 307-321.
45. Hamaguchi, S., Yamamura, H., Hasegawa, J., Watanabe, K., *Enzymatic resolution of 2-oxazolidinone esters.* Agric. Biol. Chem., 1985. **49**(5): p. 1509-1511.
46. Katz, H.E., *Preparation of soluble poly(carbonyldioxyglyceryl methacrylate.* Macromolecules, 1987. **20**: p. 2026-2027.
47. O'brien, J.L., Bravers, E.M., *Process for preparing carbonatoalkyl acrylates and methacrylates*. US 2979514. 1961.
48. Oehlenschläger, J., Gercken, G., *Synthesis and mass spectrometry of 1-acyl and 3-acyl-Sn-glycerol carbonate.* Lipids, 1978. **13**(8): p. 557-562.
49. Mouloungui, Z., Pelet, S., *Study of the acyl transfer reaction: Structure and properties of glycerol carbonate esters.* European Journal of Lipid Science and Technology, 2001. **103**(4): p. 216-222.
50. Fang, J.C., Hill, S., *Polymerisable esters of acrylic and methacrylic acids and polymer thereof*. US 2967173. 1961.
51. D'alelio, G.F., *Organic carbonates as foaming agents*. GB 1049642. 1963.
52. D'alelio, G.F., *Organic cyclic carbonates*. US 3225063. 1965.
53. Grahe, G., Lachowicz, A., *Cyclocarbonathaltige ester und verfahren zu ihrer herstellung*. 1989.
54. Lachowicz, A., Grahe, G., *Verfahren zur herstellung cyclocarbonatathaltiger ester*. 1991.
55. Grahe, G., Lachowicz, A., *Cyclocarbonathaltige ester und verfahren zu ihrer herstellung*. DE 3804820. 1989.
56. Lachowicz, A., Grahe, G., *Verfahren zur herstellung cyclocarbonatathaltiger ester*. DE 3937116. 1991.
57. *Acetic anhydride, SIDS Initial Assessment Report. United Nations Environment Programme. 1997. Geneva: p.3-5*
58. Brunelle, D.J., Evans, T. L., Shannon, T. G., Boden, E. P., Stewart, K. R., Fontana, L. P., Bonauto, D. K., *Preparation and polymerization of cyclic oligomeric carbonates: new route to super-high-molecular-weight polycarbonate: an overview.* Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1989. **30**(2): p. 569-70.
59. Carothers, W.H., F. J., Van Natta, *Studies on polymerization and ring formation.* J. Am. Chem. Soc., 1930. **52**: p. 314.
60. Brunelle, D.J., Shannon, T. G., *Preparation of Functionalized Polycarbonates Via Ring-Opening Polymerization of Diverse Mixed Oligomeric Cyclic Carbonates.* Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 1991. **42-3**: p. 155-166.
61. Brunelle, D.J., Krabbenhoft, H. O., Bonauto, D. K., *Preparation of Crystalline and Solvent Resistant Polycarbonates Via Ring-Opening Polymerization of Cyclic Oligomers.* Macromolecular Symposia, 1994. **77**: p. 117-124.
62. Kricheldorf, H.R., Jenssen, J., Kreiser-Saunders, I., *Polymers of carbonic acid. 6. Polymerization of trimethylene carbonate (1,3-dioxan-2-one) with complexation catalysts.* Makromol. Chem., 1991. **192**(10): p. 2391-9.
63. Kricheldorf, H.R., Gomourashvili, Z., Langanke, D., *New polymer syntheses 106. Polycarbonates by ring-opening polycondensations of tin-containing macrocycles with bischloroformates.* Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry, 2000. **37**(11): p. 1531-1545.
64. Kricheldorf, H.R., Stricker, A., *Polymers of carbonic acid, 28. SnOct2-initiated polymerizations of trimethylene carbonate (TMC, 1,3-dioxanone-2).* Macromolecular Chemistry and Physics, 2000. **201**(17): p. 2557-2565.

65. Hocker, H., Keul, H., Kuhling, S., Hovestadt, W., *Ring-Opening Polymerization and Copolymerization of Cyclic Carbonates and Lactones.* Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1990. **199**: p. 19.
66. Hocker, H., Keul, H., Kuhling, S., Hovestadt, W., *Ring-Opening Polymerization and Copolymerization of Cyclic Carbonates.* Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 1991. **42-3**: p. 145-153.
67. Hocker, H., Keul, H., Kuhling, S., Hovestadt, W., Muller, A., Wurm, B., *Ring-Opening Polymerization and Copolymerization of Cyclic Carbonates with a Variety of Initiating Systems.* Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 1993. **73**: p. 1-5.
68. Vogdanis, L., Martens, B., Uchtmann, H., Hensel, F., Heitz, W., *Synthetic and thermodynamic investigations in the polymerization of ethylene carbonate.* Die Makromolekulare Chemie, 1990. **191**(3): p. 465-472.
69. Vogdanis, L. and W. Heitz, *Carbon dioxide as a monomer, 3. The polymerization of ethylene carbonate.* Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1986. **7**(9): p. 543-547.
70. Endo, T., Ariga, T., *Ring-opening polymerization and function of cyclic carbonates.* Shikizai Kyokaishi, 1995. **68**(5): p. 286-93.
71. Endo, T., Sanda, F., *Novel ring-opening polymerization and its application to polymeric materials.* Macromolecular Symposia, 2000. **159**(1): p. 1-8.
72. Endo, T., Shibasaki, Y., Sanda, F., *Controlled ring-opening polymerization of cyclic carbonates and lactones by an activated monomer mechanism.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002. **40**(13): p. 2190-2198.
73. Endo, T., Nagai, D., *A Novel Construction of Ring-Opening Polymerization and Chemical Recycling System.* Macromolecular Symposia, 2005. **226**(1): p. 79-86.
74. Keul, H., *Handbook of Ring-Opening Polymerization-Polycarbonates*. 2009. 307-327.
75. Kéki, S., Török, J., Deák, G., Zsuga, M., *Mechanism of ring-opening and elimination cooligomerization of cyclic carbonates and [epsilon]-caprolactone: Formation of cyclic cooligomers.* European Polymer Journal, 2005. **41**(7): p. 1478-1483.
76. Kéki, S., Török, J., Deák, G., Zsuga, M., *Ring-Opening Oligomerization of Propylene Carbonate Initiated by the Bisphenol A/KHCO3 System:A Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometric Study of the Oligomers Formed.* Macromolecules, 2001. **34**(20): p. 6850-6857.
77. Rokicki, G., *Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers.* Progress in Polymer Science, 2000. **25**(2): p. 259-342.
78. Kricheldorf, H.R., Z. Gomourashvili, and D. Langanke, *New polymer syntheses 106. Polycarbonates by ring-opening polycondensations of tin-containing macrocycles with bischloroformates.* Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry, 2000. **37**(11): p. 1531-1545.
79. Wang, X.L., Zhuo, R. X., Huang, S. W., Liu, L. J., He, F., *Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity of poly [(5-benzyloxy-trimethylene carbonate)-co-(trimethylene carbonate)].* Macromolecular Chemistry and Physics, 2002. **203**(7): p. 985-990.
80. Hujie, M., Zhenlin, Z., Feifu L., Renxi, Z., *Synthesis and Characterization of Novel Glycerol-Derived Polycarbonates with Pendant Hydroxyl Groups.* Macromolecular Rapid Communications, 2006. **27**(22): p. 1894-1899.
81. Stridsberg, K.M., Ryner, M., Albertsson, A.-C., *Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture.* Adv. Polym. Sci., 2002. **157**(Degradable Aliphatic Polyesters): p. 41-65.
82. Chen, W., Yang, H., Wang, R., Cheng, R., Meng, F., Wei, W., Zhong, Z., *Versatile Synthesis of Functional Biodegradable Polymers by Combining Ring-Opening Polymerization and Postpolymerization Modification via Michael-Type Addition Reaction.* Macromolecules, 2009. **43**(1): p. 201-207.

83. Darensbourg, D.J., Ganguly, P., Billodeaux, D., *Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate Using Aluminum(III) and Tin(IV) Salen Chloride Catalysts.* Macromolecules, 2005. **38**(13): p. 5406-5410.
84. Darensbourg, D.J., Choi, W.,Ganguly, Poulomi, R., Casseday, P., *Biometal Derivatives as Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate. Optimization of the Ca(II) Salen Catalyst System.* Macromolecules, 2006. **39**(13): p. 4374-4379.
85. Hovestadt, W., Keul, H., Höcker, H., *Tetraphenylporphyrin-aluminium compounds as initiators for the ring-opening polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate: synthesis of homopolymers and copolymers with [epsilon]-caprolactone, ethylene oxide and propylene oxide.* Polymer, 1992. **33**(9): p. 1941-1948.
86. Sugimoto, H., Ohshima, H., Inoue, S., *Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide by Manganese Porphyrin: The First Example of Polycarbonate Synthesis from 1-atm Carbon Dioxide.* Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2003. **41**: p. 3549-3555.
87. Ajellal, N., Carpentier, J.,-F., Guillaume, C., Guillaume, S. M., Helou, M., Poirier, V., Sarazin, Y.,Trifonov, A.,, *Metal-catalyzed immortal ring-opening polymerization of lactones, lactides and cyclic carbonates.* Dalton Transactions, 2010. **39**(36): p. 8363-8376.
88. Cervellera, R., Ramis, X., Salla, J. M., Mantecón, A., Serra, A., *N,N-dimethylaminopyridine as initiator in the copolymerization of diglycidylether of bisphenol A with six-membered cyclic carbonates.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006. **44**(9): p. 2873-2882.
89. Nederberg, F., Lohmeijer, Bas G. G., Leibfarth, F., Pratt, R. C., Choi, J., Dove, A. P., Waymouth, R.M., Hedrick, J. L., *Organocatalytic Ring Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate.* Biomacromolecules, 2006. **8**(1): p. 153-160.
90. Mindemark, J., Hilborn, J., Bowden, T., *End-group-catalyzed ring-opening polymerization of trimethylene carbonate.* Macromolecules, 2007. **40**: p. 3515-3517.
91. Nemoto, N., F. Sanda, and T. Endo, *Cationic ring-opening polymerization of six-membered cyclic carbonates with ester groups.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001. **39**(9): p. 1305-1317.
92. Matsuo, J., Aoki, K., Sanda, F., Endo, T., *Substituent Effect on the Anionic Equilibrium Polymerization of Six-Membered Cyclic Carbonates.* Macromolecules, 1998. **31**(14): p. 4432-4438.
93. Helou, M., Guillaume, S., Carpentier, J.-F., Miserque, O. , *Catalytic process for polymerising cyclic carbonates issued from renewable resources.* WO/12562 A1. 2010.
94. Kobayashi, S., Makino, A., *Enzymatic Polymer Synthesis: An Opportunity for Green Polymer Chemistry.* Chem. Rev., 2009. **109**(11): p. 5288-5353.
95. Kobayashi, S., Uyama, H., Kimura, S., *Enzymatic polymerization.* Chem. Rev. , 2001. **101**(12): p. 3793-3818.
96. Yu, C., Zhang, L., Shen, Z., *Random copolymerization of 2,2-dimethyltri methylene carbonate and ε-caprolactone using a rare-earth tris(4-tert-butylphenolate)s as a single-component initiator.* Polymer International, 2004. **53**(10): p. 1485-1490.
97. Yamamoto, Y., Kaihara, S., Toshima, K., Matsumura, S., *High-Molecular-Weight Polycarbonates Synthesized by Enzymatic ROP of a Cyclic Carbonate as a Green Process.* Macromolecular Bioscience, 2009. **9**(10): p. 968-978.
98. Tasaki, H., Toshima, K., Matsumura, S., *Enzymatic synthesis and polymerization of cyclic trimethylene carbonate monomer with/without methyl substituent.* Macromolecular Bioscience, 2003. **3**(8): p. 436-441.
99. Namekawa, S., Uyama, H., Kobayashi, S., Kricheldorf, H. R., *Lipase-catalyzed ring-opening polymerization and copolymerization of cyclic dicarbonates.* Macromolecular Chemistry and Physics, 2000. **201**(2): p. 261-264.
100. Albertsson, A.-C., Varma, I. K., *Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications.* Biomacromolecules, 2003. **4**(6): p. 1466-1486.

101. Lee, J.C., Litt, M. H., *Ring-Opening Polymerization of Ethylene Carbonate and Depolymerization of Poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate).* Macromolecules, 2000. **33**(5): p. 1618-1627.
102. Guerin, W., Helou, M., Slawinski, M., Brusson, J.-M., Carpentier, J.-F., Guillaume, S. M., *Ethylene carbonate/cyclic ester random copolymers synthesized by ring-opening polymerization.* Polymer Chemistry, 2015. **6**(11): p. 1972-1985.
103. Mouloungui Z., M.P., Troung-Dinh N.,, *Glycerol polycarbonate polyesters and other hydroxylated polymers and copolymers, acylation method and uses*. WO/090022 A1. 2006.
104. Oki, M., Nakanishi, H., *Conformations of the Esters. V. The Conformations of Carbonates.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1971. **44**(12): p. 3419-3423.
105. Mouloungui, Z., Abdel BAKI, Z., Valentin, R., Zebib, B., *Procédé de synthèse d'oligomères de glycérol acylés*. WO/140480 A1. 2014.
106. Pawlowski, P., Rokicki, G., *Synthesis of oligocarbonate diols from ethylene carbonate and aliphatic diols catalyzed by alkali metal salts.* Polymer, 2004. **45**(10): p. 3125-3137.
107. Lee, J.C. and M.H. Litt, *Ring-Opening Polymerization of Ethylene Carbonate and Depolymerization of Poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate).* Macromolecules, 2000. **33**(5): p. 1618-1627.
108. Mouloungui, Z., Abdel BAKI, Z., Valentin, R., Zebib, B., *Oligomères organiques de glycérol acylés*. WO/140481 A1. 2014.
109. Attia, F., Cabanes, C., Guenier, M., Mouloungui, Z., Zebib, B., Valentin, R., Abdel BAKI, Z., *Utilisations d'esters carboniques de glycérol acylés en agriculture*. WO/140484 A1. 2014.
110. Yoo, J.W., Mouloungui, Z., *Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate*. Studies in surface science and catalysis, 2003.12 (146): p. 757-760.
111. Yoo, J.W., Mouloungui, Z., *The catalytic synthesis of the glycidol from the glycerol carbonate in presence of zeolite A.* Studies in surface science and catalysis, 2001.12 (135) : p.238-238.
112. Vieville, C., Yoo, J.W., Pelet, S., Mouloungui, Z., *Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO_2 in the presence of zeolites and ion exchange resins.* Catalysis Letters, 1998. 56 (4): p. 245-247
113. *Medina, Y., Thiebaud-Roux, S., De-Caro, P., Hernandez-Ochoa, L., Mouloungui, Z., The role of co-additive on epoxy resin pre-polymers solubilization in supercritical CO_2.* Journal of Supercritical Fluids 2006. 38 (1): p. 13-17.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Réactifs chimiques

I.1. Les réactifs

Tableau 1 : Descriptions des différents réactifs utilisés pour la synthèse d'esters de carbonate de glycérol.

Réactifs/Abréviation	Masse molaire (g/mol)	Numéro de CAS	Fournisseur	Pureté (%)	Point de fusion (°C)	Point d'éclair (°C)
Carbonate de glycérol/CG	118	931-40-8	Huntsman	98,0	-66,7	212
Anhydride acétique /AA	102,09	108-24-7	Recatpur	99,2	-73,0	49,0
Acide heptanoique	130,18	111-14-8	Sigma Aldrich	99,0	-10 ,5	113
Acide nonanoique	158,23	112-05-0	Sigma Aldrich	99,0	9	140
Acide undecylenique	184,28	112-38-9	Sigma Aldrich	99,0	23-25	149
Acide oléique	267,5	112-80-1	Sigma Aldrich	99,0	13-14	113

Tableau 2: Descriptions des différents ECGs synthétisé au LCA et utilisés pour la synthèse des oligomères d'esters de carbonate de glycérol.

Ester de carbonate de glycérol/Abréviation	Formule brute	Masse molaire	Pureté (%)
Acétate de Carbonate de Glycérol/ECG-C2	$C_6H_8O_5$	160,12	98
Hepatanoate de carbonate de glicerol/ECG-C7	$C_{11}H_{18}O_5$	110-68-9	96
nonanoate de carbonate de glycérol/ECG-C9	$C_{13}H_{22}O_5$	258,31	95
Undecylénate de carbonate de glycérol/ECG-C11:1	$C_{15}H_{24}O_5$	284 ,35	95
Oléate de carbonate de glycérol/ECG-C18:1	$C_{22}H_{38}O_5$	382,53	92

L'acétate de carbonate de glycérol a été synthétisé au laboratoire par nos propres soins selon la méthode de synthèse exposé dans la partie de synthèse. Les hepatanoate, nonanoate, undecylénate et oléate de carbonate de glycérol ont été aussi synthétisés au laboratoire selon un protocole bien décrit dans la partie de synthèse.

I.2. Les catalyseurs

Tableau 3: Descriptions des différents catalyseurs utilisés pour l'oligomérisation des ECGs

Catalyseurs	Formule brute	Masse molaire	N° CAS	Fournisseur
Stéarate de zinc	$[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Zn$	632.35	557-05-1	Sigma Aldrich
Sulfate de zinc monohydrate	$ZnSO_4.H_20$	179,47	7446-19-7	Sigma Aldrich
Sulfate de manganèse(II) monohydrate	$MnSO_4.H_2O$	169,02	10034-96-5	Sigma Aldrich
Sulfate de fer (II) heptahydrate	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,05	7782-63-0	Sigma Aldrich
Sulfate de magnésium	$MgSO_4$	120,366	7487-88-9	Sigma Aldrich
Oxyde de zinc	ZnO	81,408	1314-13-2	Sigma Aldrich
Phosphate de fer monohydrate	$Fe_3(PO_4)_2.H_2O$	186,85		Sigma Aldrich
Carbonate de calcium	$CaCO_3$	100,08	471-34-1	Sigma Aldrich
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	124,00	497-19-8	Sigma Aldrich
Acide para toluène sulfonique monohydrate	*p*-TSA	190,22	6192-52-5	Sigma Aldrich
Résine cationique K2431-H^+	$Ps\text{-}SO3^-H^+$	nd	-	Bayer

I.3. Amorceurs

Tableau 4: Descriptions des différents amorceurs utilisés pour l'oligomérisation des ECGs.

Amorceurs	Formule brute	Pureté	N° CAS	Fournisseur
Glycérol	$C_3H_8O_3$	>99%	56-81-5	Sigma Aldrich
Ethylène glycol	$C_2H_6O_2$	Grade HPLC	107-21-1	Sigma Aldrich
Di éthylène glycol	$C_4H_{10}O_3$	Grade HPLC	111-46-6	Sigma Aldrich
Tétra éthylène glycol	$C_8H_{18}O_5$	Grade HPLC	112-60-7	Sigma Aldrich

I.4. Solvants

Tableau I.5 : Descriptions des différents solvants utilisés pour la synthèse, purification et pour la RMN.

solvants	Formule brute	Pureté	N° CAS	Fournisseur
Acétonitrile	C_2H_3N	Grade HPLC	75-05-8	Sigma Aldrich
Acétone	C_3H_6O	Grade HPLC	67-64-1	Sigma Aldrich
Acide trifluoroacetique	CF_3COOH	Grade HPLC	76-05-1	Sigma Aldrich
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	Grade HPLC	75-09-2	Sigma Aldrich
Ethanol	C_2H_5OH	Grade HPLC	64-17-5	Sigma Aldrich
Eau	H_2O	Eau milli-Q		LCA
Chloroforme deutéré	$CDCl_3$		67-66-3	Sigma Aldrich
tetrahydrofuan	CH_3OH	Grade HPLC	109-99-9	Sigma Aldrich

II. Techniques et méthodes d'analyses

II.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier. Le composé liquide à analyser est déposé entre deux cellules de KBr qui sont elles-mêmes fixées sur un support ainsi analysé en milieu liquide tel que le DMSO comme solvant dans une cellule ZnSe. Pour les solides, l'analyse a été effectuée dans des pastilles de KBr. Les mesures sont effectuées à température ambiante dans le domaine 4000-400 cm^{-1}.

II.2. Spectrométrie de masse

II.2.1. Spectrométrie de masse à basse résolution (SMBR)

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'Université Paul Sabatier (Université de Toulouse) sur un appareil triple quadripôle TSQ 7000 (Thermoquest). Dans le cas d'une analyse par ionisation chimique, les échantillons sont mis en solution dans le $CHCl_3$ ou CH_2Cl_2 puis ionisés chimiquement par l'ammoniac en introduction directe. Les analyses par impact électronique sont elles aussi réalisées par introduction directe.

II.2.2. Maldi-Tof (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization -Time-of-flight)

La technique analytique Maldi-Tof est un spectromètre de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice (MALDI, Matrix-Assisted Laser Désorption/Ionisation) et un analyseur à temps de vol (TOF, time-of-flight).

Cette technique d'analyse donne avec une bonne précision la masse molaire moyenne (en nombre et en poids) ainsi que la polydispersité. La différence des masses molaires de deux pics consécutifs d'un spectre Maldi-Tof donne la masse molaire du motif monomère du polymère étudié.

Les spectres Maldi-Tof ont été enregistrés sur un appareil MicroMX waters MALDI équipé d'un laser de longueur d'onde de 337 nm avec une durée de pulsation de 4ns. Les échantillons ont été dissous dans le CH_2Cl_2 avec une solution de matrice MALDI-TOF (Dithranol, NaI). Elle a été utilisée pour la détermination de la masse des motifs constituants les différentes oligomères des ECGs.

II.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses de résonnance magnétique ont été réalisées au LCA (Laboratoire de Chimie Agroindustriel) sur un appareil Brucker Fourier 300 MHz utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence. Tous les solvants utilisés sont le chloroforme deutéré (CDCl3) pour les esters de carbonate de glycérol et les oligomères des esters de carbonate de glycérol. Les expériences sont menées à 293,2K. . Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). Le RMN ^{13}C a aussi servi de mettre une évidence la présence de carbonate linéaire dans les oligomères carbonaté des ECG.

II.4. Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

La colonne utilisée est une colonne MetaCarb 67H (300*6,5 nm) thermostatée à 30°C. Le solvant de dilution et d'élution est l'eau milli-Q acidifié avec de l'acide triflouroacetique (H_2O/TFA 0,004N) à un débit de 0,8 ml/min élué par une pompe P680 (Dionex). Les échantillons sont filtrés sur des filtres 0,45µm avant injection. 20 µl sont injectés par un injecteur automatique ASI-100 (Dionex) et analysés par un détecteur UV,à λ=230 nm. Les chromatogrammes sont alors traités avec le logiciel Chromeleon.

Cette méthode a été utilisée pour la séparation des oligomères des ECGs et des ECGs (ECG-C2,C7,C9,C11 :1, et C18 :1) Elle a aussi été utilisée pour l'identification des différents constituants présents dans le milieu réactionnel et soluble dans l'eau acidifié. Le taux de conversion des ECGs pendant et après l'oligomérsation est déterminé par la méthode de l'étalon externe. Une solution de l'ECG en intérêt est préparée à une concentration de 100 mg/ml. Ensuite 4 solutions à différentes concentrations sont préparées. L'injection de ces 5 solutions permet d'obtenir une relation linéaire (type y = ax) entre les aires des pics et les concentrations. Les valeurs de taux de conversion sont calculées après l'injection d'un brut réactionnel d'un oligomérisation de l'ECG.

Les différents temps de rétention obtenus pour un brut réactionnel d'une réaction oligomérisation de l'acétate de carbonate de glycérol avec l'eau/TFA (0,004N) comme éluant sont exposés dans le tableau ci-dessous.

Composé	**ACG**	**Oligomères**
t_R (min)	17,54	13,93 ; 9,91 ; 8,19 ; 7,55

II.5. Chromatographie Liquide a haute performance préparative (HPLC)

Principe : Mise au point de la séparation des composés d'un mélange en chromatographie liquide à haute performance avec utilisation d'une phase stationnaire préparative disponible et transposition sur colonne.

Différence entre la HPLC analytique et la HPLC préparative :

HPLC analytique	HPLC préparative
Les échantillons partent du détecteur à la poubelle	Les échantillons partent du détecteur à un collecteur de fractions
But: Quantification et/ou identification de composés Débit: 0.8ml/min	But: isolation et/ ou purification des composés Débit : 10 ml/min

La chaîne chromatographique DIONEX est constituée d'un injecteur automatique, thermostaté à 10°C, d'une colonne en phase inverse OMNISPHER C18 (Chromsep SS, CP27819 VARIAN, 250 mm * 4,6 mm), d'un détecteur UV et d'un Collecteur de fractions.

Les caractéristiques de la séparation/collecte sont les suivantes:

Nombre d'injections : 250

Concentration de l'échantillon à séparer : 20 mg/mL

Volume injecté : 250 µL

Mode d'élution : isocratique

Solvant d'élution : H_2O/TFA 0,004N

Débit d'élution : 2.5 ml/min

Détection UV à 230 nm.

II.6. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

L'analyse des milieux réactionnels de synthèse des esters de carbonate de glycérol est réalisée en chromatographie en phase gazeuse. L'appareil est un CPG Varian 3900 équipé d'une colonne BP20 (SGE) 12m*0,53mm*1µm. Le solvant de dilution des échantillons est l'acétone (solutions à 5g/l) et le débit de gaz est de 300ml/min d'air; 30ml/min d'hélium et 30ml/min d'hydrogène. L'injection de 1 µl d'échantillon a été menée en mode Split. L'injecteur et le détecteur FID sont tous deux à 250°C. Le programme de température du four est une isotherme de 1 min à 60°C, 60°C à 230°C à 30°C/min et 30 min à 230°C. Les chromatogrammes sont alors traités avec le logiciel *Star Chromatography Workstation v.6.4.*

Le dosage du carbonate de glycérol a été aussi déterminé par cette méthode en traçant la droite d'étalonnage à différentes concentrations de carbonate de glycérol.

Le dosage du carbonate de glycérol permet de déterminer le taux de conversion (%). L'étalon interne utilisé est le carbonate de glycérol avec différentes concentrations. Les différents temps de rétention des ECGs synthétisés sont exposés dans le tableau suivant :

Tableau : Temps de rétention des ECGs : ECG-C2, ECG-C7, ECG-C9, ECG-C11 :1, et ECG-C18 :1

ECG	ECG-C2	ECG-C7	ECG-C9	ECG-C11 :1	ECG-C18 :1
t_R (min)	8,889	10,332	11,435		10,911

II.7. Chromatographie par perméation de gel (GPC)

C'est une technique chromatographique qui sépare les macromolécules en fonction de leur taille, ou plus exactement de leur volume hydrodynamique. Les molécules sont dissoutes dans un solvant, l'éluant, qui va les entraîner à travers une colonne poreuse. Ces pores ayant des tailles très variées, les plus petites molécules pourront passer dans un bien plus grand nombre de pores que les plus grosses et mettront ainsi plus de temps à sortir de la colonne, d'où une séparation en fonction de leur volume (figure 1).

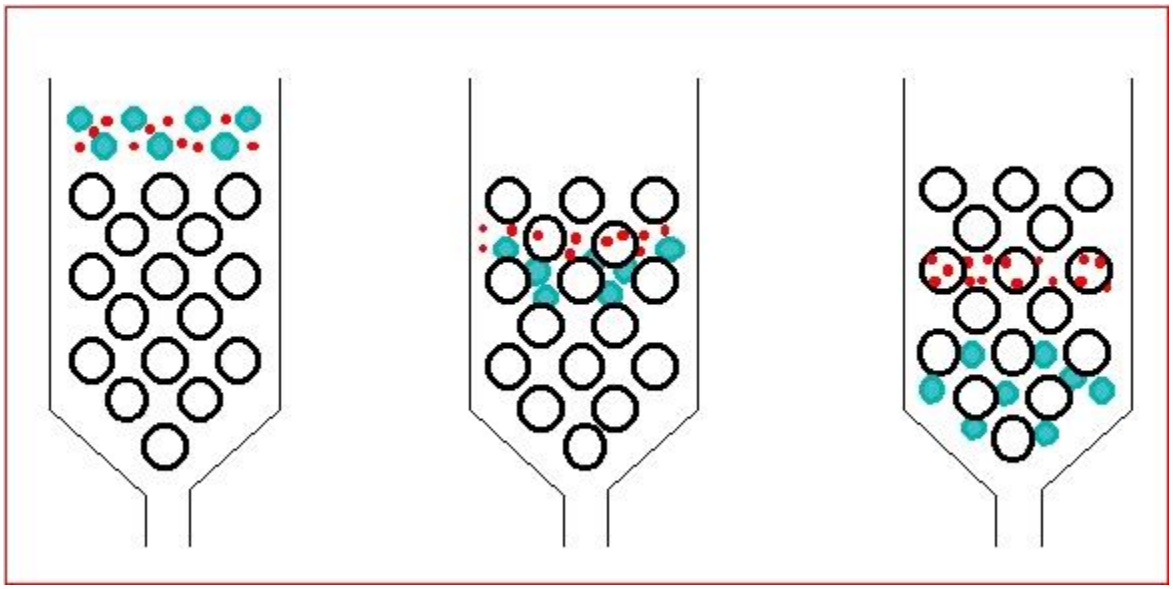


Figure 1 : Concept de chromatographie par perméation de gel

La concentration en sortie de colonne est mesurée par une technique spectroscopique : Le réfractomètre différentiel qui mesure la différence d'indice de réfraction entre le solvant et l'éluant. Nous avons utilisés la GPC pour déterminer les masses molaires en nombre ou en masse des oligomères des ECGs.

Conditions d'analyses:

Appareil: Dionex

Détecteur: Réfractomètre à 30°C

Colonne: 2x PL gel-mixed E (3 µm)

Etalonnage : Polystyrènes avec des masses molaires de : 580, 970, 1700, 2050, 2960, 4750, 7000, 11300 et 28500 g/mol

Débit: 0,8 ml/min

Eluant: THF

II.8. Détermination de l'Indice d'hydroxyle et l'indice d'acide

L'indice d'hydroxyle a été déterminé selon la norme NF-T-60-213.

D'habitude cette technique est utilisé pour déterminé l'indice de hydroxyle de corps gras d'origines animale et végétale. On entend par « indice d'hydroxyle » d'un corps gras le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser l'acide acétique qui se combine par acétylation à un gramme de produit.

Nous avons déterminées tous les indices d'hydroxyle correspondants aux bruts réactionnels d'oligomérisation des ECGs.

L'indice d'acide a été déterminé selon la norme ISO 660 : 2009(F)

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme de corps gras. Nous avons déterminées tous les indices d'hydroxyle correspondants aux bruts réactionnels d'oligomérisation des ECGs.

III. Synthèse

III.1. Protocoles opératoires pour la synthèse des esters de carbonate de glycérol

II.1.1. Protocole expérimental de la réaction d'estérification du carbonate de glycérol avec les acides carboxyliques à pression réduite.

La réaction d'estérification est réalisée dans un réacteur de 500 ml muni d'un agitateur mécanique et d'une vanne d'alimentation des réactifs. Il est placé dans un bain d'huile et maintenu sous vide par une pompe à membrane de façon à permettre l'élimination de l'eau formée au cours de la réaction. L'eau est récupérée en sortie de réacteur dans le Dean-Stark.

L'acide gras (1,64 mole) et l'acide para-toluène sulfonique (0,0078 mol) sont placés dans le réacteur puis portés à 110°C et 800mbar sur un période de 15 minutes. La pression est fixée à 800 mbar pour toute la suite de la réaction. Le carbonate de glycérol (0,84) est alors introduit goutte à goutte dans le réacteur par la vanne d'alimentation sous forte agitation (800

tr/min) pendant 15 minutes. Le début de la réaction correspond à l'addition de la première goutte de carbonate de glycérol dans le réacteur. L'agitation et la température sont respectivement maintenues à 800 tr/min et 110°C pendant 3 heures.

Les conditions réactionnelles ont été optimisées pour chaque ester de CG. Le tableau suivant indique la condition de température et de pression concernant les ECGs : ECG-C2, ECG-C7, ECG-C9, ECG-C11 :1, et ECG-C18 :1.

ECG	Température (°C)	Pression (mbar)	Rendement en ECG %
ECG-C7	110	800	99.0
ECG-C9	110	700	97.0
ECG-C11:1	110	400	92.0
ECG-C18:1*	118	100	90.0
*Addition de Xylène			

II.1.2. Purification de l'ester de carbonate de glycérol

Le mélangé réactionnel est dilué dans 150 ml d'acétate d'éthyle. Il est ensuite placé dans une ampoule à décanter de 1 L. on effectue successivement quatre lavages avec de l'eau milli Q jusqu'à neutralité de la phase aqueuse.

La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium, filtrée, puis l'acétate d'éthyle est évaporé. La masse de produit récupérée est de 277g.

- Pour obtenir l'ester de carbonate de glycérol, la phase organique (qui contient l'ester de carbonate de glycérol et de l'acide gras) à été distillée par la technique de film mince seprateur/evaporateur. La pression est maintenu à 0,6 mbar, et la température dépends du point d'ébullitions des acides gras. L'analyse GC indique que la pureté le ester de carbonate de glycérol est entre 85-95%.

II.1.3. Protocole expérimentale de la réaction d'acylation du carbonate de glycérol avec l'anhydride acétique à pression atmosphérique

Dans un tricol de 2L, muni d'un agitateur mécanique, d'une vanne d'alimentation et d'un système de refroidissement, le carbonate de glycérol (4 moles) (huntsman) et la résine K2431 sont introduits. L'anhydride acétique (6 moles) est introduit goutte à goutte. L'agitation et la température sont respectivement maintenues à 800 tr/min et 50°C pendant 4 heures.

II.1.4. Purification de l'acétate de carbonate de glycérol

- Purification de l'exces d'anhydride acétique par évaporation à température de 60°C et sous pression reduite(55 mbar).

- L'acetate de carbonate de glycerol est purifié par le technique de film mince seprateur/évaporateur à 170°C et sous pression reduite de 0,3 mbar. L'analyse GC indique que la pureté l'acétatede carbonate de glycérol est entre 98-99%.

II.2. Protocole opératoire pour la synthèse des oligomères d'esters de carbonate de glycérol.

Dans un réacteur type « autoclave » muni d'un barreau aimanté, sont introduits l'ester de carbonate de glycérol, l'amorceur, et le catalyseur. Ensuite, les réactifs ainsi que le catalyseur sont agités et chauffés jusqu'à l'attendre de température de consigne. Lorsque la température souhaitée est atteinte, on réalise une fuite pour revenir à pression atmosphérique. La durée de l'essai est de deux heures après la mise en dépression de l'autoclave.

A la fin de réaction, le réacteur est refroidi à l'aide d'un bain d'eau, le mélange revenant à température ambiante en moins de deux heures. Le mélange obtenu est un liquide visqueux d'une coloration jaune.