

N° d'ordre : 43-2002



THESE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Chimie-Chimie Physique

Présentée par
Céline SATGÉ

Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et
polysaccharides.

Directeurs de Thèse :

M. Pierre KRAUSZ, Professeur

M. Bernard VERNEUIL, Professeur

Soutenue le 8 Novembre 2002 devant la commission d'examen

<u>Rapporteurs</u>	M. J. BARRAULT	Directeur de Recherches au CNRS Université de Poitiers
	M. A. LOUPY	Directeur de Recherches au CNRS Université Paris-Sud
<u>Examineurs</u>	M. R. GRANET	Ingénieur de Recherches Université de Limoges
	M. P. KRAUSZ	Professeur Université de Limoges
	M. B. VERNEUIL	Professeur Université de Limoges
<u>Invité</u>	M. J. CHRISTEN	PAST Université de Limoges

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur le Professeur Pierre KRAUSZ pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour m'avoir permis, par tous ses efforts, de préparer mon doctorat dans les meilleures conditions.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Docteur Robert GRANET, Ingénieur de recherche à l'Université de Limoges, qui s'est engagé spontanément dans ce travail. Son enthousiasme permanent, son aide, ainsi que ses conseils m'ont soutenu à chaque instant tout au long de ces années.

Je remercie Monsieur le Professeur Bernard VERNEUIL pour avoir dirigé ma thèse et pour m'avoir fait profiter de ses compétences dans le domaine de la spectrométrie de masse.

Je suis honorée de la présence au titre de rapporteurs de Monsieur Joël BARRAULT, Directeur de Recherche (Université de POITIERS) et de Monsieur André LOUPY, Directeur de Recherche au CNRS (Université PARIS-SUD).

Je remercie chaleureusement Madame Rachida ZERROUKI, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, pour l'intérêt qu'elle a porté à mes travaux et pour son soutien permanent notamment dans mes moments de doute.

Je remercie également les Docteurs Vincent SOL et Vincent GLOAGUEN, Maîtres de Conférences ainsi que le Professeur Michel GUILLOTON et l'ensemble des étudiants et personnels du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles pour avoir rendu ces années agréables par leur disponibilité et leur bonne humeur.

Ma gratitude va aussi à toutes les autres personnes qui m'ont aidé dans cette tâche ardue et qui ont contribué à l'enrichissement de ce travail et de mes connaissances :

- Messieurs Christophe PETIT et Jacques ROZIER de l'IUT d'Egletons pour m'avoir permis d'effectuer les tests mécaniques.
- Monsieur Pierre BRANLAND pour avoir effectué les tests de biodégradation.
- Monsieur Eric CHAMPION pour les analyses thermogravimétriques.

- Monsieur Claude PENOT pour les analyses thermiques différentielles.
- Monsieur Yves CHAMPAVIER pour avoir effectué les spectres RMN.
- Le service de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie.
- Le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles du Muséum National d'Histoire Naturelle pour avoir effectué les spectres de masse.

Je remercie également toute l'équipe de l'IUT Hygiène- Sécurité- Environnement et tout particulièrement Madame Corinne VERNEUIL pour m'avoir permis de terminer ma thèse dans les meilleures conditions.

Je souhaite adresser tous mes remerciements à l'équipe de l'Ecole Doctorale ED258, Monsieur le Professeur Jean-Claude VAREILLE, Mademoiselle Gaëlle PEYRAT et tout particulièrement Monsieur Jacques CHRISTEN pour son aide dans la rédaction de la partie intitulée « nouveau chapitre de la thèse ».

Toute ma gratitude va à ma famille, et spécialement à mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

Je tiens enfin à remercier le Conseil Régional du Limousin pour son soutien financier.

Liste des abréviations

Ac : acétyle

ADMET : métathèse des diènes acycliques

Bz : benzoyle

CAC : concentration d'agrégation critique

CCM : chromatographie sur couche mince

CM : métathèse croisée

CMC : concentration micellaire critique

DABCO : diazabicyclooctane

DMA : N,N-diméthylacétamide

DMAP : N,N-diméthyl-4-aminopyridine

DMF : N,N-diméthylformamide

DMI : 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone

DMSO : N,N-diméthylsulfoxyde

DP : degré de polymérisation

DS : degré de substitution

IR : infrarouge

Me : méthyle

NMP : 1-méthyl-2-pyrrolidinone

RCM : métathèse par fermeture de cycle

Rf : rapport frontal

RMN : résonance magnétique nucléaire

ROM : métathèse par ouverture de cycle

ROMP : métathèse par ouverture de cycle et polymérisation

SDS : dodécylsulfate de sodium

Tf : température de fusion

THF : tétrahydrofurane

T_K : température de Krafft

TMS : tétraméthylsilane

UV : ultraviolet

VM : variation relative de masse

Dans tout le texte, l'indice **a** réfère à un α -glycoside et l'indice **b** réfère à un β -glycoside.

Sommaire

<u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u>	11
<u>PREMIÈRE PARTIE : MODIFICATION CHIMIQUE DE CELLULOSE EN VUE DE L'OBTENTION DE FILMS PLASTIQUES POTENTIELLEMENT BIODÉGRADABLES</u>	14
<u>I. Cellulose naturelle et modifiée – Etat de la question</u>	15
<u>I.1 Les polymères pariétaux</u>	15
<u>I.2 La cellulose</u>	19
<u>I.2.1 Structure</u>	19
<u>I.2.2 Extraction de la cellulose des parois végétales</u>	23
<u>I.2.2.1 Méthodes d'obtention de la cellulose II</u>	23
<u>I.2.2.2 Méthodes d'obtention de la cellulose I</u>	24
<u>I.2.3 Dissolution de la cellulose</u>	24
<u>I.2.3.1 Réactivité</u>	24
<u>I.2.3.2 Activation</u>	25
<u>I.2.3.3 Solvants de la cellulose</u>	25
<u>I.2.3.4 Dissolution de la cellulose dans LiCl/DMA</u>	25
<u>I.2.4 Modifications chimiques de la cellulose</u>	27
<u>I.2.4.1 Modifications du squelette de la cellulose</u>	28
<u>I.2.4.1.1 Les désoxycelluloses</u>	28
<u>I.2.4.1.2 Les celluloses oxydées</u>	28
<u>I.2.4.2 Greffages sur la cellulose</u>	29
<u>I.2.5 Synthèse et propriétés des esters carboxyliques de cellulose</u>	30
<u>I.2.5.1 Utilisation des anhydrides</u>	31
<u>I.2.5.2 Utilisation des acides carboxyliques libres</u>	31
<u>I.2.5.3 Utilisation des chlorures d'acyles</u>	31
<u>I.2.5.4 Transestérification</u>	32
<u>I.2.6 Purification des esters de cellulose</u>	33
<u>I.2.7 Caractérisation des esters de cellulose</u>	33
<u>I.2.8 Propriétés des esters de cellulose</u>	34
<u>I.2.8.1 Solubilité</u>	34

I.2.8.2 Analyse thermique	34
I.2.8.3 Biodégradabilité.....	35
I.3 L'activation micro-ondes	35
I.3.1 Principe	35
I.3.2 Propriétés	35
I.3.3 Les fours micro-ondes	37
I.3.4 Les effets micro-ondes.....	38
I. 4 Finalité du travail	39
<u>II. Résultats et discussion</u>	40
I.1 Synthèse d'esters de cellulose	40
II.1.1 Estérification en phase hétérogène.....	42
II.1.2 Estérification en phase homogène.....	45
II.2 Caractérisation des esters de cellulose.....	53
II.3 Propriétés des esters de cellulose.....	54
II.3.1 Propriétés mécaniques.....	54
II.3.2 Propriétés thermiques	57
II.3.3 Biodégradabilité des esters de cellulose.....	58
<u>III. Conclusion</u>	60
<u>DEUXIÈME PARTIE : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLÉCULES</u>	
<u>AMPHIPHILES DÉRIVÉES DU GALACTOSE</u>	61
<u>I. Le galactose - Etat de la question</u>	63
I.1 Valorisation du galactose.....	63
I.2 Les tensioactifs.....	64
I.2.1 Définitions.....	64
I.2.1.1 Tension de surface et tensioactifs	64
I.2.1.2 Etude des tensioactifs solubles dans l'eau.....	67
I.2.1.2.1 Isotherme d'adsorption de Gibbs	67
I.2.1.2.2 Enthalpie libre d'adsorption	69
I.2.1.2.3 Micellisation	70
I.2.1.2.3.1 Equilibre de dissolution-micellisation.....	70
I.2.1.2.3.2 Formes de micelles	71

I.2.1.2.3.3 <u>Enthalpie libre de micellisation</u>	73
I.2.1.3 <u>Etude des tensioactifs insolubles dans l'eau</u>	74
I.2.2 <u>Les tensioactifs glucidiques</u>	76
I.2.2.1 <u>Les tensioactifs monocaténares</u>	76
I.2.2.2 <u>Les tensioactifs bolaformes</u>	77
I.2.2.2.1 <u>Les bolaformes à simple chaîne</u>	77
I.2.2.2.2 <u>Les bolaformes à double-chaîne</u>	78
I.2.2.3 <u>Les tensioactifs géminés</u>	78
I.3 <u>Finalité du travail</u>	79
<u>II. Stratégie de synthèse</u>	80
II.1 <u>Schéma de synthèse</u>	80
II.2 <u>La réaction de glycosylation</u>	82
II.2.1 <u>Glycosylation à partir d'un glycosyle hydroxylé</u>	82
II.2.2 <u>Glycosylation à partir d'un glycosyle activé</u>	83
II.2.3 <u>Glycosylation à partir d'un glycosyle acétylé</u>	83
II.3 <u>La réaction de métathèse</u>	84
II.3.1 <u>Généralités</u>	84
II.3.2 <u>Le nouvel essor de la réaction de métathèse</u>	86
II.3.3 <u>Mécanisme de la réaction de métathèse</u>	89
II.3.4 <u>La métathèse croisée appliquée à la chimie des sucres</u>	93
II.3.4.1 <u>Cas général</u>	93
II.3.4.2 <u>Cas particulier : l'homodimérisation</u>	95
<u>III. Résultats et discussion</u>	97
III.1 <u>Synthèses</u>	97
III.1.1 <u>Glycosylation du galactose pentaacétate</u>	97
III.1.2 <u>Désacétylation des galactosides</u>	101
III.1.3 <u>Homodimérisation des glycosides peracétylés insaturés par métathèse</u>	103
III.1.4 <u>Hydrogénation des dimères peracétylés</u>	107
III.1.5 <u>Désacétylation des dimères</u>	107
III.1.6 <u>Benzoylation sélective des galactosides insaturés</u>	108
III.1.7 <u>Homodimérisation par métathèse des glycosides tribenzoylés</u>	110
III.1.8 <u>Hydrogénation des dimères hexabenzoylés</u>	111

III.1.9 Synthèse de l'isocyanate de décényle	111
III.1.10 Synthèse des dicarbamates	113
III.1.11 Débenzoylation des dicarbamates	115
III.1.12 Fermeture de cycle par métathèse	117
III.1.12.1 Utilisation des propriétés amphiphiles du diène	118
III.1.12.2 Utilisation d'une solution très diluée de tensioactif géminé	119
III.2 Détermination de la conformation spatiale des tensioactifs	119
III.3 Propriétés de surface des tensioactifs	123
III.3.1 Solubilité	123
III.3.2 Les tensioactifs partiellement solubles dans l'eau	125
III.3.3 Les tensioactifs insolubles dans l'eau	134
IV. Conclusion	139
CONCLUSION GÉNÉRALE	141
PARTIE EXPÉRIMENTALE	145
I. Réactifs et solvants	147
I.1 Réactifs	147
I.2 Solvants	147
II. Activation micro-ondes	148
II.1 Four micro-ondes domestique	148
II.2 Réacteur micro-ondes de laboratoire	148
III. Chromatographie	148
IV. Mesures physiques	149
V. Caractérisation des esters de cellulose	149
V.1 Mise en forme des films plastiques (Casting)	149
V.2 Calcul du degré de substitution par dosage en retour	150
V.3 Calcul du degré de substitution par RMN du proton	150
V.4 Essais mécaniques en traction	151
V.5 Analyse thermogravimétrique	151

V.6 Analyse thermique différentielle	151
V.7 Screening bactérien	151
V.8 Biodégradabilité	152
VI. Caractérisation des tensioactifs	152
VI.1 Etude de la solubilité dans l'eau	152
VI.2 Mesure de tension de surface	152
VI.3 Modélisation moléculaire	153
VI.4 Spectrométrie de masse	153
VII. Synthèses	154
VII.1 Activation de la cellulose	154
VII.2 Estérification de la cellulose en phase hétérogène	154
VII.3 Dissolution de la cellulose dans le système LiCl / DMA	155
VII.4 Estérification de la cellulose en phase homogène	155
VII.5 2',3',4',6'-tetraacétyl-undecyl-D-galactopyranoside (2a,b)	156
VII.6 2',3',4',6'-tetraacétatyl-1-(undec-10-enyl)-D-galactopyranoside (4a,b)	157
VII.7 Undecyl-α-D-galactopyranoside (3a)	158
VII.8 Undecyl-β-D-galactopyranoside (3b)	159
VII.9 Undec-10-enyl-α-D-galactopyranoside (8a)	160
VII.10 Undec-10-enyl-β-D-galactopyranoside (8b)	161
VII.11 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)-α-D-galactopyranoside (5a) ...	162
VII.12 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)-β-D-galactopyranoside (5b) ...	163
VII.13 1,20-bis-eicosyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)-α-D-galactopyranoside (6a)	164
VII.14 1,20-bis-eicosyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)-β-D-galactopyranoside (6b)	165
VII.15 1,20-bis-eicosyl-α-D-galactopyranoside (7a)	166
VII.16 1,20-bis-eicosyl-β-D-galactopyranoside (7b)	167
VII.17 2',3',6'-tri-O-benzoyl-10-undecényl-α-D-galactopyranoside (9a)	168
VII.18 2',3',6'-tri-O-benzoyl-10-undecényl-β-D-galactopyranoside (9b)	169
VII.19 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)-α-D-galactopyranoside (10a)	170
VII.20 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)-β-D-galactopyranoside (10b)	171
VII.21 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)-α-D-galactopyranoside (11a)	172
VII.22 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzyl)-β-D-galactopyranoside (11b)	173

<u>VII.23 9-décénylisocyanate (13)</u>	174
<u>VII.24 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl,4'(9-décénylcarbamoyle))-α-D-galactopyranoside (14a)</u>	175
<u>VII.25 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzyl,4'(9-décénylcarbamoyle))-β-D-galactopyranoside (14b)</u>	176
<u>VII.26 1,20-bis-eicosyl-(4'(9-décénylcarbamoyle))-α-D-galactopyranoside (15a)</u>	177
<u>VII.27 Synthèse du 1,20-bis-eicosyl(4'(9-décénylcarbamoyle))-β-D-galactopyranoside (15b)</u>	178
<u>VII.28 Métathèse sur le 1,20-bis-eicosyl(4'(9-décénylcarbamoyle))-α-D-galactopyranoside</u>	179
<u>VII.29 Métathèse sur le 1,20-bis-eicosyl(4'(9-décénylcarbamoyle))-β-D-galactopyranoside</u>	180
<u>NOUVEAU CHAPITRE DE LA THÈSE</u>	181
<u>I. Place et enjeux de la thèse</u>	183
<u>II. Gestion du projet et moyens mis en œuvre</u>	184
<u>III. Compétences développées dans le cadre du projet</u>	186
<u>IV. Evaluation des retombées de la thèse</u>	187
<u>Annexe 1 : Tableaux de résultats. Tension de surface des solutions de tensioactifs.</u>	189
<u>Annexe 2 : Résultats des mesure de pressions lors de la compression des monocouches moléculaires</u>	196
<u>Références bibliographiques</u>	201

Introduction générale

Épuisement des ressources de la Terre, pollutions de toutes sortes (emballages ménagers, rejets industriels et agricoles) sont autant de problèmes environnementaux d'actualité. En effet, on prévoit un épuisement des réserves pétrolières d'ici un demi-siècle. De plus, dans les pays de l'OCDE (organisation de coopération et de développement économiques) les quantités totales de déchets municipaux sont passées de 347 à 484 millions de tonnes entre 1980 et 1995. En 1995, les seules industries de ces pays ont produit 1,5 milliard de tonnes de déchets. Notons également que les Français, ont produits 377 millions de tonnes de déchets agricoles et forestiers cette même année. Le présent travail vise à trouver des voies originales de valorisation de deux saccharides présents en grandes quantités dans les productions agricoles : la cellulose et le galactose.

Nous avons synthétisé de nouveaux films plastiques potentiellement biodégradables à partir d'une matière première renouvelable : la cellulose. Ceci peut apporter une solution aux problèmes d'épuisement des ressources pétrolières et de pollution dus entre autres aux emballages ménagers. Plus précisément, nous avons synthétisé des esters de cellulose en utilisant l'activation micro-ondes qui induit des temps de réactions largement diminués.

Nous avons également synthétisé des tensioactifs non ioniques à partir du galactose ce qui est une voie de valorisation du lactose contenu dans le petit lait. Ce dernier est un sous produit de la fabrication fromagère et trouve peu de voies de valorisation du fait des grandes quantités produites. Nous avons ainsi élaboré de nouvelles molécules amphiphiles à partir du galactose en utilisant la réaction de métathèse des oléfines. Les propriétés des produits synthétisés sont caractérisées par diverses méthodes.

Première partie :
Modification chimique de
cellulose en vue de
l'obtention de films
plastiques potentiellement
biodégradables

I. Cellulose naturelle et modifiée – Etat de la question

I.1 Les polymères pariétaux

Les parois végétales sont composées de polymères ainsi que de molécules de faible poids moléculaire, comme les sucres circulants. Nous nous sommes particulièrement intéressé aux polymères végétaux. Il en existe deux types ; les polymères non glucidiques (lignines et tanins) et les polymères glucidiques (cellulose, hémicelluloses, substances pectiques).

- Les polymères non glucidiques
 - La lignine est un polymère tridimensionnel dont les unités sont trois alcools phénylpropénoïques : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (figure 1).¹

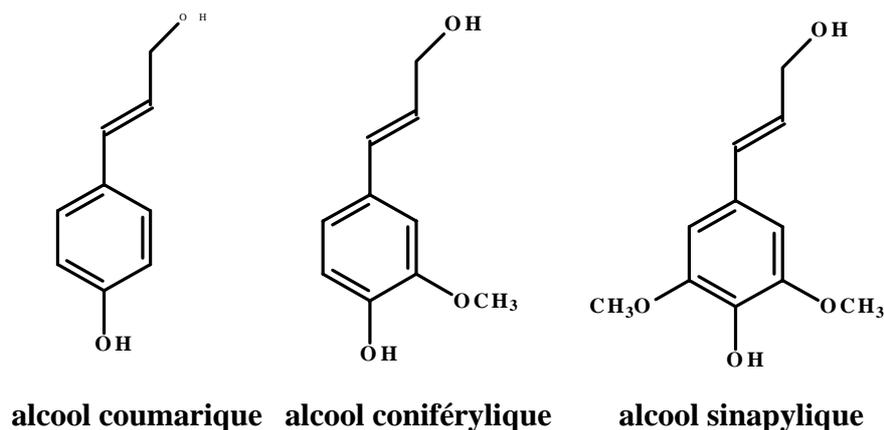


Figure 1 : Représentation des trois unités composant la lignine.

Leurs structures tridimensionnelles sont très variées et sont largement fonction de l'espèce végétale. Nous en donnons un exemple sur la figure 2.

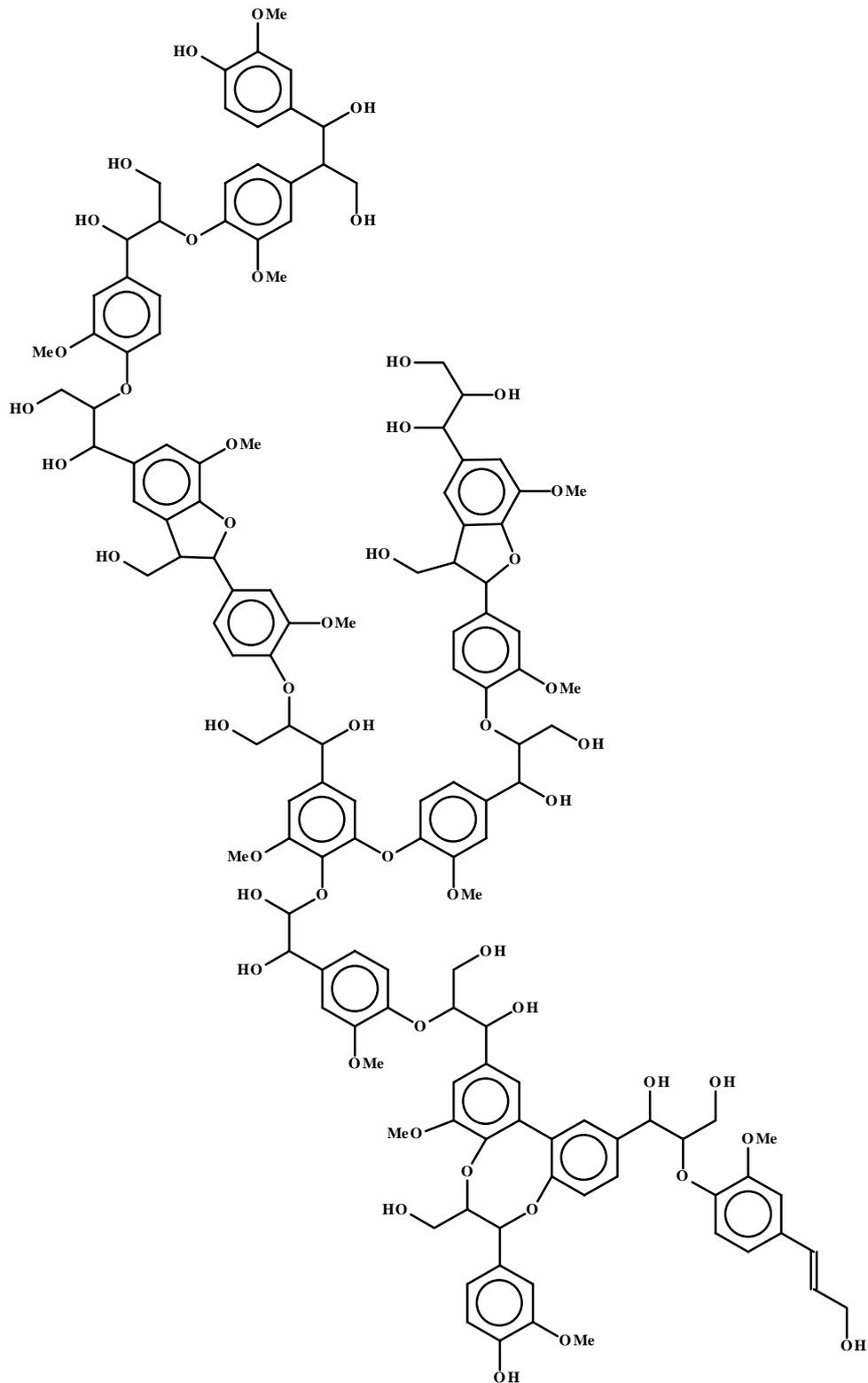


Figure 2 : Exemple de structure tridimensionnelle de lignine.

- Les tanins sont des substances polyphénoliques qui s'associent aux protéines ainsi qu'à certains polyols. Les tanins peuvent être divisés en deux grandes familles, les

tanins hydrolysables, ou gallotanins (figure 3) et les tanins condensés, ou tanins catéchiques (figure 4).¹

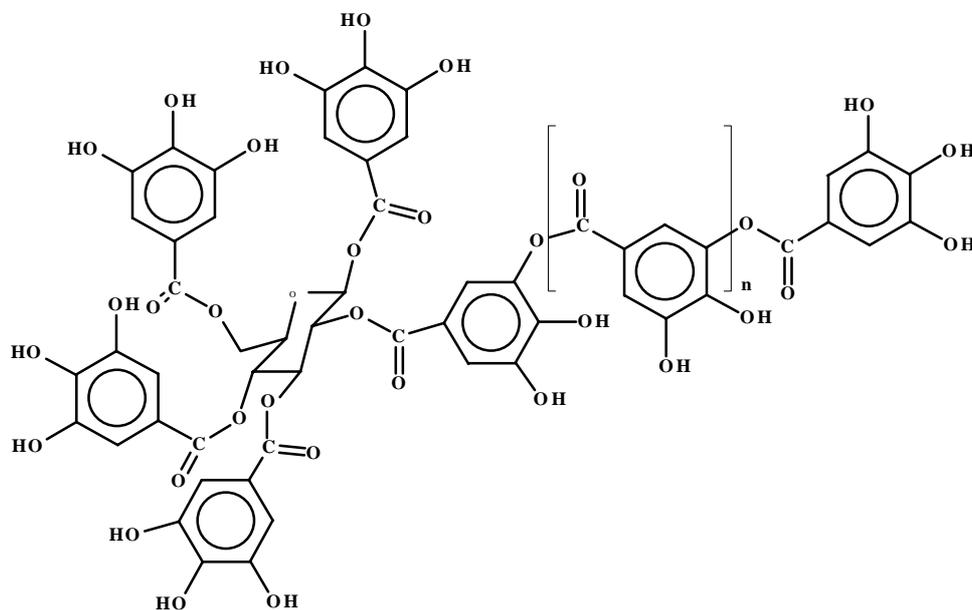


Figure 3 : Exemple de gallotanin.

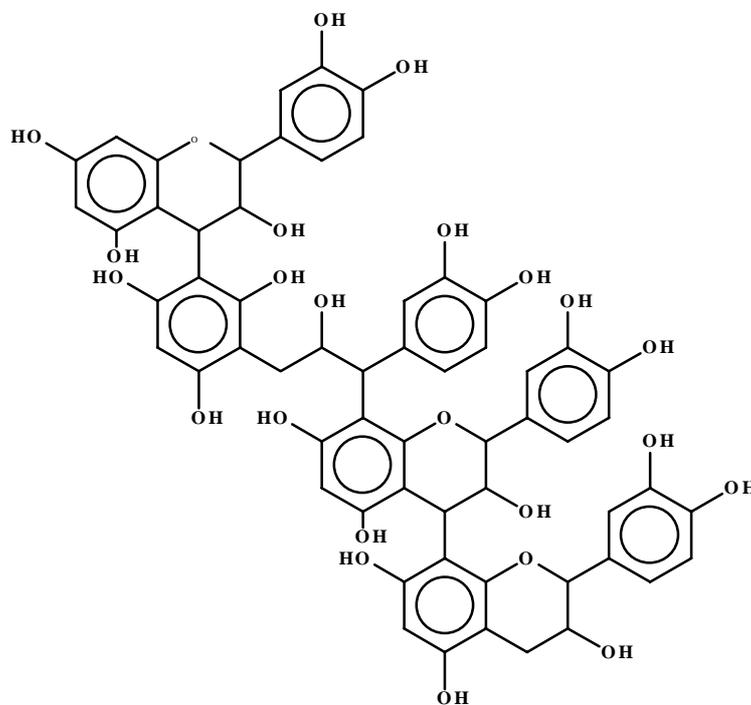


Figure 4 : Exemple de tanin catéchique.

- Les polymères glucidiques

- La cellulose est un homopolymère d'unités glucose liées entre elles par des liaisons β 1 \rightarrow 4 (figure 5).

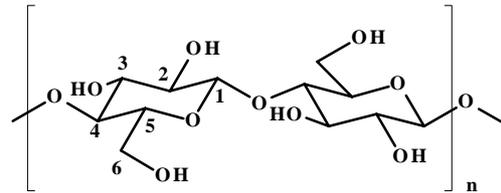


Figure 5 : Structure de la cellulose.

- Les substances pectiques sont des macromolécules glucidiques composées, pour l'essentiel, d'acide galacturonique. Cependant, d'autres sucres sont également présents tels que le β -D-galactose, le β -D-glucose, α -L-arabinose, le β -D-xylose, le α -D-fucose et le β -L-rhamnose (figure 6).¹

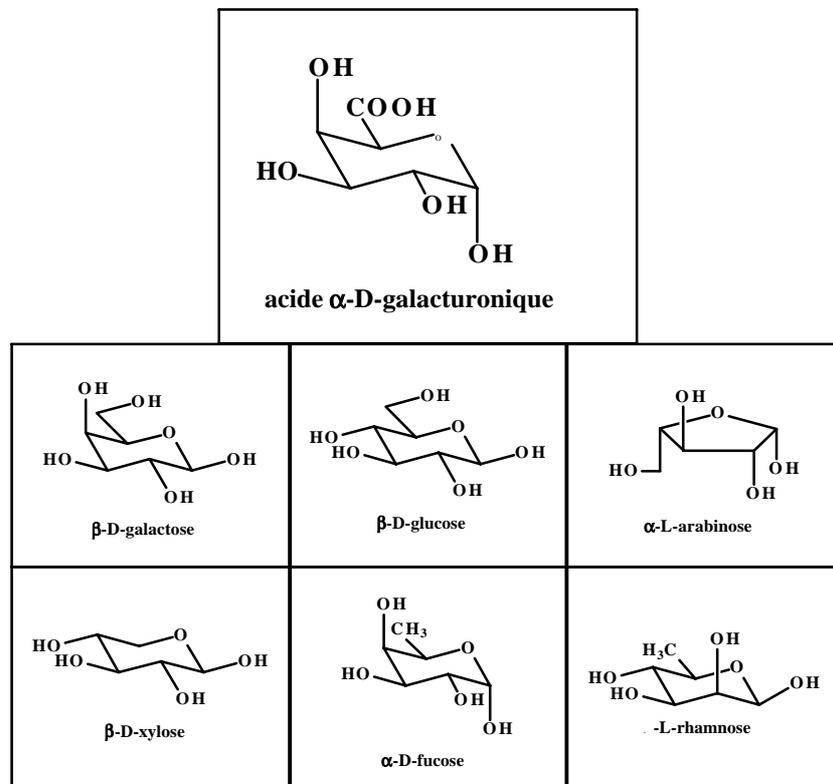


Figure 6 : Principales unités glucidiques constituant les substances pectiques.

- Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes de faible poids moléculaire solubles en milieu alcalin. Par extension, est appelé hémicellulose tout polysaccharide présent dans la paroi végétale n'étant ni de la cellulose, ni une substance pectique. Parmi les hémicelluloses, on trouve entre autre les xylanes, les mannanes et les arabinoxylanes.¹

Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la cellulose.

I.2 La cellulose

I.2.1 Structure

La cellulose est la molécule organique naturelle la plus abondante sur la terre. En effet, ce polymère constitue la structure principale de nombreux végétaux avec une teneur variant de 15% à 99% (tableau 1).

Tableau 1 : Teneur en cellulose de quelques espèces végétales.

Espèce végétale	Teneur en cellulose (en pourcentage de la matière sèche)
Coton	95-99
Lin	70-75
Bambou, bouleau (bois), blé (paille)	40-50
Maïs	17-20

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière formée de maillons de glucose. Le nombre de ces maillons ou degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose (tableau 2). Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Ce polymère est renouvelable et, de ce fait, présente un grand intérêt du point de vue industriel. En effet, un grand nombre de textiles (coton, chanvre, jute, lin...)

sont composés de ces fibres et le papier est constitué essentiellement de cellulose. Dans la nature, la cellulose est souvent combinée à la lignine.

Tableau 2 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.

Espèce végétale	DP
Algue Valonia	26 500
Coton (fibre industrielle), bouleau (bois)	10 000
Chanvre, Ramie, Lin	9 000
Epicéa (bois)	8 000

La cellulose est un polysaccharide de la série des β -D-glucanes (figure 7). Son motif répétitif est le cellobiose. Il est constitué de deux β -D-glucopyranoses dans leur conformation chaise 4C_1 et liés par une liaison glycosidique β 1 \rightarrow 4. L'extrémité réductrice (R) du polymère correspond à l'unité glucose dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique. Il existe donc un équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'unité glucose située à l'autre bout de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice (NR) car le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique β 1 \rightarrow 4. De ce fait, il ne peut pas y avoir d'équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde (figure 7).

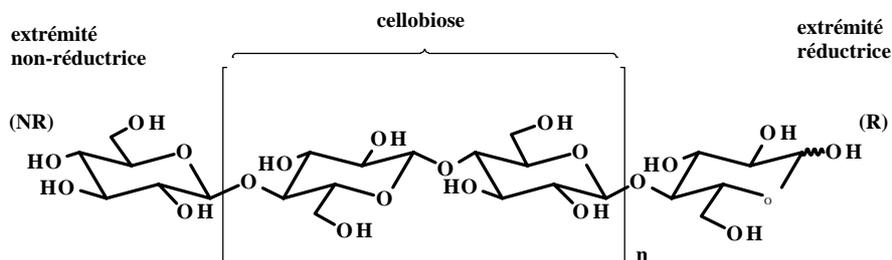


Figure 7 : Représentation de la chaîne de cellulose.

L'analyse de la cellulose par chromatographie en phase gazeuse après hydrolyse et dérivation montre que celle-ci est constituée à plus de 95% de glucose, mais on ne peut pas

exclure que certains sucres tels que le galactose ou le xylose soient incorporés en petite quantité dans le polymère. La diffraction des rayons X par les monocristaux de la cellulose a permis d'établir que deux motifs β -D-glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle fixé sur le carbone 3'. Ainsi, la dimension de l'unité cellobiose est toujours de 10,3 Å. En raison du grand nombre de groupements hydroxyles sur la chaîne, il existe de multiples possibilités de liaisons hydrogènes intermoléculaires (figure 8). De plus, il existe d'autres liaisons hydrogènes mettant en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose. Toutes ces contraintes font de la cellulose une molécule fibrillaire et partiellement cristalline (figure 9).

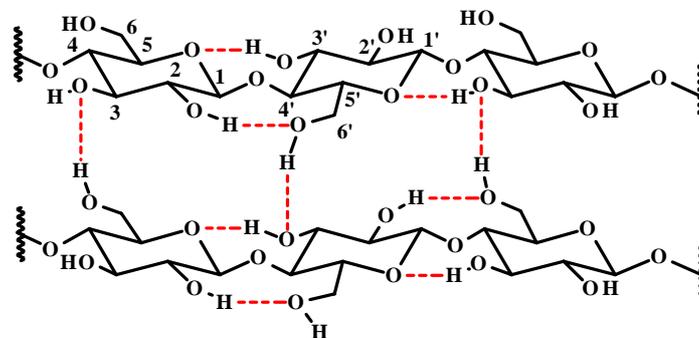


Figure 8 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose.

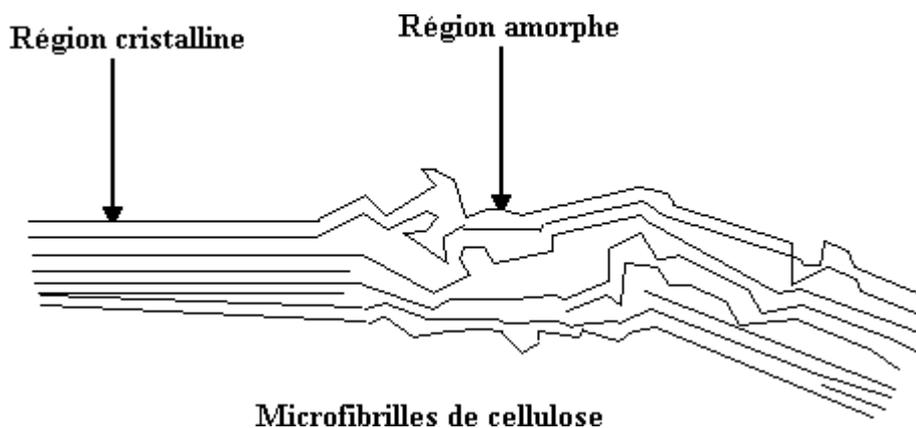


Figure 9 : Morphologie des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

La cellulose existe dans plusieurs états polymorphiques. La détermination de ces états a été faite à partir des caractéristiques de spectres de diffraction des rayons X.² Les deux

formes les plus importantes de la cellulose sont la cellulose I et la cellulose II. Les différents états cristallins de la cellulose varient par les paramètres de la maille cristalline, l'arrangement des liaisons hydrogène intermoléculaires et la disposition parallèle ou antiparallèle des chaînes de cellulose :

- La cellulose I (ou cellulose native) correspond à la cellulose existant à l'état naturel qui est constituée de cristaux à chaînes parallèles (figure 10).

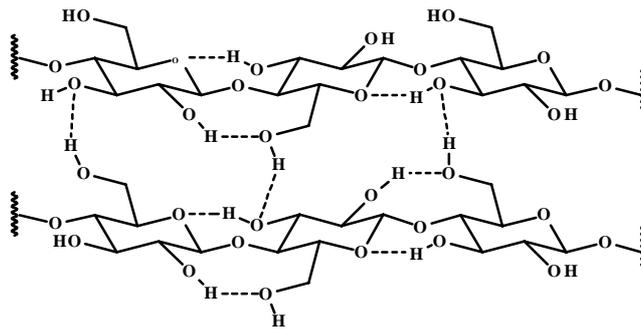


Figure 10 : Représentation des chaînes de la cellulose I.

- La cellulose II, qui est obtenue par mercerisation de la cellulose native (traitement à la soude à 0,5 M) n'a pas de structure clairement définie. Pendant longtemps on a admis une structure antiparallèle des chaînes du polymère. Cependant, des travaux récents^{2,3} proposent une orientation parallèle des chaînes avec une modification des liaisons hydrogène (figure 11). En effet, la cellulose II dérive de la cellulose I par un simple traitement basique durant lequel aucune réorientation moléculaire n'aurait lieu.²

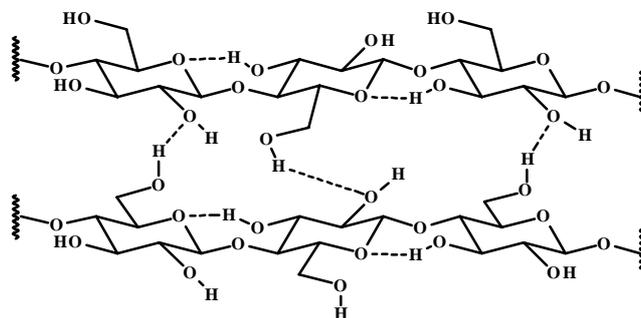


Figure 11: Représentation des chaînes de la cellulose II.

I.2.2 Extraction de la cellulose des parois végétales

L'extraction de la cellulose de co-produits agricoles et forestiers a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études.⁴ Cette extraction est préférentiellement appelée « enrichissement en cellulose » car on n'obtient pas de la cellulose parfaitement pure mais plutôt une matière enrichie en cellulose. Les méthodes d'enrichissement peuvent être divisées en deux grandes catégories suivant la nature de la cellulose obtenue (cellulose I ou cellulose II) :

- L'extraction en milieu fortement basique qui conduit à une cellulose composée de chaînes antiparallèles.
- L'extraction en milieu acide ou neutre qui conserve la structure parallèle des chaînes.

I.2.2.1 Méthodes d'obtention de la cellulose II

Lorsqu'on a besoin de conserver les différents constituants de l'échantillon intacts, on peut utiliser les deux méthodes^{5,6} représentées sur la figure 12.

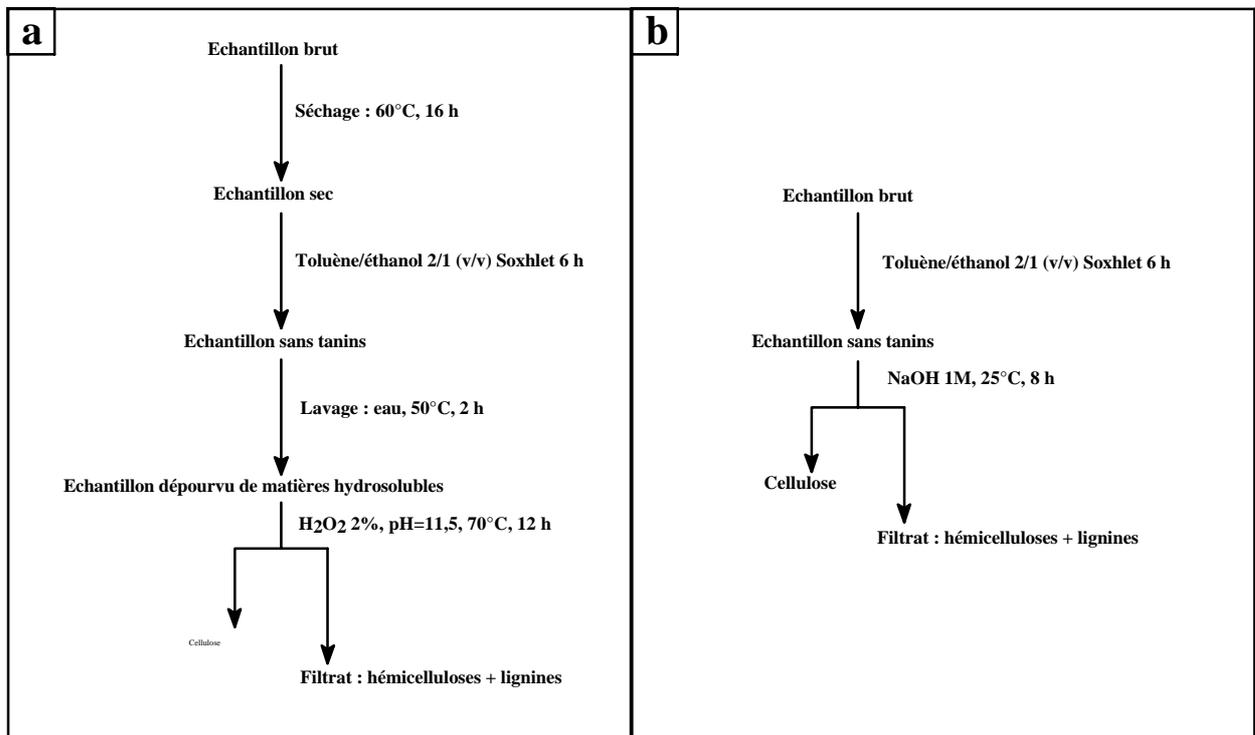


Figure 12 : Les deux méthodes d'extraction de la cellulose en milieu basique ;
a⁶ : méthode d'extraction utilisant plusieurs lavages dont un avec de l'eau oxygénée ;
b⁵ : méthode d'extraction utilisant la soude à 1 M.

Par contre, si on ne veut pas récupérer les hémicelluloses et les lignines, il existe une méthode⁷ beaucoup plus rapide qui consiste à immerger l'échantillon dans une solution aqueuse de soude à deux moles par litre à 70°C pendant 5 heures.

I.2.2.2 Méthodes d'obtention de la cellulose I

Il existe deux méthodes d'obtention de la cellulose I. Dans les deux cas on opère en milieu acide. La méthode de Adams⁸ (figure 13a) conduit à la destruction des lignines alors que la méthode de Montiès⁹ permet d'obtenir la cellulose d'une part et les lignines d'autre part (figure 13b).

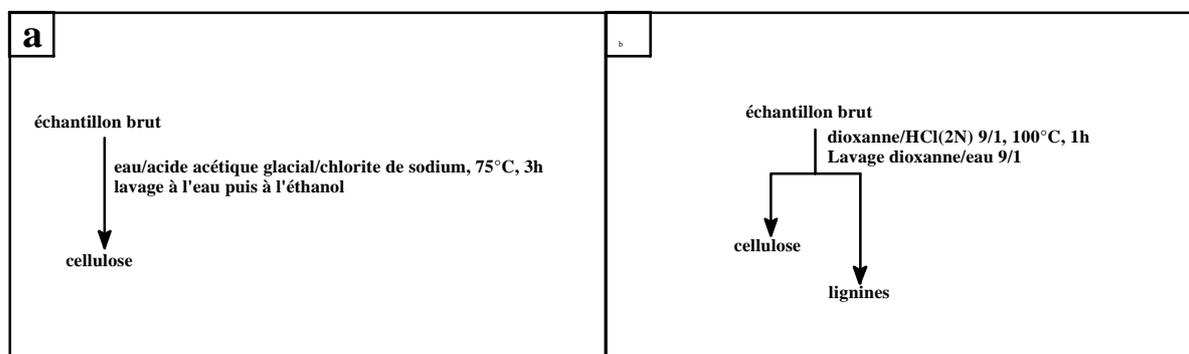


Figure 13 : Les deux méthodes d'extraction de la cellulose en milieu acide ;
a⁸ : méthode de Adams ;
b⁹ : méthode de Montiès.

I.2.3 Dissolution de la cellulose

I.2.3.1 Réactivité

La conformation spatiale de la cellulose contrôle ses propriétés physiques et chimiques. En effet, on sait que la région amorphe est beaucoup plus accessible à l'attaque des réactifs que la région cristalline.¹⁰ C'est pour cette raison qu'il est préférable de traiter préalablement la cellulose de manière à rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires si l'on souhaite la modifier chimiquement. Ce traitement doit permettre de rompre les liaisons hydrogène de la cellulose de manière à ce que les hydroxyles soient libres et donc plus réactifs.

I.2.3.2 Activation

Le traitement le plus classique consiste en l'immersion de la cellulose pendant une minute dans une solution acide suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40°C. Ce traitement conduit à l'« hydrocellulose de Girard »¹¹ qui est partiellement hydrolysée, l'activation acide permettant de rompre les liaisons hydrogène ainsi qu'une partie des liaisons glycosidiques. La conséquence de cette activation est le gonflement des fibres et la diminution du DP. Cependant, pour éviter cette hydrolyse partielle du polymère, plusieurs systèmes de solvants ont été mis au point dans la dernière période.

I.2.3.3 Solvants de la cellulose

Une analyse des résultats de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de systèmes solvantant la cellulose :

- Les solvants aqueux ; ce sont des solutions aqueuses très concentrées d'acides (sulfurique, nitrique...) ^{12,13}, de bases (potasse, hydrazine...) ¹², de sels (iodure de sodium...) ¹³ ou de N-méthylmorpholine-N-oxyde. ^{14,15} Cependant, pour la plupart, ces solvants provoquent une importante dégradation de la cellulose. De plus, la présence d'eau limite l'éventail de modifications chimiques applicables à de tels systèmes.
- Les systèmes de solvant à base de DMSO tels que le DMSO/paraformaldéhyde ^{16,12}, le DMSO / paraformaldéhyde / thiamine.acide chlorhydrique ¹⁷, le DMSO / fluorure de tetrabutylammonium trihydrate ¹⁸, le DMSO/méthylamine ^{12,13}, le DMSO/dioxyde d'azote. ¹² Par analogie, on rencontre aussi le DMF/dioxyde d'azote. ¹²
- Les systèmes de solvants contenant un halogénure de lithium (le plus souvent, il s'agit de chlorure de lithium mais le bromure de lithium est aussi utilisé en présence de N,N-diméthylacétamide [DMA]). ¹⁹ Le chlorure de lithium peut être associé à différents solvants (DMSO ²⁰, 1-méthyl-2-pyrrolidinone [NMP] ¹², 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone [DMI]). ²¹

I.2.3.4 Dissolution de la cellulose dans LiCl/DMA

Le système de solvant le plus utilisé pour la dissolution de la cellulose est le LiCl/DMA car il a l'avantage de ne pas dégrader la cellulose ^{22,23} et de ne pas limiter les

réactions chimiques applicables au système. De plus, il permet d'obtenir des solutions de cellulose très concentrées.

Le mécanisme de la dissolution de la cellulose dans LiCl/DMA peut-être divisée en cinq étapes.¹⁰ Le solvant commence par pénétrer dans les fibres, il dégrade les fibres ainsi que la structure fibrillaire. On observe alors la formation de fragments, la séparation des fibrilles et enfin la dissolution de la structure fibrillaire. La structure résultante²⁴ est schématisée dans la figure 14.

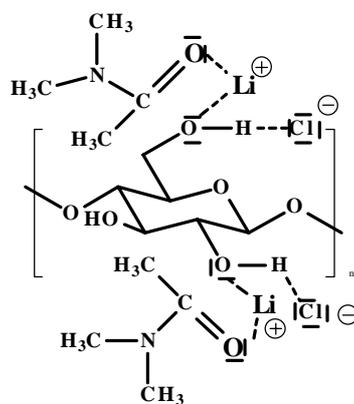


Figure 14 : Cellulose dissoute dans LiCl/DMA.²⁴

Si la cellulose n'est pas prétraitée, la rupture des liaisons hydrogène nécessite un important apport d'énergie. Ainsi, de nombreuses méthodes de dissolution de la cellulose comportent une ou plusieurs phases de chauffage à haute température de l'ordre de 100°C^{23,25} ou même, plus souvent 150°C.^{10,24,26} Mais ce fort chauffage entraîne des dégradations des chaînes cellulosiques. Pour éviter ce problème, il est possible de prétraiter la cellulose par des échanges de solvants (eau/méthanol puis méthanol/DMA). En effet, la cellulose est intimement liée à des molécules d'eau par des liaisons hydrogènes. Il est donc nécessaire d'utiliser le méthanol comme solvant intermédiaire entre l'eau et le DMA. L'échange permet de ne pas excéder des températures de 80°C lors de la phase de dissolution.²⁷ Dans le cas de solutions diluées de cellulose ayant préalablement subi des échanges de solvants, il est possible de travailler à température ambiante.^{22,28}

Outre la conservation du DP, la dissolution de la cellulose a un avantage par rapport à son activation en milieu acide. Elle permet par la suite de modifier chaque brin de cellulose de

manière identique. En effet, les fonctions alcools sont plus accessibles par les réactifs (figure 15b). A l'inverse, lorsqu'on travaille en milieu hétérogène ; la cellulose est dispersée dans un solvant. Il faut d'abord dériver la couche extérieure des fibres qui pourra alors se dissoudre, la couche suivante peut alors être attaquée et ainsi de suite¹² (figure 15a). Cette dernière méthode a deux inconvénients : le temps de réaction est plus long et l'obtention d'un faible degré de substitution (DS) quasiment impossible.

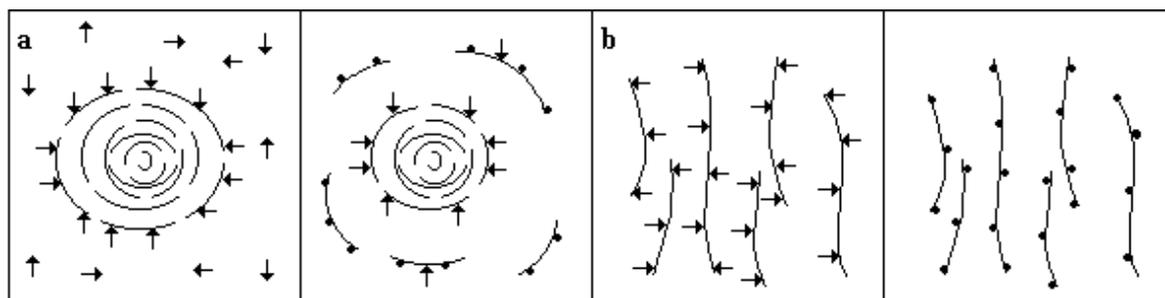


Figure 15 : Schéma de la modification de cellulose ; a : cellulose en suspension ; b : cellulose dissoute ;
 → réactif libre ; • réactifs fixés.

Une fois les fonctions hydroxyles de la cellulose libérées, il est possible de les dériver par diverses méthodes.

1.2.4 Modifications chimiques de la cellulose

Les dérivés de la cellulose jouent un rôle capital dans bon nombre de domaines industriels (textiles,²⁹ peintures,³⁰ vernis³¹...) ainsi que dans la recherche, notamment en chimie organique (phases stationnaires chirales pour chromatographie,²⁵ bases de Schiff¹⁹...). On peut diviser les modifications de la cellulose en deux grandes classes :

- Les modifications du squelette de la cellulose.
- Les greffages de groupements sur les fonctions hydroxyles de la cellulose.

I.2.4.1 Modifications du squelette de la cellulose

I.2.4.1.1 Les désoxycelluloses

Les désoxycelluloses sont des molécules de cellulose dans lesquelles on a retiré ou remplacé une ou plusieurs fonctions alcool (figure 16).^{19,32} Ces produits ont des applications biologiques (antiinflammatoires, anticoagulants, antibiotiques), chimiques (échangeur d'ion chélatant) et physiques (systèmes oxydo-réducteur).

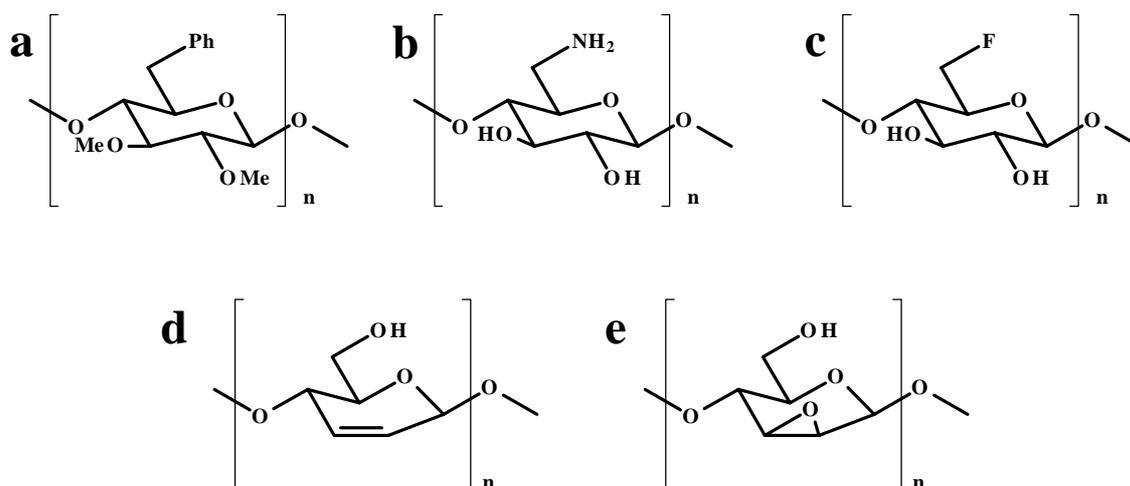


Figure 16 : Exemples de désoxycelluloses a : 6-phényldésoxy-2,3-di-O-méthylcellulose, b : 6-aminodésoxycellulose, c : 6-fluorodésoxycellulose, d : 2,3-cellulosène, e : 2,3-anhydrocellulose.

I.2.4.1.2 Les celluloses oxydées

Les celluloses peuvent être oxydées de différentes manières. Par exemple, l'oxydation de l'alcool primaire par du dioxyde d'azote conduit à des 6-carboxycelluloses (figure 17)³² tandis que l'oxydation *periodique* de la cellulose permet la formation de 2,3-dialdéhydecellulose (figure 18).^{32,33} Ces produits peuvent être utilisés comme filtres à micropolluants.

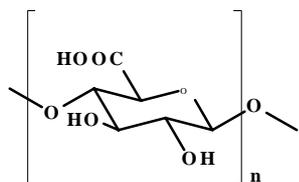


Figure 17 : 6-carboxycellulose

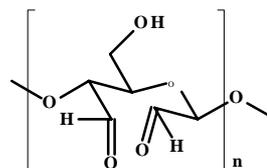


Figure 18 : 2,3-dialdehydecellulose.

I.2.4.2 Greffages sur la cellulose

Heinze et coll.^{32,34} ont procédé à la silylation de la cellulose dans le but de préparer des sulfates de cellulose (figure 19).

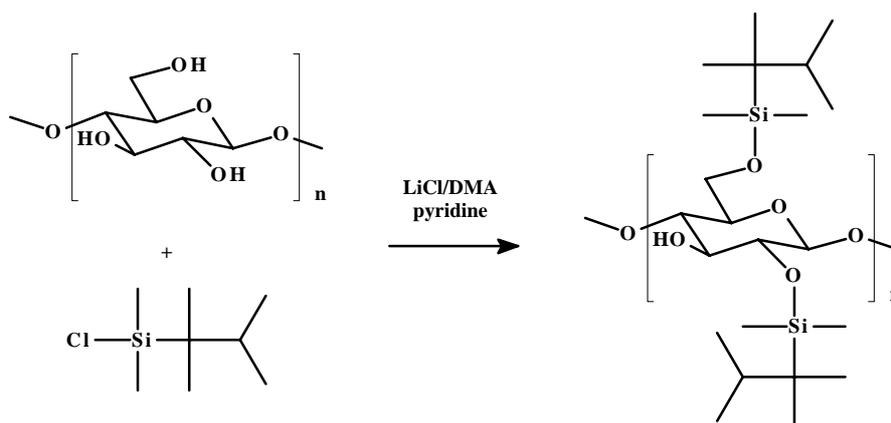


Figure 19 : silylation de cellulose.

Elle peut aussi être étherifiée par un grand nombre d'halogénures. Parmi ces halogénures on peut distinguer trois grandes familles : les halogénures de n-alkyles^{12,20,34}, les chlorures aromatiques^{12,26a,32,34,35} (figure 20) et les dérivés de l'acide chloroacétique.^{12,14,32,35} De même, il est possible de synthétiser des carbamates de cellulose qui peuvent être aromatiques^{12,32,34} linéaires¹² ou cycliques.²⁵

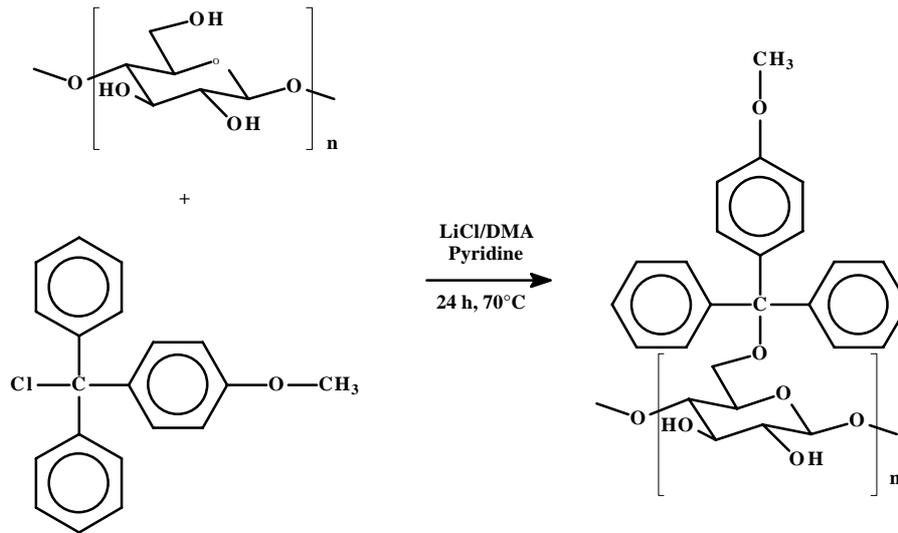


Figure 20 : étherification de cellulose.

Nous avons choisi d'étudier l'estérification de la cellulose ; elle peut être divisée en deux parties : l'estérification par des acides carboxyliques que nous étudierons dans le paragraphe suivant et l'estérification par des acides inorganiques dont voici quelques exemples : formation de nitrates^{29,36} , de nitrites^{32,34} , de sulfates³⁴ , de sulfonates¹² et de phosphates.^{32,34}

Enfin, la littérature fait une part importante aux esters carboxyliques de cellulose en raison de leurs nombreuses applications que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

1.2.5 Synthèse et propriétés des esters carboxyliques de cellulose

Les méthodes d'obtention d'esters sont extrêmement nombreuses. Un schéma général est représenté sur la figure 21.

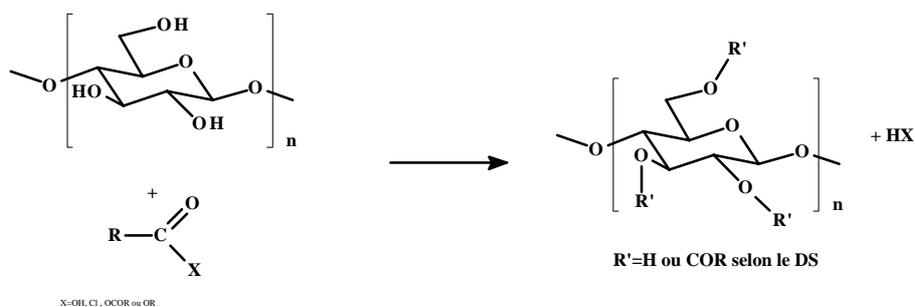


Figure 21 : Schéma général de la synthèse des esters de cellulose.

I.2.5.1 Utilisation des anhydrides

L'une des voies les plus importantes est l'utilisation des anhydrides. Ceux-ci peuvent être employés seuls^{10,18,26b,26d} ou avec un catalyseur tel que la triéthylamine³⁷, le chlorure de *paratoluènesulfonyl*²⁴ ou plus couramment la pyridine.^{21,24} Les anhydrides peuvent aussi être couplés à des acides carboxyliques libres dans le but de former des esters mixtes.^{23,34,38} Toutes les réactions citées précédemment durent entre une heure et quelques jours et se font généralement à haute température.

I.2.5.2 Utilisation des acides carboxyliques libres

Dans la plupart des cas, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur pour faciliter l'estérification de la cellulose par des acides carboxyliques libres. Ce système de catalyseurs est composé de pyridine et d'un chlorure d'acide sulfonique tel que le chlorure de tosyl^{27a,39} ou le chlorure de mésityle.⁴⁰ Toutefois, dans certains cas particuliers, si on emploie des polyacides possédant deux atomes de carbone entre deux fonctions acides, il n'est pas nécessaire d'utiliser de catalyseur. En effet, le diacide se cyclise facilement en anhydride et c'est la forme anhydride qui réagit avec la cellulose⁴¹. Les temps de réaction sont du même ordre qu'avec les anhydrides.

I.2.5.3 Utilisation des chlorures d'acyles

L'estérification par les chlorures d'acyle implique la formation d'un acide fort, l'acide chlorhydrique, celui-ci peut entraîner la diminution du degré de polymérisation de la cellulose par rupture des liaisons osidiques. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'ajouter une base au milieu réactionnel pour neutraliser cet acide au fur et à mesure de sa formation. La base la plus souvent utilisée est la pyridine^{7,23,38b,42} (figure 22) mais il arrive que d'autres bases soit employées telles que la triéthylamine.³⁷ Dans ces conditions, les temps de réaction sont compris entre 2 et 24 heures. Pour diminuer ces temps de réactions, des travaux précédents de notre laboratoire ont consisté à activer un mélange d'hydrocellulose de Girard et de chlorure d'acide laurique supportés sur alumine par irradiation micro-ondes. A ce mélange, il est nécessaire d'ajouter de la N,N-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP) qui agit comme base et catalyseur. Les temps de réaction sont ainsi compris entre 6 et 9 minutes.⁴³

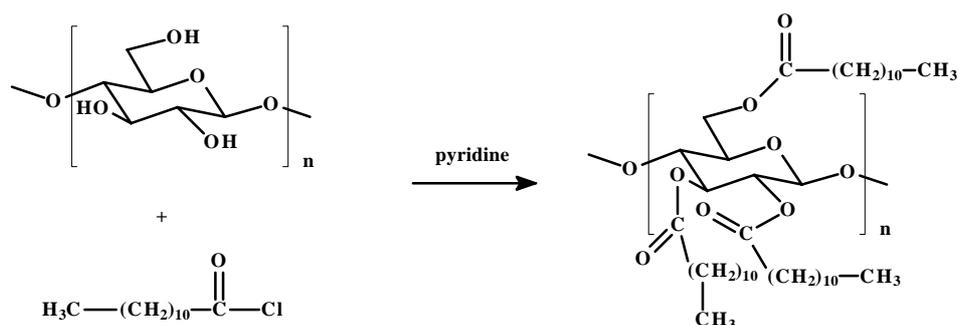


Figure 22 : Estérification de cellulose par le chlorure d'acide laurique.

I.2.5.4 Transestérification

Il est possible de faire subir une transestérification à la cellulose (figure 23). Pour cela, on fait réagir des esters vinyliques pendant 70 heures¹⁸ sur le polymère dissous.

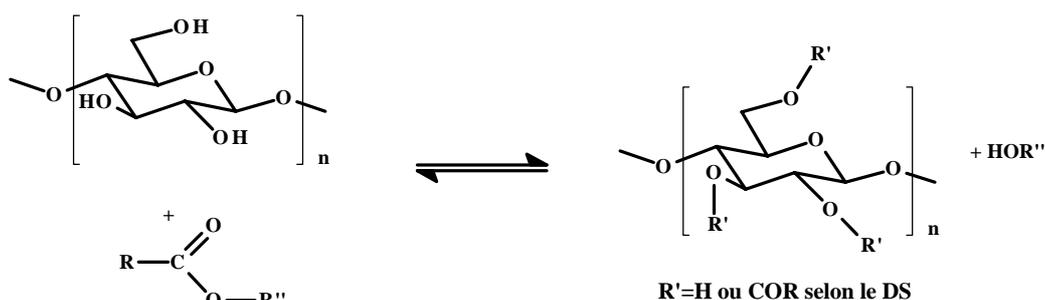


Figure 23 : Schéma général de la transestérification de la cellulose.

Les esters vinyliques sont utilisés dans les réactions de transestérification car l'alcool formé au cours de cette réaction se tautomérise en acétaldéhyde, ce qui déplace l'équilibre de la réaction vers l'ester de cellulose (figure 24). Cette réaction a aussi été menée en phase hétérogène, catalysée par voie enzymatique.⁴⁴ Dans ce dernier cas, on remarque que la réaction est sélective : seule la position 6 est modifiée.

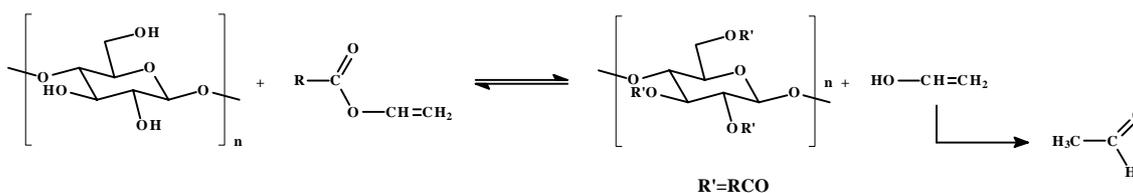


Figure 24 : Transestérification de la cellulose par des esters vinyliques.

I.2.6 Purification des esters de cellulose

Pour la purification des esters de cellulose, la littérature rend compte de trois méthodes :

- Le lavage des esters solides : si la réaction a été effectuée en phase homogène, l'ester est préalablement précipité avec de l'eau. Le solide est lavé avec de l'eau s'il s'agit d'un ester à courte chaîne^{38b} ou avec un solvant organique (méthanol, isopropanol, éther diéthylique) qu'il s'agisse d'un ester à chaîne courte ou longue.^{18,37}
- La méthode par dissolution/précipitation : l'ester gras de cellulose est dissous dans un minimum de chloroforme puis précipité avec du méthanol ou de l'éthanol. Cette manipulation est répétée plusieurs fois.^{7,42a,43}
- L'extraction de Soxhlet : c'est la méthode la plus utilisée. Le solvant d'extraction peut être de l'eau si l'agent acylant possède une courte chaîne.²⁴ Cependant, quelle que soit la longueur de cette chaîne, on peut utiliser du méthanol^{10,39a} ou un mélange d'éthanol et d'acétone.²³

I.2.7 Caractérisation des esters de cellulose

Une des caractéristiques significatives des esters de cellulose est leur degré de substitution (DS). Celui-ci correspond au nombre moyen de chaînes greffées sur une unité anhydroglucose. Il est donc compris entre 0 et 3. Il existe plusieurs méthodes de détermination du DS. La plus classique est la volumétrie.^{7,10,26d,45} L'ester de cellulose est saponifié puis on procède à un dosage en retour de la solution résultante. La RMN du proton et l'analyse élémentaire sont également utilisées pour la détermination du DS.^{7,10,18,26d,46}

S'ajoutant au DS, les esters peuvent être caractérisés par la distribution des chaînes sur les unités glucose. Cette distribution peut être déterminée par RMN du carbone^{18,26d} ou du proton.¹⁸ Pour une analyse très rigoureuse, on procède à une méthylation suivie d'une hydrolyse et d'une séparation par chromatographie.⁴⁷ Toutes ces études

aboutissent aux mêmes résultats : le groupement hydroxyle primaire (en position 6) est estérifié préférentiellement, les hydroxyles en position 2 puis 3 sont ensuite substitués.

I.2.8 Propriétés des esters de cellulose

I.2.8.1 Solubilité

La solubilité des esters de cellulose varie avec la longueur de la chaîne et avec le degré de substitution. Une étude a été menée sur des acétates de cellulose de différents DS (tableau 3). Cette étude montre que les acétates de cellulose sont solubles dans le DMSO à condition que leur DS soit supérieur à 1 et sont toujours insolubles dans le THF et le chloroforme.¹⁸

Tableau 3 : Solubilité d'acétates de cellulose à la concentration de 1 g/100 mL. S : soluble, G : gonflement, I : insoluble.

DS	DMF	DMSO	Pyridine	THF	chloroforme
0,63	G	G	G	I	I
0,83	G	G	G	I	I
1,04	G	S	I	I	I
2,72	G	S	G	G	G

Les esters de l'acide laurique fortement substitués (DS > 1,5) sont solubles dans la pyridine, le THF et le chloroforme.¹⁸

I.2.8.2 Analyse thermique

La température de transition vitreuse des triesters de cellulose varie de 100°C pour les triacétates à 70°C pour les tristéarates.²³ La température de fusion des esters de cellulose de fort DS diminue de 300°C à 100°C pour des longueurs de chaîne de deux à six carbones puis remonte légèrement jusqu'à 120°C pour le stéarate.^{39a} La température de dégradation des propionates de cellulose se situe à 230°C. Les esters gras (entre les laurates et les eicosanoates), eux, se dégradent aux alentours de 210°C.^{39a} Ces résultats montrent que les

esters gras de cellulose peuvent être thermoformables car leurs températures de dégradations sont supérieures à leurs températures de fusion.

I.2.8.3 Biodégradabilité

Les études de Glasser et coll.^{37,48} sur la biodégradation enzymatique des esters de cellulose montrent une forte biodégradabilité pour les faibles DS quelle que soit la longueur de la chaîne (aux environs de 80%). Elle diminue ensuite rapidement avec l'augmentation du DS et est nulle lorsque le DS atteint 2 pour les acétates⁴⁸, 1,7 pour les propionates, 0,3 pour les laurates et 0,2 pour les myristates.³⁷ Cependant de meilleurs résultats peuvent être obtenus en utilisant directement un microorganisme. En effet, une perte de masse de 6% a été mise en évidence pour un laurate de cellulose de DS 2.⁷

I.3 L'activation micro-ondes

Le rayonnement micro-ondes est une méthode d'activation des réactions chimiques permettant notamment de faire des réactions sans solvant. De plus, la consommation d'énergie par cette méthode est inférieure à la consommation d'énergie lors d'un chauffage classique. Ces raisons font du rayonnement micro-ondes un méthode prometteuse dans le domaine de la chimie propre.

I.3.1 Principe

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques dont la longueur est comprise entre 1cm et 1m (entre les infrarouges et les ondes radio). D'après la législation internationale, la seule fréquence utilisable dans quelque domaine que ce soit (domestique, médical, scientifique) est $\nu = 2450$ MHz qui correspond à une longueur d'onde (λ) de 12,2 cm.⁴⁹

I.3.2 Propriétés

Les micro-ondes peuvent pénétrer dans la matière à de grandes profondeurs (de l'ordre de λ). Cependant, elles n'ont pas le même comportement suivant la nature du matériau rencontré. Elles sont réfléchies par les métaux, et à l'inverse, se propagent dans l'air et la

majorité des gaz ainsi que certains matériaux tels que le verre, le téflon, le pyrex® ou le quartz. Par contre, au contact de substances polaires, elles sont absorbées et provoquent un échauffement. En effet, les molécules polaires s'orientent dans le champ magnétique créé par le courant alternatif à très haute fréquence (figure 25). Ce phénomène provoque un frottement intermoléculaire et entraîne l'échauffement. Ainsi, le DMF (moment dipolaire 10,8 D) soumis à des micro-ondes atteint une température élevée, alors que l'hexane ($\mu = 0$) soumis à la même activation ne dépasse pas 25°C.⁴⁹

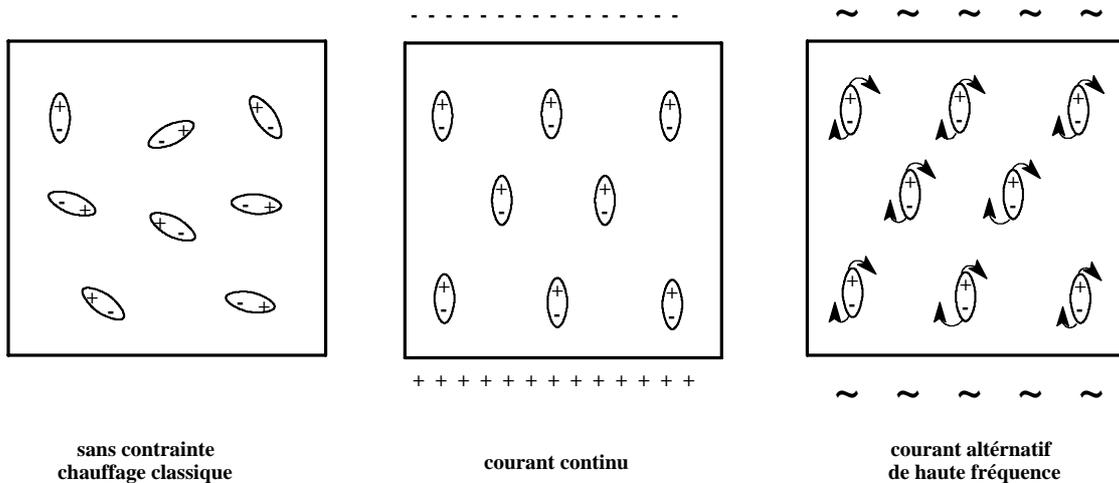


Figure 25 : Comportement des dipôles dans un champ électrique.

De plus, le frottement intermoléculaire entraîne un chauffage à cœur des matériaux qui est plus rapide et plus homogène qu'un chauffage classique, ce dernier induisant un phénomène de surchauffe superficielle (figure 26).⁴⁹

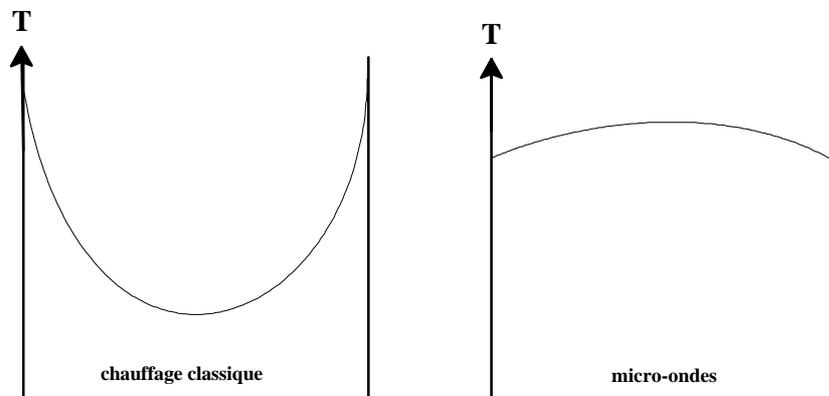


Figure 26 : Gradient de température au sein de matériaux ayant subit un chauffage classique ou micro-ondes.

I.3.3 Les fours micro-ondes

Il existe deux sortes de fours micro-ondes : les fours micro-ondes multimodes (ou domestiques) ou les réacteurs micro-ondes monomodes (ou de laboratoire).⁴⁹

- Les fours multimodes sont composés d'un magnétron qui génère les micro-ondes. Ces dernières se réfléchissent sur les parois du four et forment ainsi un champ hétérogène (Figure 27). Ici, la puissance des micro-ondes est invariable (≈ 700 W), c'est leur temps d'émission qui varie suivant la puissance voulue (fonctionnement séquentiel).

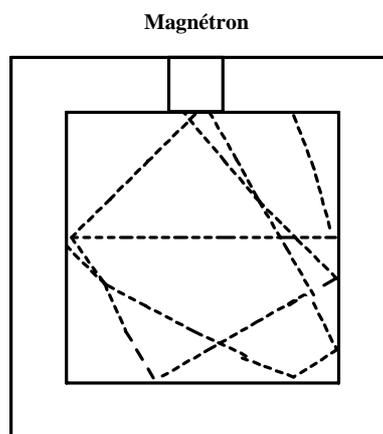
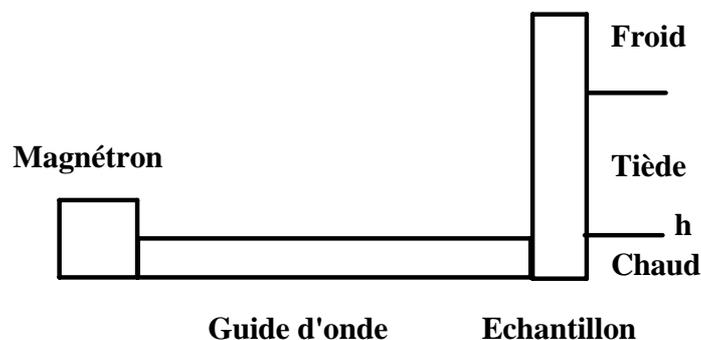


Figure 27 : Four micro-ondes multimode (ou domestique).⁴⁹

- Les réacteurs monomodes sont constitués d'un magnétron qui émet les micro-ondes. Celles-ci sont focalisées dans un guide d'ondes et dirigées sur l'échantillon. Pour que le chauffage soit homogène, l'échantillon ne doit pas dépasser une certaine hauteur (figure 28). Dans ce cas, la puissance des micro-ondes peut être modifiée de 0 et 300 W.



1.3.4 Les effets micro-ondes

Les micro-ondes stabilisent les états de transition polaires grâce aux interactions dipôle-dipôle, et ainsi, favorisent les réactions correspondant à ces états de transition. Une réaction nécessitant une faible énergie d'activation (faible différence de polarité entre l'état initial et l'état de transition) ne révèle qu'un effet micro-ondes minime alors qu'une réaction nécessitant une forte énergie d'activation (forte différence de polarité entre l'état initial et l'état de transition) bénéficie d'un effet micro-ondes important (figure 29). De même, lorsque deux réactions sont en compétition, la sélectivité sera en faveur de celle dont l'état de transition sera le plus polaire.⁵⁰

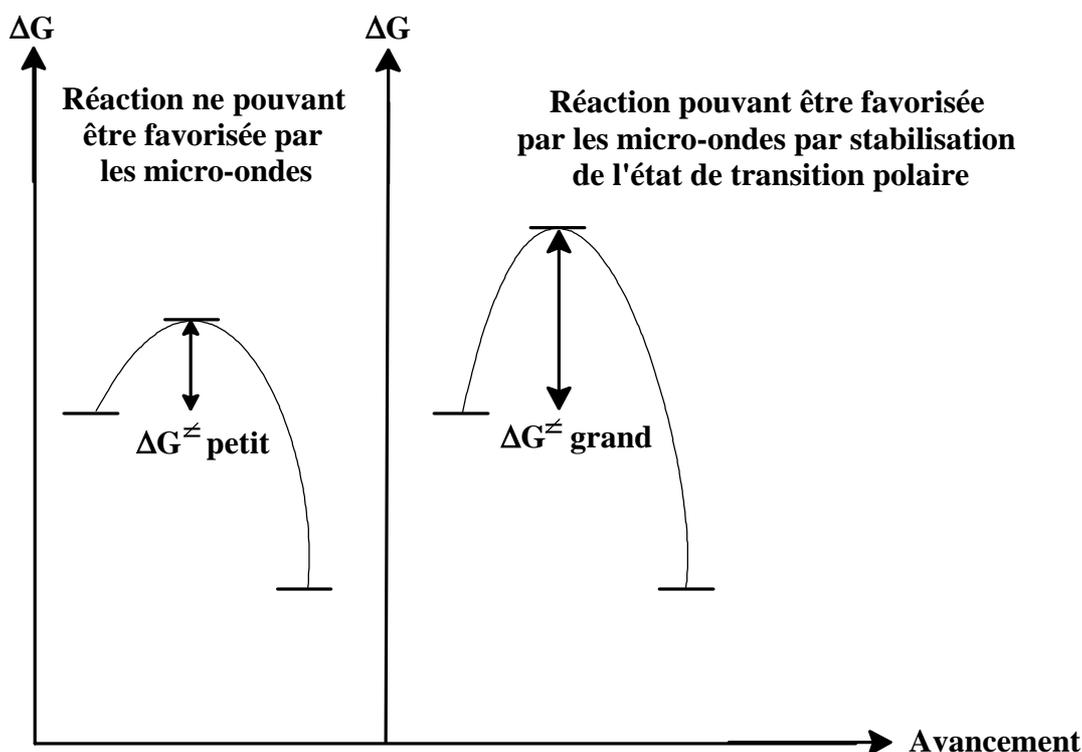


Figure 29 : Réactions bénéficiant ou non d'un effet micro-ondes.

Si les réactions sont menées en présence de solvant, sa polarité joue un rôle important. En effet, lorsqu'un solvant trop polaire est utilisé, il absorbe les micro-ondes et celles-ci ne peuvent plus activer les réactifs ce qui diminue l'effet micro-ondes.

L'utilisation des micro-ondes permet de nombreuses réactions avec⁵¹ ou sans solvants en particulier en sucrochimie (figure 30).⁵² Récemment, l'application à la chimie combinatoire⁵³ et aux bioconversions (figure 31)^{52,54} a été mise au point.

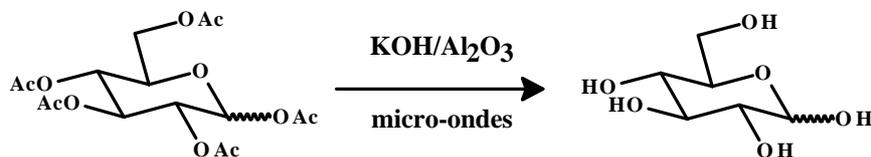


Figure 30 : Exemple de réaction sans solvant au micro-ondes, désacétylation du glucose.⁵²

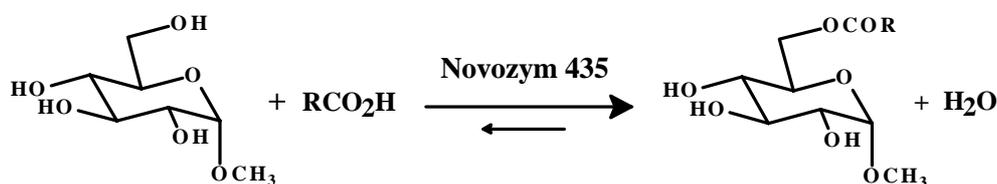


Figure 31 : Exemple de réaction enzymatique aux micro-ondes, estérification sélective du glucose.^{54a}

I. 4 Finalité du travail

L'analyse des travaux précédents montre relativement peu de résultats sur la chimie douce et les micro-ondes. Nous proposons, dans une première partie, de trouver de nouvelles conditions, plus accessibles que celles existantes pour la fixation d'acide gras sur la cellulose par estérification. Nous avons déjà montré au laboratoire, dans de précédents travaux que les produits formés sont des plastiques biodégradables.⁷

II. Résultats et discussion

Comme nous l'avons mentionné à la fin du chapitre précédent, dans cette première partie de notre travail, nous nous sommes attachés à trouver des méthodes douces d'estérification de la cellulose par des acides gras. La finalité d'une telle stratégie est l'élaboration de matériaux si possibles biodégradables.

II.1 Synthèse d'esters de cellulose

Nous avons synthétisé des esters gras de cellulose de DS variés par des méthodes de Chimie propre. En effet, les études précédentes menées au laboratoire utilisaient de la pyridine et du toluène que nous avons éliminé. Les études ont été menées sur de la cellulose microcristalline. L'estérification se fait par le chlorure d'acide laurique en présence de DMAP comme catalyseur (figure 32). Ce dernier est un dérivé de la pyridine qui est moins nocif. De plus, le DMAP est un catalyseur beaucoup plus efficace que la pyridine en raison de l'effet mésomère donneur de l'amine en position 4 (figure 33). D'après la littérature,²⁴ nous pouvons proposer le mécanisme réactionnel décrit sur la figure 34 : activation du chlorure d'acide par le DMAP (formation d'un complexe) suivie d'une attaque des fonctions hydroxyles de la cellulose par ce complexe et régénération du DMAP.

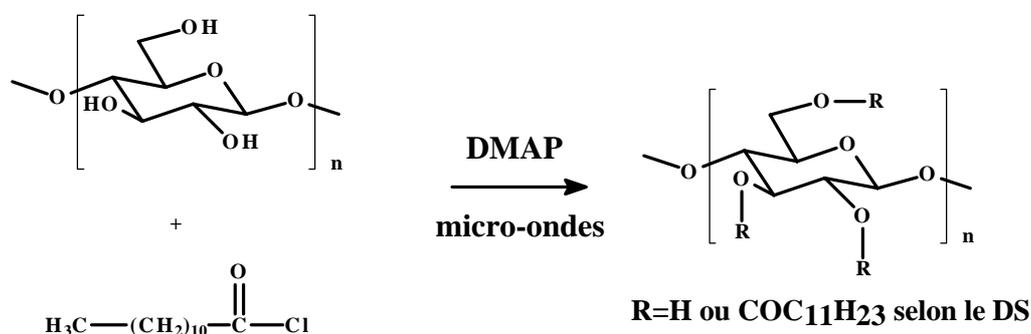


Figure 32 : Réaction d'estérification de la cellulose en présence de DMAP par activation micro-ondes.

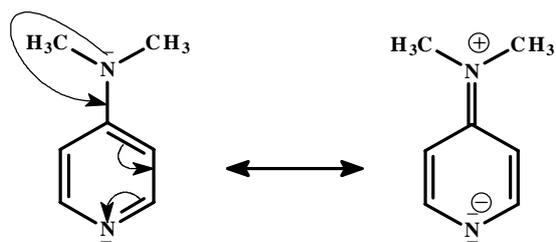


Figure 33 : Délocalisation des charges sur le DMAP.

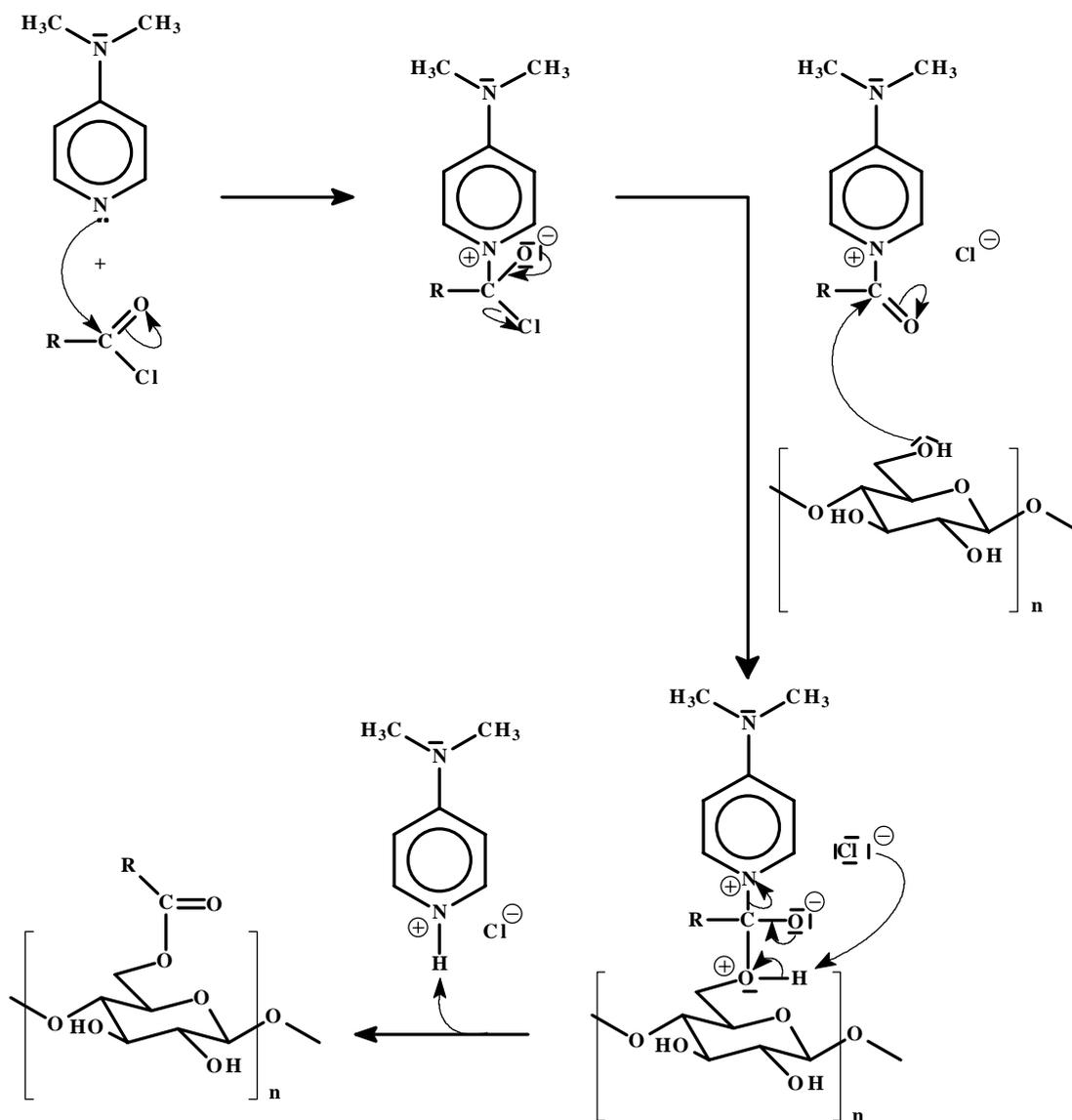


Figure 34 : Proposition d'un mécanisme pour l'acylation de la cellulose par un chlorure d'acide en présence de DMAP.

L'activation par les micro-ondes permet de diminuer fortement les temps de réaction par rapport à une activation par chauffage classique.⁵¹

II.1.1 Estérification en phase hétérogène

Nous avons tout d'abord voulu nous affranchir des solvants nocifs tels que la pyridine et le toluène.⁷ Pour cela, nous avons opéré en milieu sec et en présence d'alumine.⁴³

Du fait de la structure cristalline de la cellulose, nous avons dû procéder à son activation préalable, immersion pendant une minute dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 3% suivie d'une filtration sous vide et séchage à 40°C pendant environ une semaine. Cette activation permet, comme nous l'avons déjà mentionné, la rupture des nombreuses liaisons hydrogène qui rigidifient la structure de la cellulose ce qui entraîne un gonflement des microfibrilles. Cependant, l'acide sulfurique va également rompre une partie des liaisons osidiques, et ainsi, diminuer le DP de la cellulose et ceci, même longtemps après la fin de l'activation à proprement parler. Ainsi, lors de la réaction, le chauffage va endommager les chaînes du polymère.

La cellulose microcristalline activée, le DMAP et l'alumine sont broyés ensemble de manière à créer un mélange intime puis on ajoute le chlorure d'acide laurique. Le mélange est mis dans un cuve à ultrasons pendant une minute puis est activé une minute au four micro-ondes domestique (P = 600 W) en utilisant le plateau tournant. Les deux étapes sont relancées jusqu'à ce que l'échantillon présente une couleur foncée (l'expérience nous a montré que si l'échantillon n'a pas changé de couleur, la réaction n'est pas assez avancée). Les temps de réaction sont très variables (2 à 40 min) du fait de l'hétérogénéité du champ à l'intérieur du four. Une fois la réaction terminée, le produit est purifié par la méthode de dissolution précipitation.

Pour étudier la reproductibilité de la réaction d'estérification de la cellulose en phase hétérogène dans un four micro-onde domestique, nous avons réalisé chaque expérience dix fois. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4, ils montrent que la réaction d'estérification de la cellulose activée dans un four micro-onde domestique sans solvant, n'est pas reproductible.

Tableau 4 : Etude de la reproductibilité de l'estérification de la cellulose en phase hétérogène en four micro-ondes domestique.

Essai ^a	Variation relative de masse ^b (%)	DS ^c	Rendement molaire ^d (%)
1	-100	0	0
2	17	0,6	64
3	15	0,2	93
4	-21	0,9	39
5	47	0,8	74
6	-30	0,8	40
7	-46	1,7	18
8	6	0,7	58
9	-19	0,5	50
10	-100	0	0

a : conditions réactionnelles : 3 mmol de cellulose, 0,5 g d'alumine, 9 éq de chlorure d'acide et 0,6 éq de DMAP ; b : $(\text{masse d'ester formé} - \text{masse de cellulose}) / \text{masse de cellulose} \times 100$;
c : DS = degré de substitution, déterminé par la méthode volumétrique ;
d : quotient de la masse d'ester obtenu sur la masse de produit théorique, calculée en fonction du DS.

Dans la littérature, les rendements d'estérification réalisée en phase hétérogène et en présence de solvant sont de l'ordre de 55%, les DS étant de 2,0.⁷ Dans notre cas, nous observons (tableau 4) que l'élimination du solvant et l'utilisation des ultrasons pour la préparation de l'échantillon avant et en cours d'activation par les micro-ondes permet des rendements de 93% (entrée 3) avec un DS de 0,2. Cette méthode présente l'avantage de conduire à des plastiques de faible DS qui, bien qu'étant moins performants du point de vue mécanique, présentent une biodégradabilité intéressante. Reste à mettre au point cette méthode car, comme le montre le tableau 4, les résultats sont hétérogènes pour des manipulations réalisées dans les mêmes conditions.

Huit expériences ont été menées dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment (tableau 4,a), avec des quantités de DMAP comprises entre 0 et 0,5 éq par unité de glucose. Elles ont montré que pour que la cellulose soit estérifiée, il est nécessaire d'utiliser au moins 0,6 éq de DMAP. Nous avons essayé de remplacer le DMAP par une autre base ; le carbonate de potassium ou la tributylamine. La conversion n'a pas eu lieu ce qui nous a montré que le DMAP joue à la fois le rôle de base et de catalyseur. Nous avons donc essayé d'associer ces bases à une faible quantité de DMAP. Ainsi, l'estérification de 0,5 g de cellulose par 10 éq de chlorure d'acide laurique en présence de 0,5 g d'alumine, de 0,06 éq de DMAP et de 3,3 éq de tributylamine a conduit à un ester de DS 2,8 avec un rendement molaire de 25% et une augmentation de masse de 3%.

Les films obtenus après casting des esters de cellulose synthétisés sans solvant sont colorés et ont l'aspect de films plastiques (figure 35). Cependant, ces films sont très cassants du fait de la rupture des liaisons glycosidiques en milieu acide sulfurique durant l'activation. La coloration est également due à la dégradation de la cellulose.

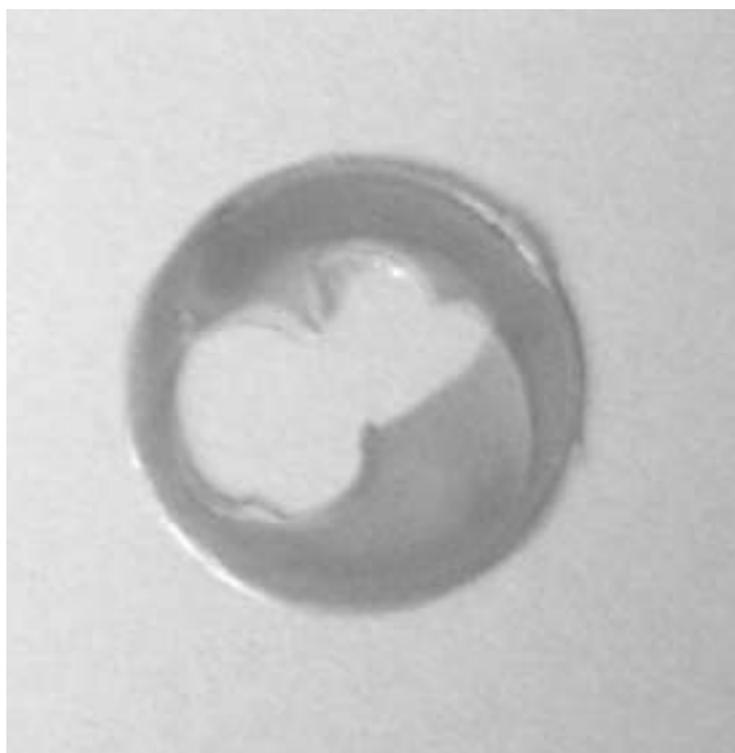


Figure 35 : Film préparé à partir de cellulose activée estérifiée en phase hétérogène.

II.1.2 Estérification en phase homogène

Pour nous affranchir des problèmes rencontrés lors de l'estérification de la cellulose en phase hétérogène (manque de reproductibilité, films cassants et colorés) nous avons choisi de réaliser la réaction en phase homogène, dans le système de solvant LiCl/DMA.

Pour dissoudre la cellulose, nous avons d'abord utilisé la méthode de Regiani et coll.¹⁰ qui consiste en un mélange de cellulose, de chlorure de lithium et de DMA suivi d'un chauffage à reflux pendant 4 h et de 3 jours d'agitation à température ambiante. Avec cette procédure, la cellulose est brûlée et n'est pas dissoute. Nous avons ensuite adapté cette méthode à l'activation par les micro-ondes. La cellulose et le LiCl sont placés au dessiccateur pendant une nuit puis on ajoute le DMA et on active entre 6 et 19 h au four à micro-ondes de laboratoire (température = 120°C). Par cette méthode, la cellulose est bien dissoute. Cependant, par la suite, nous avons préféré utiliser la méthode de Sjöholm et coll.²² : après le lavage de la cellulose dans de l'eau bidistillée, on filtre et on procède à deux échanges de solvant ; l'un avec du méthanol et l'autre avec du DMA. On ajoute ensuite la cellulose à une solution à 8% de LiCl/DMA. La dissolution est faite en une nuit à 50°C.

Les estérifications ont été menées sur 6 mmol de cellulose dissoute dans 50 mL du système de solvant décrit précédemment en présence de 1,2 éq de DMAP et d'une quantité de chlorure d'acide laurique comprise entre 2,8 et 14 éq, la consigne du réacteur micro-ondes étant la suivante : montée à 60°C en 2 min puis palier à 60°C pendant 8 min. Les résultats obtenus par cette méthode (rendements, variations de masse et degré de substitution) sont présentés sur les figures 36 à 38.

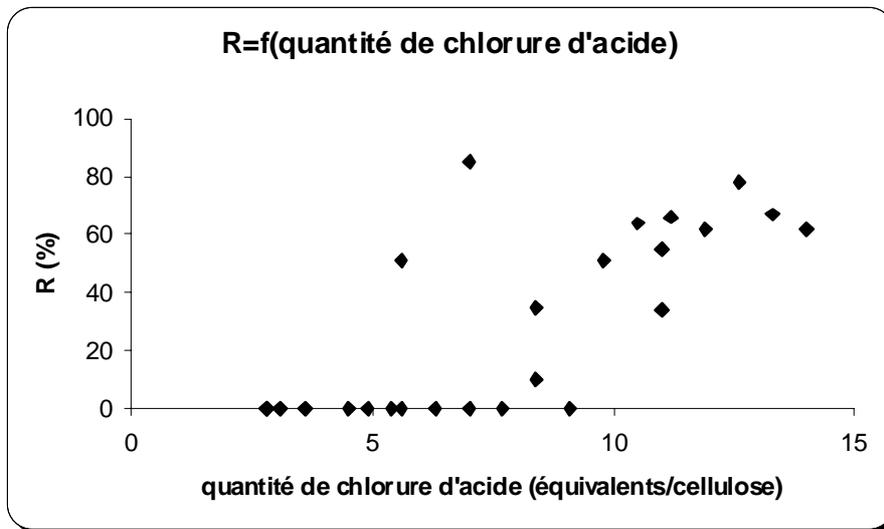


Figure 36 : Variation du rendement (R) en fonction de la quantité initiale de chlorure d'acide (asservissement en température).

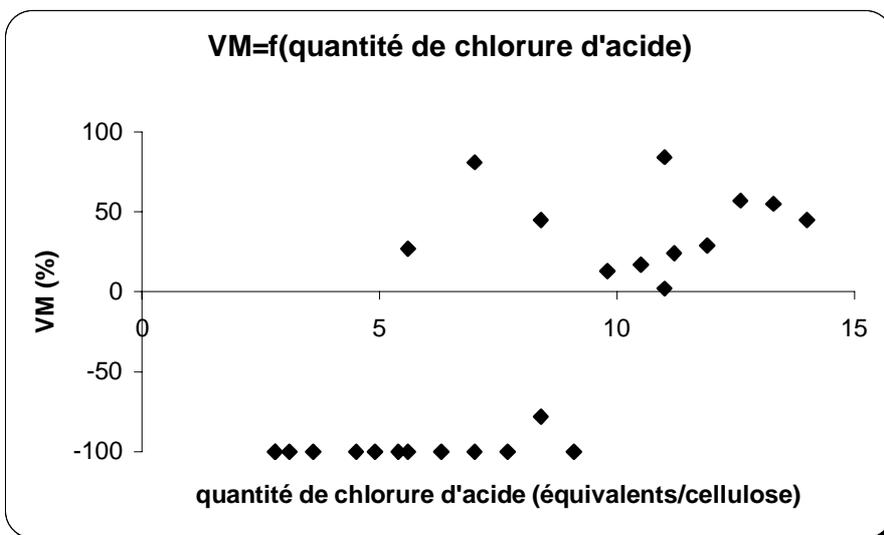


Figure 37 : Variation relative de la masse (VM) en fonction de la quantité initiale de chlorure d'acide (asservissement en température).

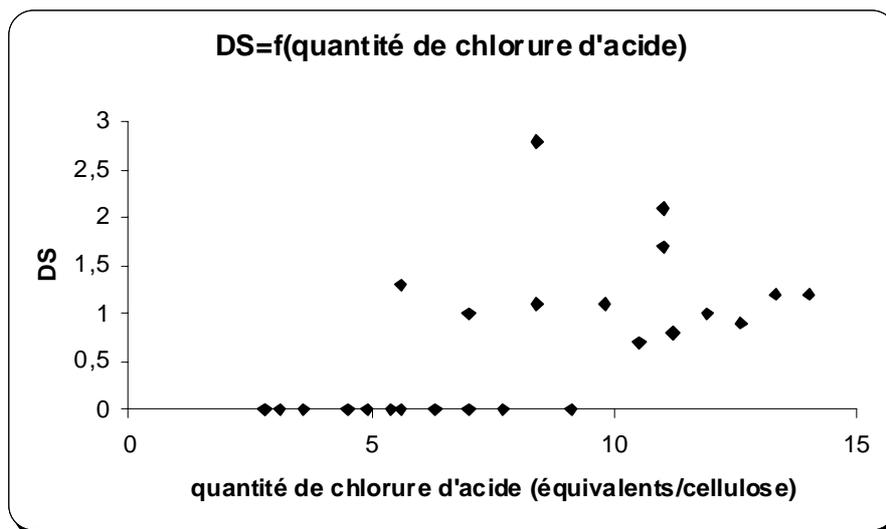


Figure 38 : Variation du degré de substitution (DS) en fonction de la quantité initiale de chlorure d'acide (asservissement en température, les DS sont déterminés par RMN).

L'analyse des graphes montre que la réaction n'est pas reproductible. Nous avons alors poursuivi les manipulations en utilisant l'asservissement en puissance.

Pour optimiser la consigne en puissance de micro-ondes, nous avons fait varier la puissance de 120 à 300 W et le temps de réaction de 1 à 2 min tout autre paramètre restant constant (1 g de cellulose, 13 éq de chlorure d'acide laurique et 1,2 éq de DMAP). Les résultats montrent la plus forte augmentation de masse pour une minute d'irradiation avec une puissance de 300 W (tableau 5). Pour le même temps d'irradiation avec des puissances comprises entre 120 et 240 W, la réaction est moins avancée. Par contre, lorsque le temps d'irradiation excède une minute, le produit se dégrade. En effet, la température d'ébullition du milieu réactionnel est atteinte et celui-ci commence à brunir. De plus, on remarque que les films obtenus après casting sont beaucoup plus cassants que lorsque le milieu réactionnel ne se colore pas.

Tableau 5 : Optimisation de la consigne en puissance du réacteur micro-ondes.

Entrée	Temps	Puissance (W)	VM (%)	Rendement molaire (%)	DS ^a
1	1 min	120	-2	30	2
2	1 min	180	124	54	2,8
3	1 min	240	129	64	2,2
4	1 min	300	149	62	2,7
5	1 min 10'	300	125	56	2,7
6	1 min 20'	300	130	60	2,5
7	1 min 30'	300	132	59	2,6
8	2 min	300	92	51	2,7

a : DS déterminé par RMN

Pour cette étude, nous avons irradié pendant une minute à 300 W, 1 g de cellulose dissoute dans 50 mL de LiCl/DMA à 8% (m/v) en présence de 2 à 14 éq de chlorure d'acide laurique et de 0,5 éq de DMAP par rapport au chlorure d'acide. On remarque sur les figures 39 et 41 que le rendement et la variation de masse augmentent très vite entre 2 et 5 éq de chlorure d'acide laurique par unité glucose puis se stabilisent aux alentours de 80% pour le rendement et de 180% pour la variation de masse. La figure 41, elle, nous montre que le DS augmente plus lentement, jusqu'à environ 2,5 pour 10 éq de chlorure d'acide.

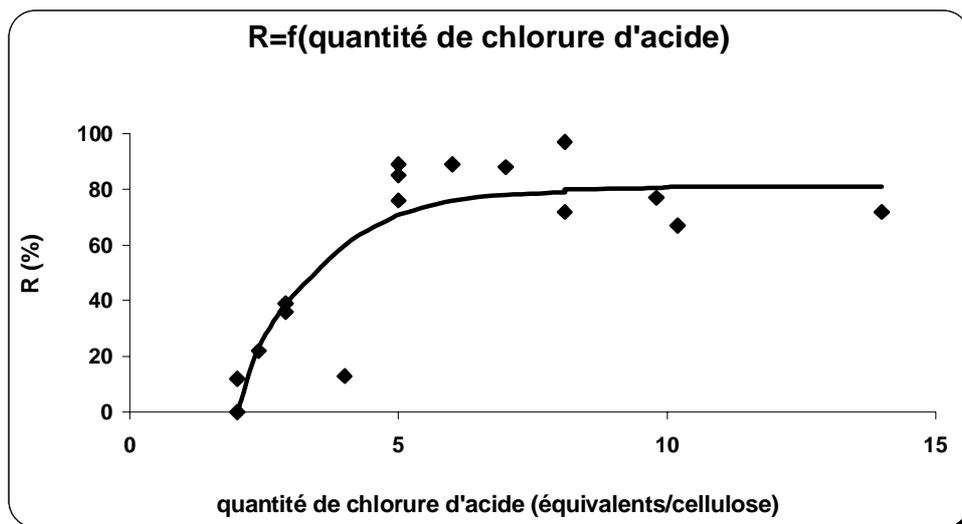


Figure 39 : Variation du rendement en fonction de la quantité initiale de chlorure d'acide lors d'une estérification en phase homogène 1 min à 300 W.

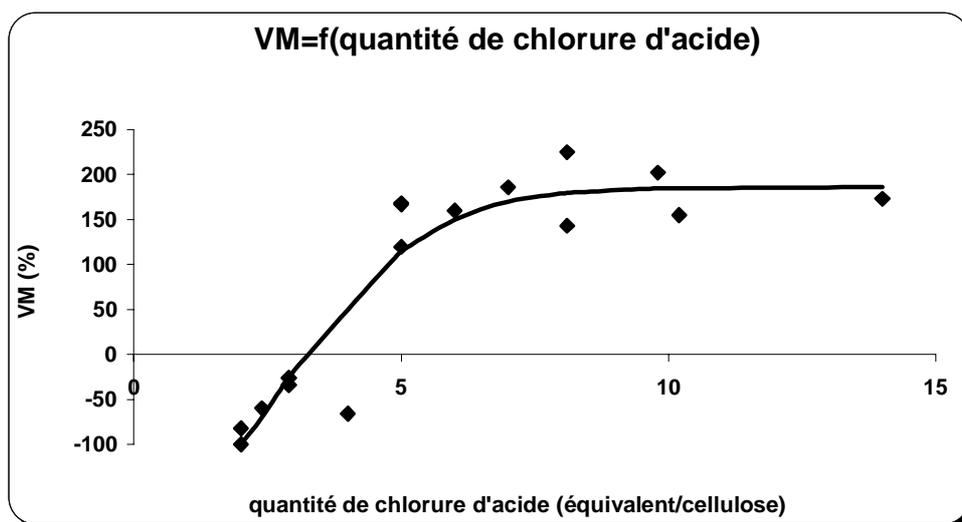


Figure 40 : Variation de la masse en fonction de la quantité initiale de chlorure d'acide lors d'une estérification en phase homogène 1 min à 300 W.

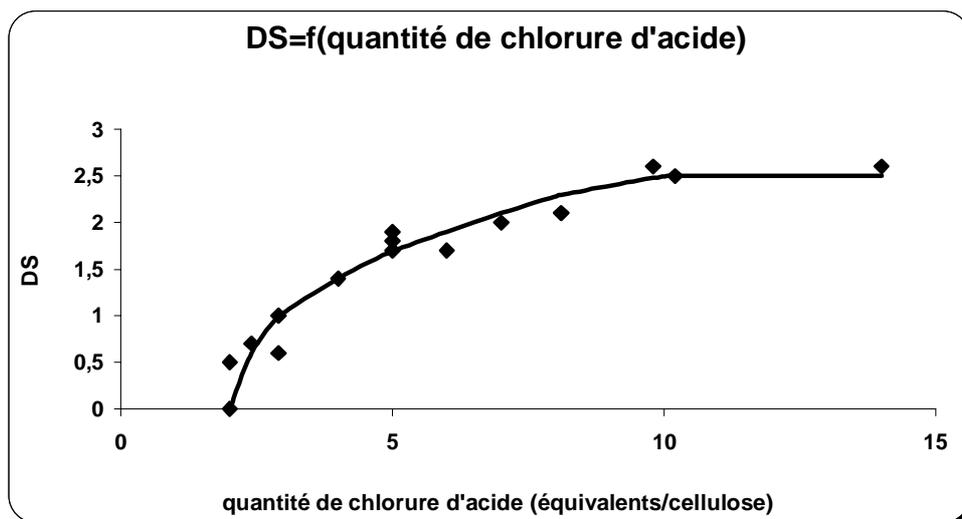


Figure 41 : Variation du degré de substitution en fonction de la quantité initiale de chlorure d'acide lors d'une estérification en phase homogène 1 min à 300 W (les DS sont déterminés par RMN).

Tous les esters étudiés précédemment ont été purifiés par la méthode de dissolution/précipitation qui comprend les étapes suivantes :

- précipitation dans un mélange eau/méthanol
- filtration
- dissolution dans un minimum de chloroforme
- précipitation au méthanol
- filtration
- dissolution dans un minimum de chloroforme
- précipitation au méthanol
- filtration.

Nous avons voulu les comparer à des esters obtenus dans les mêmes conditions réactionnelles (1 g de cellulose, 2 à 10 éq de chlorure d'acide et 0,5 éq de DMAP par rapport au chlorure d'acide) et purifiés par une deuxième méthode, l'extraction de Soxhlet qui comprend les étapes suivantes :

- précipitation dans un mélange eau/méthanol
- filtration
- extraction de Soxhlet par le méthanol pendant 8 h.

Les figures 42, 43 et 44 comparent les résultats obtenus par les 2 méthodes de purification. Il n'y a pas de différence significative entre les deux séries d'esters de cellulose obtenus que ce soit du point de vue du rendement, de la variation de masse ou du DS. Les

esters de faibles DS ne restent donc pas en solution dans le mélange méthanol/chloroforme. La méthode de purification par dissolution/précipitation est donc une méthode intéressante, plus facile à mettre en œuvre et plus rapide que l'extraction de Soxhlet.

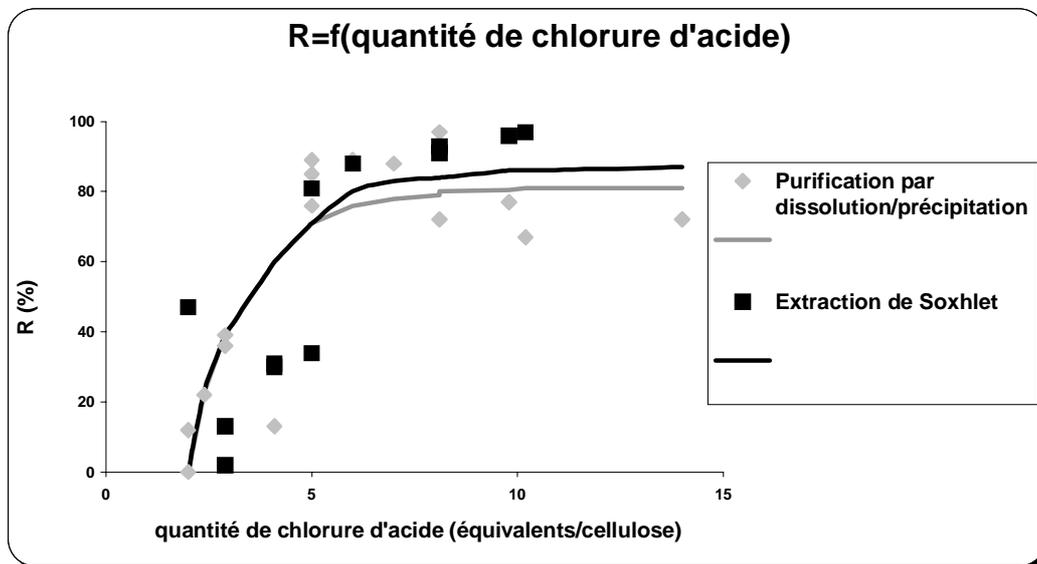


Figure 42 : Comparaison des rendements obtenus par les deux méthodes de purification.

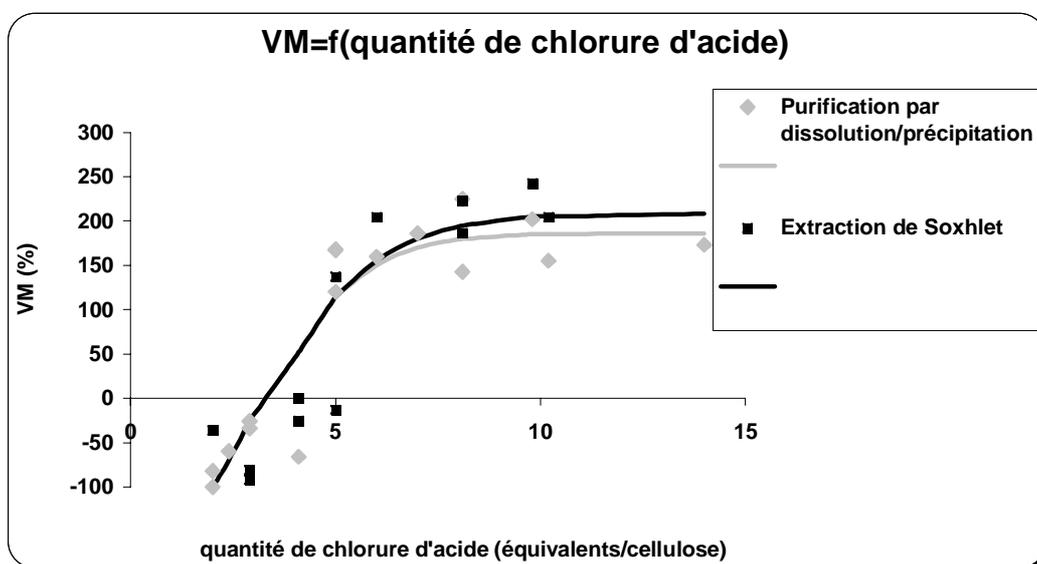


Figure 43 : Comparaison des variations de masse obtenues par les deux méthodes de purification.

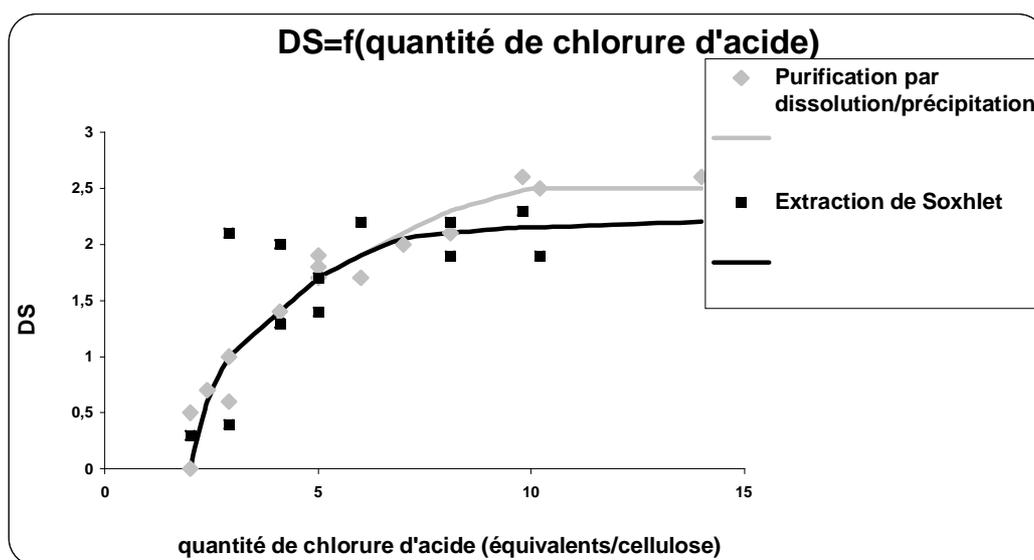


Figure 44 : Comparaison des degrés de substitution obtenus par les deux méthodes de purification (les DS sont déterminés par RMN).

Tableau 6 : Effet de la quantité de DMAP sur l'estérification de la cellulose.

Entrée	Quantité de DMAP (éq)	Quantité de chlorure d'acide (éq)	R (%)	VM (%)	DS ^a
1	0,05	5	51	50	1,8
2	0,1		41	20	1,7
3	0,3		67	109	1,9
4	0,5		82	148	1,8
5	0,05	8,1	63	119	2,2
6	0,3		70	141	2,2
7	0,5		88	194	2,1
8	0,05	10,2	50	69	2,1
9	0,1		62	123	2,3
10	0,3		73	157	2,2
11	0,5		82	180	2,2
26	0,05	14	74	160	2,2
27	0,1		69	164	2,5
28	0,3		80	177	2,2
29	0,5		72	173	2,6

a : DS déterminé par RMN.

La quantité de cellulose étant constante (1 g, 6,2 mmol), nous avons fait varier la quantité de DMAP de 0,05 à 0,5 éq par rapport au chlorure d'acide pour différentes quantités

de chlorure d'acide laurique : 5, 8,1, 10,2 et 14 éq. Le tableau 6 regroupe les résultats obtenus. On remarque que la quantité de DMAP n'influe que très peu sur le DS. Par contre, pour les plus faibles quantités de chlorure d'acide laurique, le DMAP influe sur le rendement molaire et sur la variation de masse.

Les films obtenus après casting sont incolores et résistants (figure 45).

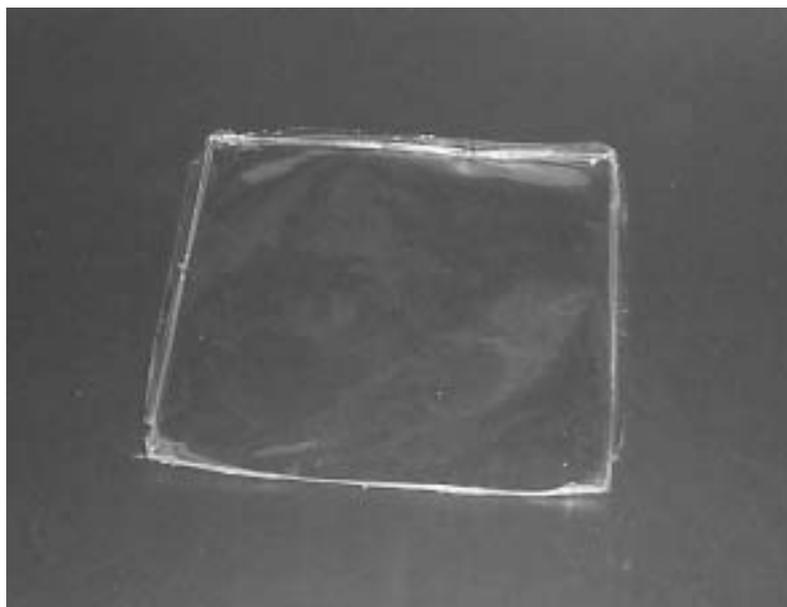


Figure 45 : film obtenu à partir de cellulose dissoute estérifiée en phase homogène.

II.2 Caractérisation des esters de cellulose

Les esters de celluloses peuvent être caractérisés par spectroscopie infrarouge et par RMN. Sur le spectre infrarouge d'un ester gras de cellulose dont le DS est inférieur à 3, on observe une bande OH à 3345 cm^{-1} moins intense que celle de la cellulose microcristalline ceci montre qu'une partie des hydroxyles de la cellulose a été modifiée. On observe également l'apparition d'une bande C=O à 1741 cm^{-1} et l'augmentation de la bande correspondant aux CH₂ à 2893 cm^{-1} caractéristiques des esters gras (figure 46).

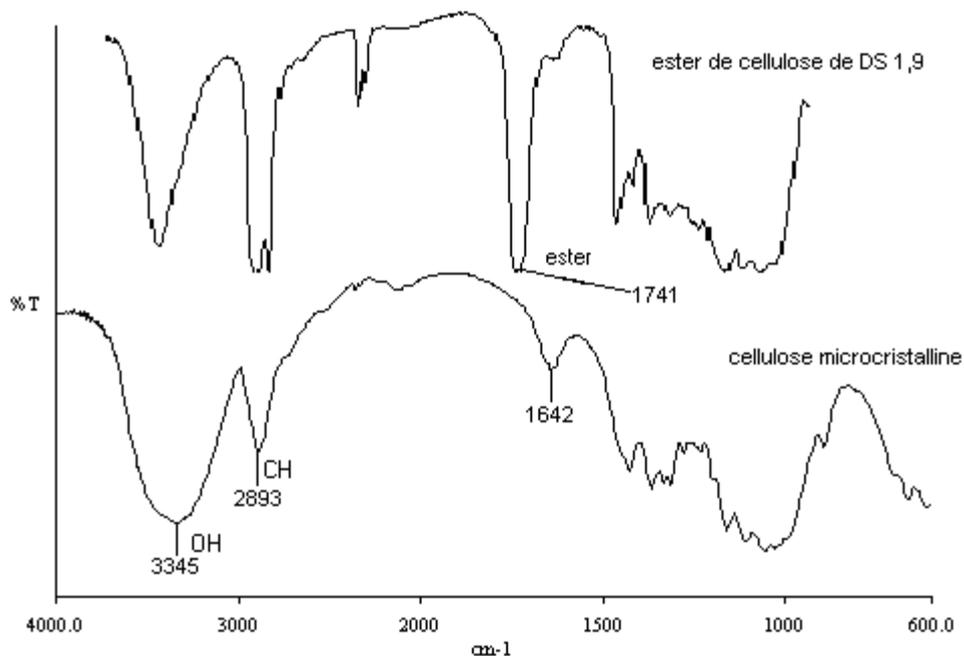


Figure 46 : Comparaison des spectres infrarouge d'un ester de cellulose (DS = 1,9) et de la cellulose microcristalline.

Les spectres RMN montrent deux types de protons : les protons glucidiques qui résonnent entre 2,7 et 5,5 ppm, les protons de la chaîne alkyle qui résonnent entre 1,20 et 2,32 ppm et les protons du méthyle à 0,89 ppm.

II.3 Propriétés des esters de cellulose

II.3.1 Propriétés mécaniques

Nous avons analysé les propriétés mécaniques de plastiques de différents DS (1,7, 1,9 et 2,4). Pour cela, nous avons formé des films par dissolution des esters dans du chloroforme et évaporation à l'air libre dans une cuve de verre carrée de 20 cm de côté. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur comprise entre 150 μm et 200 μm . Chaque plastique est découpé en éprouvettes mesurant 2x8 cm qui sont ensuite étirées avec une vitesse de 500 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La force relevée en fonction de l'étirement est représentée sur la figure 47.

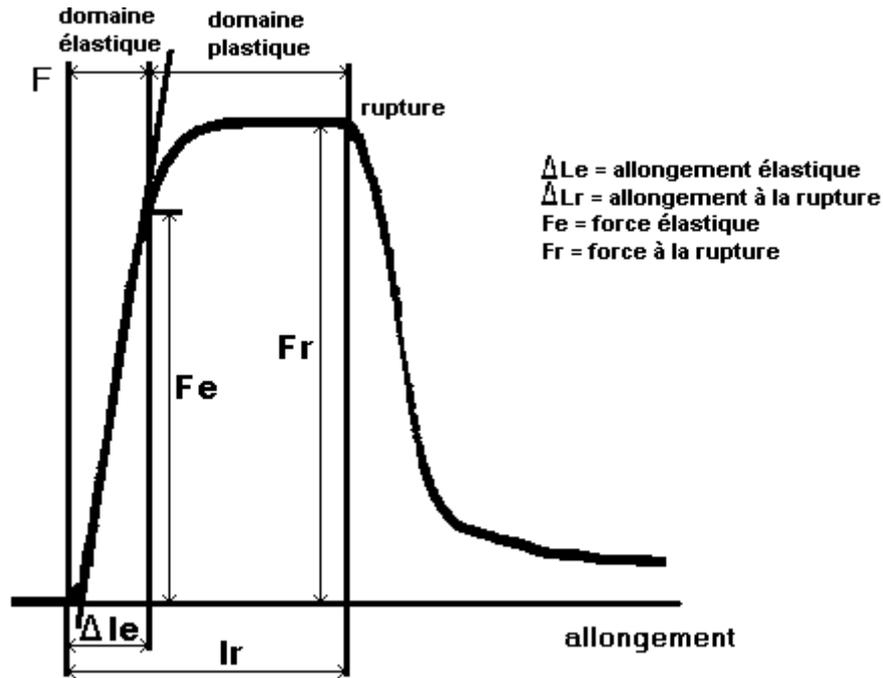


Figure 47 : Variation de la force en fonction de l'étirement d'un ester de cellulose de DS 1,9.

A partir de ces données, nous avons calculé l'élongation ε à la rupture et à la transition entre les domaines élastique et plastique et la contrainte σ à ces deux mêmes points :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \times 100, \text{ avec : } L = \text{longueur entre les mors en mm (de l'ordre de 3 mm),}$$

$\sigma = \frac{F}{S}$, avec : F en DaN, S = surface de la section en mm² (épaisseur x largeur), σ en MPa.

A partir de l'élongation dans le domaine élastique et de la force élastique, on peut calculer le module de Young E qui est en rapport avec l'élasticité du matériau :

$$E = \frac{\sigma_e}{\varepsilon_e}. \text{ Il s'exprime en MPa.}$$

Chacun des résultats suivants est la moyenne de dix expériences. Sur les figures 48 et 49 sont représentés les variations de E, σ_r et ε_r en fonction du DS.

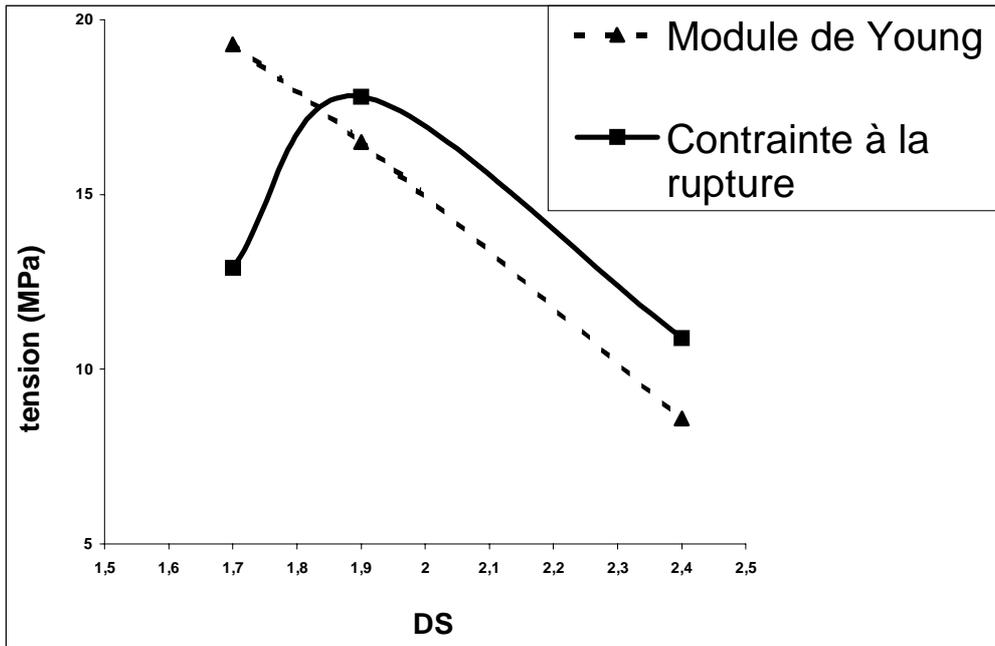


Figure 48 : Variation du module de Young et de la contrainte à la rupture en fonction du DS.

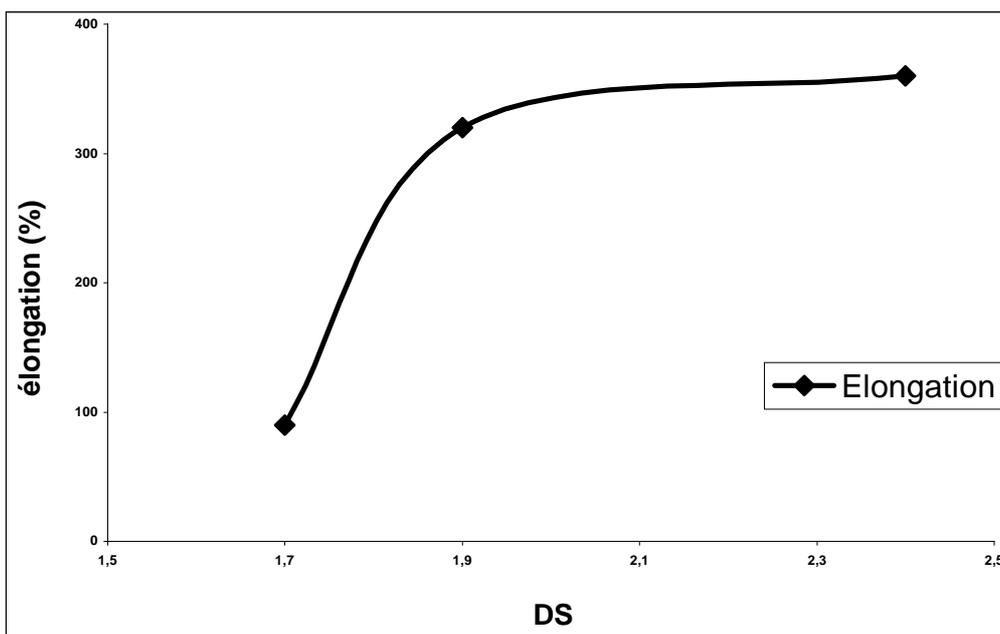


Figure 49 : Variation de l'élongation à la rupture en fonction du DS.

Le module de Young diminue de 19 MPa à 9 MPa quand le DS augmente, ce qui signifie que le plastique est plus déformable si la cellulose est fortement greffée. De même, l'élongation à la rupture (en rapport avec la ductilité) augmente de 90% à 360% avec le DS.

Par contre, on remarque que la contrainte à la rupture ne varie pas régulièrement en fonction du degré de substitution. Le plastique est plus résistant ($\sigma_r = 18 \text{ MPa}$) pour un DS de 1,9.

Si on compare ces produits avec un emballage commercial, on remarque que les modules de Young et les élongations à la rupture sont beaucoup plus grands ($E \approx 300 \text{ MPa}$ et $\varepsilon_r \approx 1100\%$). Les esters de cellulose sont donc plus déformables et moins ductiles. Les contraintes à la rupture sont du même ordre de grandeur pour l'emballage commercial et les esters de cellulose.

II.3.2 Propriétés thermiques

Nous avons analysé les propriétés thermiques de trois esters de cellulose avec des DS de 1,7, 1,9 et 2,4. L'analyse thermogravimétrique (figure 50) a révélé que la température à laquelle le produit commence à se dégrader diminue quand le DS augmente. En effet, celle-ci est de 190°C pour un plastique de DS 2,4 alors qu'elle ne dépasse pas 150°C pour des plastiques de DS 1,7 et 1,9. On remarque également que la température à partir de laquelle le plastique se dégrade totalement est la même pour les trois esters de cellulose (290°C).

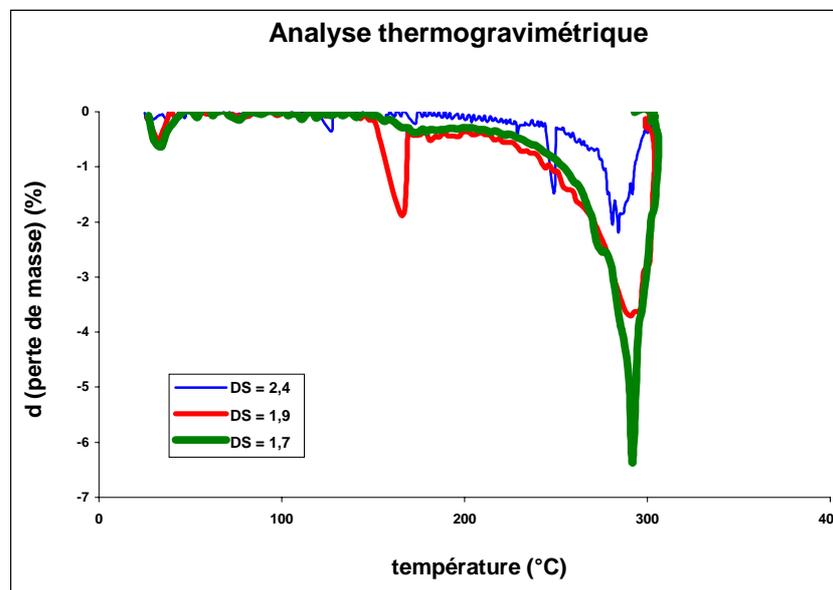


Figure 50 : analyse thermogravimétrique des esters de cellulose.

L'analyse thermique différentielle nous a permis de déterminer les températures de transition vitreuse de ces esters de cellulose qui sont de l'ordre de 200°C . Cette température augmente lorsque le DS diminue (figure 51).

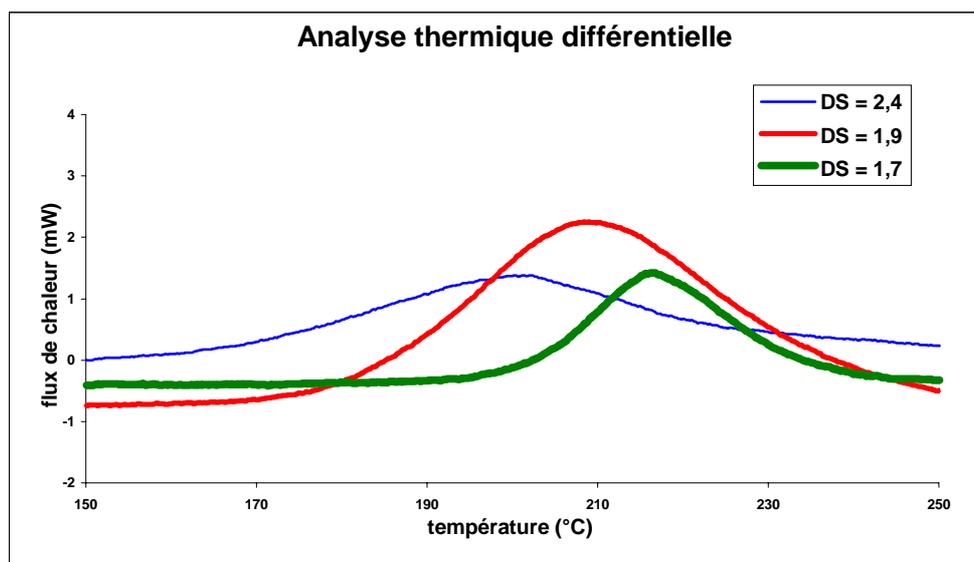


Figure 51 : analyse thermique différentielle des esters de cellulose.

II.3.3 Biodégradabilité des esters de cellulose

Nous avons tout d'abord procédé à une étude de l'action d'un micro-organisme précédemment isolé⁷ (*Chromobacterium violaceum*) sur cinq échantillons avec des DS compris entre 0,7 et 3. L'incubation s'est faite en présence de 10 mL de tampon phosphate pendant six mois, à température ambiante et sous l'action d'un agitateur planétaire (150 tours par minute). Le résidu solide est ensuite lavé, séché et pesé. On observe alors une biodégradation modeste (de l'ordre de 5%) dans le cas des esters de DS supérieur à 1. Par contre, on observe une perte de masse de 15% pour l'ester de DS 0,7. Nous n'avons observé aucune perte de masse pour les mêmes échantillons placés dans l'eau distillée pendant six mois.

Les taux de biodégradation ainsi mis en évidence sont plus grands que ceux décrits par Glasser et coll.³⁷ En effet, ceux-ci ont mis en évidence une perte de masse de 5% pour un ester de DS 0,3 vis-à-vis de systèmes d'enzymes cellulolytiques. Ce faible taux est sûrement dû à l'utilisation d'enzyme purifiées. Dans notre cas, nous avons utilisé des microorganismes possédant de nombreuses enzymes qui peuvent travailler en synergie pour dégrader les films plastiques.

Pour pouvoir obtenir de meilleurs résultats de biodégradation, notamment sur les esters de fort DS, nous avons procédé à un « screening » bactérien. Celui-ci consiste en la

recherche, dans le milieu naturel, de bactéries capables de dégrader ces matériaux. Nous avons mis 20 échantillons de plastiques de DS 2,3 dans 20 milieux différents, susceptibles de contenir des bactéries cellulolytiques (morceaux d'écorces, feuilles mortes, terre, compost...) avec de l'eau, pendant un an, à température extérieure, en agitant régulièrement. Parmi ces vingt échantillons, trois ont montré une modification de leurs propriétés mécaniques (gain de souplesse). Nous avons alors procédé à un isolement des microorganismes de ces trois milieux. Les trois plastiques sont ensuite remis en présence des bactéries dans de l'eau distillée. Les milieux sont agités régulièrement. Au bout de huit mois, on observe qu'il y a des bactéries vivantes dans les trois milieux. De plus, les propriétés mécaniques des matériaux ont été modifiées (tableau 7).

Tableau 7 : Propriétés mécaniques des films après huit mois d'incubation en présence de microorganismes.

Echantillon	1	2	3
Propriétés du matériau	<ul style="list-style-type: none"> • souple • cassant 	<ul style="list-style-type: none"> • souple • non cassant 	<ul style="list-style-type: none"> • gélatineux • très mou • cassant

Les résidus des plastiques sont ensuite lavés, séchés et pesés. Aucune perte de masse n'a été observée. Le résultat peut être interprété par le fait que certaines bactéries ont pu adhérer aux films et ainsi, compenser la perte de masse due à la biodégradation.

Nous avons isolé deux bactéries à partir des trois milieux. L'étude de la synergie entre ces bactéries et le *Chromobacterium violaceum* précédemment isolé est en cours au laboratoire.

III. Conclusion

Nous avons synthétisé des esters de cellulose microcristalline avec une large gamme de degrés de substitution. Pour cela, nous avons mis au point une méthode d'estérification rapide et reproductible en utilisant le système de solvant chlorure de lithium/N,N-diméthylacétamide et l'activation micro-ondes à puissance contrôlée. Nous avons ainsi réduit le temps de réaction, celui-ci passant de plusieurs heures à une minute. Nous avons également caractérisé spectrométriquement les films plastiques obtenus après casting et analysé leurs propriétés mécaniques et thermiques. De plus, nous avons étudié la biodégradabilité des esters de cellulose. Sur ce plan, nous avons obtenu des résultats encourageants, notamment pour les esters de faible degré de substitution. Le plastique ayant les meilleurs propriétés mécaniques, module d'Young de 16 MPa, élongation de 320% et contrainte à la rupture de 18 MPa a été obtenu de la manière suivante : préparation d'une solution à 20 g.L⁻¹ de cellulose microcristalline dans le système LiCl/DMA 8% (m/v), ajout de 5 éq de chlorure d'acide laurique par unité glucose et de 0,3 éq de DMAP par fonction chlorure d'acide, activation par les micro-ondes pendant 1 min à une puissance de 300 W, purification du plastique ainsi obtenu par la méthode de dissolution/précipitation.

Pour poursuivre ce travail, nous projetons d'appliquer cette méthode à la modification de cellulose de coproduits agricoles (sciure, écorces, pailles...) tout en cherchant à optimiser la définition de ce système complexe. Parallèlement, nous allons poursuivre nos études sur la biodégradation des esters de cellulose : étude de la synergie entre les bactéries suivie d'une étude de la biodégradation en fonction du DS.

Deuxième partie :
Synthèse et caractérisation
de molécules amphiphiles
dérivées du galactose

I. Le galactose - Etat de la question

La valorisation du galactose est un point important dans le domaine environnemental. Nous nous proposons d'étudier de nouvelles stratégies pour cette valorisation, notamment, la synthèse de nouvelles molécules tensioactives à haute valeur ajoutée applicables dans l'industrie des détergents, des cosmétiques et pharmaceutique.

I.1 Valorisation du galactose

En 1994, la production mondiale de fromage était de 15 millions de tonnes.⁵⁵ Parallèlement, il a été formé 85 millions de tonnes d'un sous-produit : le petit lait ou lactosérum. Ces quantités importantes ne permettent plus aux industriels d'éliminer directement ce sous-produit soit par déversement dans les cours d'eau (à l'origine d'une pollution grave due à la fermentation des matières organiques) soit par consommation animale (notamment dans des porcheries). C'est pourquoi il est nécessaire de trouver de nouvelles voies de valorisation du lactosérum. Celui-ci est constitué de lactose, disaccharide formé d'une unité galactose et d'une unité glucose, de protéines, de graisses, d'acide lactique et de minéraux tels que le calcium.

Nous allons plus particulièrement nous intéresser au lactose, présent à environ 5% dans le petit lait.

La purification du lactose se fait par extraction des éventuelles matières grasses, protéines et sels minéraux du lactosérum, évaporation, cristallisation, séparation et séchage des cristaux. Ce lactose, suivant sa pureté, peut être utilisé tel quel dans l'industrie alimentaire si sa pureté est supérieure à 99% ou dans l'industrie pharmaceutique si sa pureté est supérieure à 99,8%. Le lactose peut également être hydrolysé en galactose et glucose à l'aide de lactases (figure 52). Cela permet d'obtenir un produit avec un pouvoir sucrant quatre fois plus grand que celui du lactose.

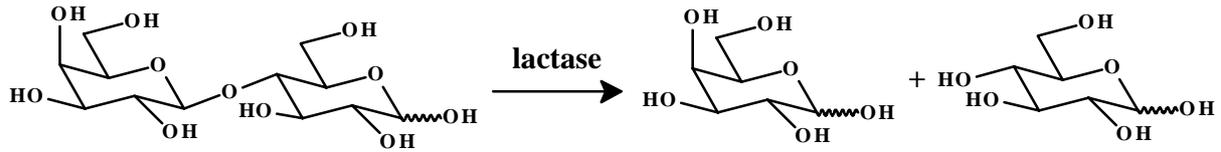


Figure 52 : Hydrolyse enzymatique du lactose.

Par ailleurs, les tensioactifs issus des sucres représentent une part de plus en plus importante dans le domaine des industries cosmétique ou alimentaire du fait de leur origine naturelle. De plus, ces molécules issues de produits naturels tels que les glycosides sont biodégradables.⁵⁶

Nous nous proposons de modifier le galactose dans le but d'obtenir de nouveaux tensioactifs présentant des structures diverses susceptibles de présenter de nouvelles propriétés intéressantes.

I.2 Les tensioactifs

L'industrie des tensioactifs non polluants est un problème d'actualité en raison de leur importance en tant que détergents, cosmétiques et émulsifiants alimentaires.

I.2.1 Définitions

I.2.1.1 Tension de surface et tensioactifs

Dans un liquide, les molécules se déplacent librement tout en maintenant entre elles des forces de cohésion (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals ou interactions dipôle-dipôle selon la polarité du liquide), ces forces intermoléculaires maintiennent des distances bien définies entre les molécules. Une molécule A à l'intérieur d'un liquide se trouve sollicitée par toutes les molécules environnantes, alors qu'une molécule B à la surface du même liquide n'est sollicitée que vers l'intérieur ; cette molécule est donc soumise à une force perpendiculaire à la surface et qui l'attire vers l'intérieur du liquide (figure 53). De ce fait, l'augmentation de la surface, c'est-à-dire du nombre de molécules en surface, est accompagnée d'une dépense de travail car il faut amener des molécules de l'intérieur du liquide vers l'extérieur alors qu'elles ont tendance à faire le chemin inverse. Chaque surface

présente donc une énergie libre correspondant à la somme des forces sollicitant les molécules de la surface vers l'intérieur. Dans un liquide pur, il est possible de remplacer l'énergie libre par unité de surface par un équivalent mathématique agissant parallèlement à la surface. Cet équivalent mathématique est appelé tension superficielle.⁵⁷ La tension superficielle, c'est à dire la force par unité de longueur, tangentielle à la surface mesurée en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ est équivalente en dimension à une énergie par unité de surface mesurée en $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Pour cette raison, il a souvent été assumé que l'énergie libre de l'excès de surface est identique à la tension de surface. $\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_i}$ avec F = énergie de Helmholtz, A = surface du liquide.

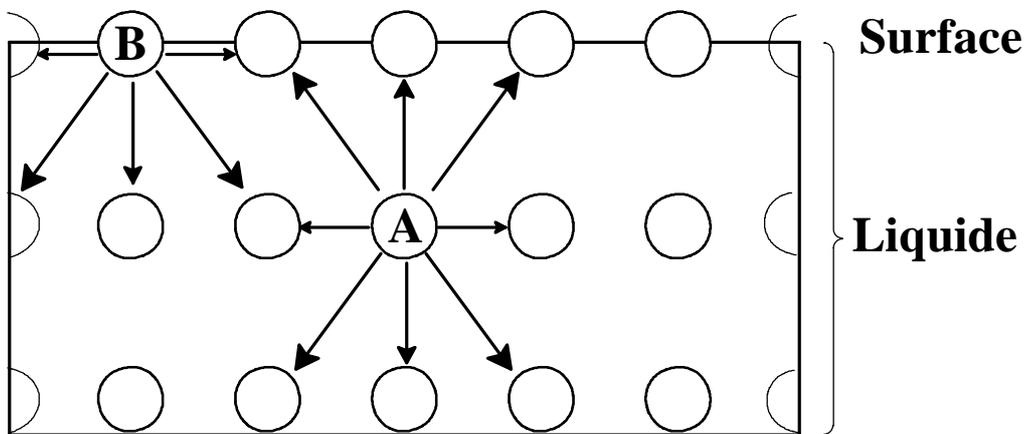


Figure 53 : Représentation des forces agissant sur des molécules ;
A : à l'intérieur d'un liquide ; B : à la surface d'un liquide.

La mesure de la tension de surface peut être effectuée par différentes méthodes parmi lesquelles nous avons choisi la méthode de la plaque de Wilhelmy : une plaque de verre ou de platine dépoli suspendue à une balance électromagnétique est plongée dans le liquide puis remontée jusqu'à ce que le bord inférieur affleure la surface. A ce moment, la force exercée pour équilibrer la balance est : $F = \rho \gamma \cos \theta$ (figure 54).

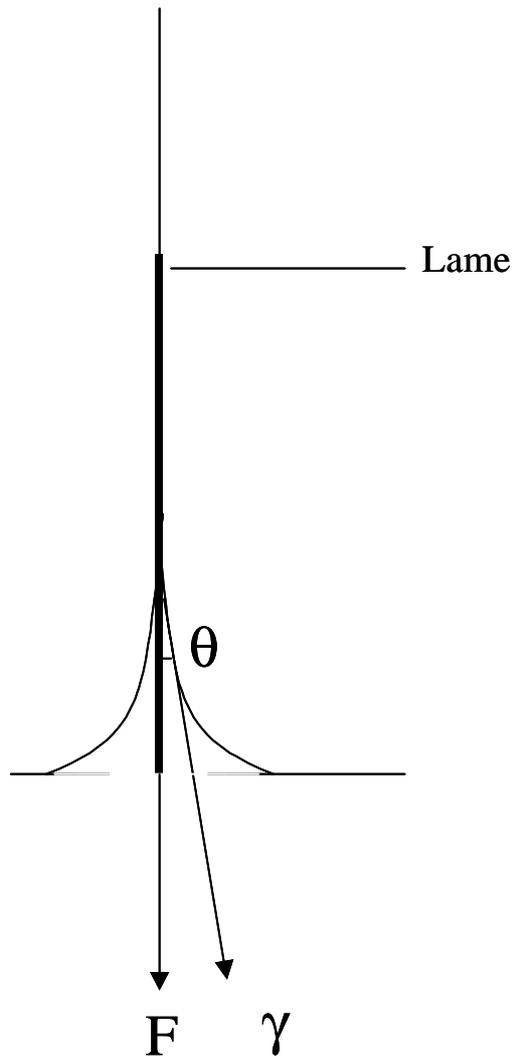


Figure 54 : Force F appliquée sur une lame à la surface d'un liquide de tension γ .

p = périmètre de la lame (cm), γ = tension superficielle ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$), θ = angle entre la lame et la surface du liquide en haut du ménisque.

Cette méthode ne peut s'appliquer en réalité que si θ est nul (mouillage parfait) car on ne peut pas le déterminer. Dans ce cas, on a la relation : $\gamma = \frac{F}{p}$, soit $\gamma = \frac{m \times 0,981}{p}$ où m est la masse indiquée par la balance (mg).

Si on ajoute une substance soluble dans un liquide, on observe une variation positive ou négative de la tension superficielle.

Si la substance dissoute diminue la tension superficielle du solvant, elle est appelée substance tensioactive ou tensioactif. Elle aura tendance à s'accumuler sur la surface de la solution.⁵⁷

I.2.1.2 Etude des tensioactifs solubles dans l'eau

I.2.1.2.1 Isotherme d'adsorption de Gibbs

L'énergie libre F d'une surface peut s'exprimer de la manière suivante :

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT - p dV^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma, \quad (1)$$

où l'exposant σ dénote les quantités de surface,

avec S = entropie, T = température, p = pression, V = volume, γ = tension de surface, A = surface, μ = potentiel chimique, n = nombre de moles.

Si on intègre à température, volume, potentiel chimique et tension superficielle constants, on obtient :

$$F^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma. \quad (2)$$

Dans ces conditions, comme F^σ est une différentielle totale, l'équation (2) peut s'écrire sous la forme différentielle :

$$dF^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i. \quad (3)$$

Ainsi, les deux premiers termes de l'équation (1) disparaissent, et en soustrayant les termes restant à (3), on obtient :

$$A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0. \quad (4)$$

Si on exprime cette équation en fonction des nombres de moles par unité de surface $\Gamma_i = \frac{n_i}{A}$ (concentration d'excès superficiel en mol.m⁻²), on a :

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (5)$$

L'équation (5) est la forme générale de l'isotherme d'adsorption de Gibbs reliant l'abaissement de la tension à l'excès de surface et au potentiel chimique des composés en solution. Dans le cas le plus simple où le système comporte deux constituants et où le composé 2 est adsorbé en surface :

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \quad (6)$$

Si on considère que l'excès superficiel de l'eau (composé 1) est nul ($\Gamma_1 = 0$) (convention de Gibbs), on a :

$$-d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2. \quad (7)$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté dans la phase superficielle et dans la phase aqueuse sont égaux :

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2. \quad (8)$$

a_2 étant l'activité du soluté dans la solution. Le potentiel chimique standard μ_2^0 se réfère à la solution idéale, d'activité unité.

En utilisant la forme différentielle de (8),

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2 \quad (9)$$

On obtient :

$$\boxed{\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2}} \quad (10) \text{ Equation de Gibbs}$$

Relation générale permettant de relier l'excès superficiel à la variation de tension en fonction de l'activité du soluté.

Si une molécule adsorbée en surface occupe une aire A , une mole de substance occupera une surface $N_a A$ ($N_a =$ Nombre d'Avogadro).

$$\text{D'où : } \Gamma_2 = \frac{1}{N_a A}. \quad (11)$$

L'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface d'un liquide pourra donc être déduite de la valeur de la concentration d'excès de surface Γ_2 .

$$A = \frac{1}{N_a \Gamma_2} \quad (12)$$

L'équation de Gibbs (10) peut alors s'exprimer sous les formes alternatives suivantes :

$$\Gamma_2 = \frac{1}{N_a A} = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \quad (10a)$$

$$\frac{1}{A} = - \frac{N_a}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \quad (10b)$$

$$\frac{1}{A} = \frac{a_2}{kT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (10c)$$

$$k \text{ étant la constante de Boltzmann : } k = \frac{R}{N_a} \quad (13)$$

1.2.1.2.2 Enthalpie libre d'adsorption

L'état standard de la solution est la solution idéale de concentration unité. L'état de référence hypothétique pour la surface étudiée est définie ainsi : la surface est recouverte d'une couche monomoléculaire de composé 2 à sa densité maximum, soit $\Gamma = \Gamma_\infty$, mais la pression π est égale à zero ($\pi = \gamma_{\text{eau}} - \gamma_{\text{solution}}$). Dans ces conditions, l'équation (12) s'écrit :

$$\frac{d\pi}{d\mu_2} = \Gamma_\infty = \frac{1}{N_a A_0} \quad (14)$$

A_0 = aire par molécule à saturation.

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = RT \ln a_2 - \int_{(A,\pi)^*}^{(A,\pi)} A d\pi \quad (15)$$

En intégrant, on obtient :

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = RT \ln a_2 - (A)^* \pi + (A) \pi^* \quad (16)$$

Si $(A) = f(\pi)$ est constante, en prenant comme état de référence un état fictif tel que la loi de variation précédente est vérifiée et dans lequel :

$A = \text{constante (film incompressible)} = A_0, \pi = 0,$

la relation (16) étant alors valable dans l'état de référence avec :

$A^* = A_0, \pi = 0,$ on a :

$$\boxed{\Delta G_{ads}^0 = RT \ln a_2 - A_0 \pi} \quad (17)$$

I.2.1.2.3 Micellisation

Les micelles sont les plus petits assemblages de tensioactifs existant dans un liquide. Elles mesurent entre 0,001 et 1 μ et peuvent être de forme sphériques ou ovoïdes. Dans l'eau, les micelles sont dites « directes » lorsque l'assemblage de tensioactifs se constitue avec les têtes polaires du tensioactif orientées vers l'extérieur et au contact de l'eau et ses chaînes hydrocarbonées rassemblées au cœur de la micelle hydrophobe. A l'inverse, dans un corps gras, des assemblages de micelles dites « inverses » se constituent, tête polaire hydrophile dirigées cette fois vers le cœur hydrophile de la micelle et les chaînes hydrocarbonées du tensioactif baignant dans le corps gras.

I.2.1.2.3.1 Equilibre de dissolution-micellisation

Lorsqu'on analyse la solubilité d'un tensioactif, on remarque qu'au dessus d'une certaine température, caractéristique du tensioactif considéré, la solubilité s'accroît fortement. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Krafft et coll.⁵⁸ Cette augmentation est due à la formation de petits agrégats de trente à cent monomères appelés micelles.

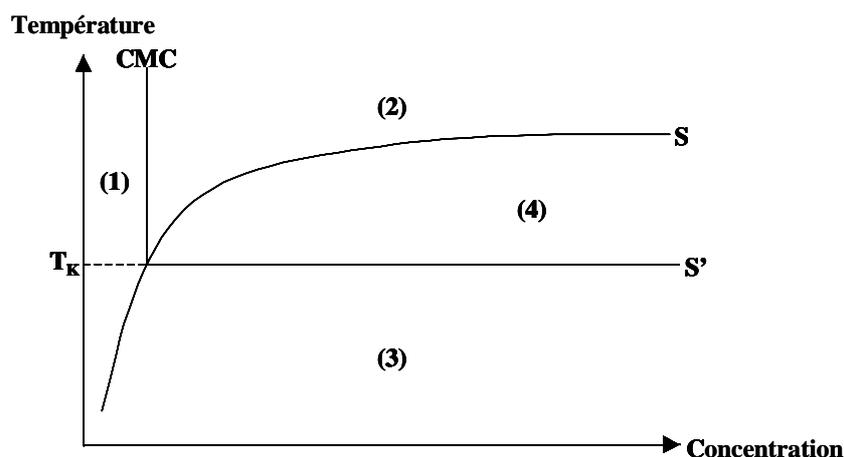


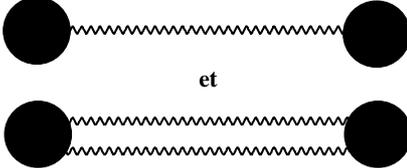
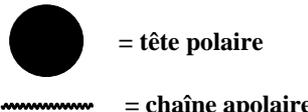
Figure 55 : Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau ; (1) : solution aqueuse du monomère ; (2) : solution micellaire ; (3) : phase solide + solution de monomère ; (4) : phase solide + solution micellaire ; CMC : concentration micellaire critique ; T_K : température de Krafft.

La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée température de Krafft ou point de Krafft (T_K). Le phénomène de micellisation est visible sur le diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau (figure 55).

I.2.1.2.3.2 Formes de micelles

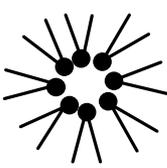
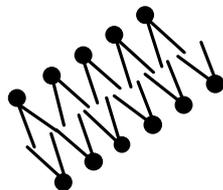
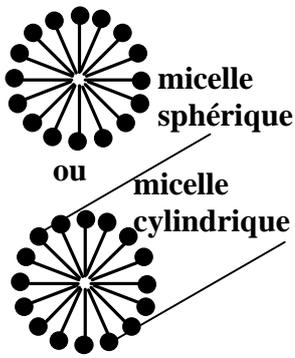
Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est à dire qu'elles possèdent une partie polaire et une partie apolaire. Ils peuvent avoir de nombreuses structures, la plus courante étant constituée d'une tête polaire hydrophile reliée à une chaîne apolaire hydrophobe. Dans ce cas, il s'agit d'un tensioactif monocaténaire. Les différents types de tensioactifs sont recensés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Différents types de tensioactifs.

Structure du tensioactif	Type de tensioactif
	monocaténaire
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Géminé
	Bolaformes
	

Suivant la taille relative de la partie polaire par rapport à la partie apolaire, on peut déduire la géométrie des micelles formées. Le tableau 9 recense les micelles que l'on peut obtenir avec des tensioactifs mono- et bicaténaires.⁵⁹

Tableau 9 : Contrôle moléculaire de l'architecture des systèmes moléculaires organisés.

Chaîne	Tête	Micelle
Double	Petite	 micelle inverse
	Grande	 bicouche plane ou vésicule
Simple		 micelle sphérique ou micelle cylindrique

Les tensioactifs bolaformes permettent la formation de membranes monocouches ultrafines.⁶⁰ De plus, selon leur structure, ils peuvent jouer le rôle, soit de stabilisateur de membrane, soit de destructeur de membrane⁶¹. Les tensioactifs géminés, quand à eux servent à la formation de vésicules qui peuvent être utilisés pour l'encapsulation de molécules biologiquement actives.⁶²

I.2.1.2.3.3 Enthalpie libre de micellisation

La micellisation se fait selon l'équilibre suivant :



A = tensioactif libre

A_n = micelle contenant n tensioactifs

K_{mic} = constante d'équilibre de la micellisation ($K_{mic} = \frac{a_{A_n}^{1/n}}{a_A}$),

a_{A_n} = activité des micelles contenant n tensioactifs

a_A = activité des tensioactifs libres (18)

d'où

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln K_{mic} = -RT \ln(a_{A_n}^{1/n}) + RT \ln a = -\frac{RT}{n} \ln a_{A_n} + RT \ln a . \quad (19)$$

L'état standard de la solution est la solution idéale de concentration unité. En réalité, lorsque n est grand, le premier terme devient négligeable et on a une bonne approximation avec la relation suivante :

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln a_A^0 . \quad (20)$$

ou

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln CMC , \quad (21)$$

(si on est en solution diluée, on peut négliger le coefficient d'activité).

I.2.1.3 Etude des tensioactifs insolubles dans l'eau

Il est également possible d'étudier l'adsorption à la surface de l'eau de monocouches moléculaires de tensioactifs insolubles. Pour cela, on utilise un réservoir rectangulaire rempli d'eau pure et muni de deux barrières flottantes, l'une fixe et l'autre mobile (figure 56).

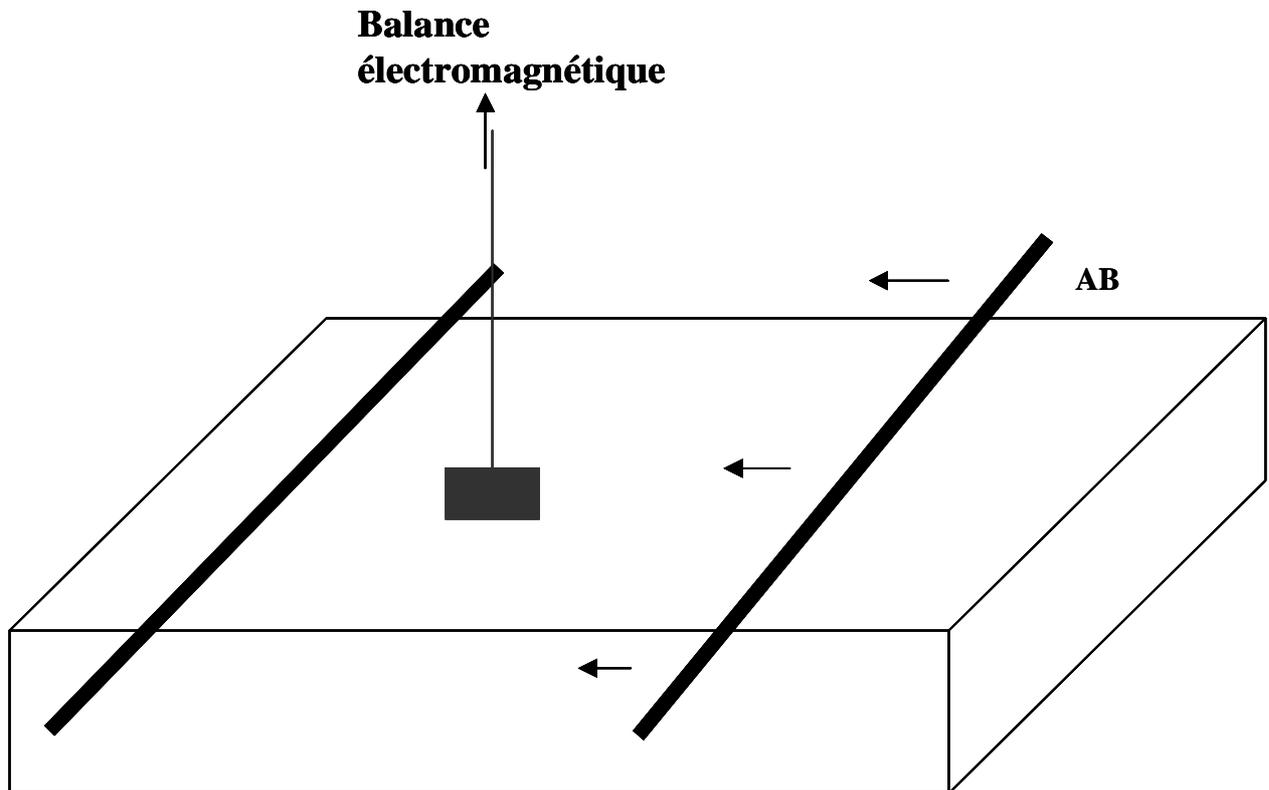


Figure 56 : Schéma du dispositif mis en œuvre pour la détermination des isothermes de compression.

Le produit étudié est tout d'abord dissous dans un solvant organique de densité inférieure à celle de l'eau puis quelques microlitres de cette solution sont déposés à la surface de l'eau. On mesure la tension superficielle γ de l'eau en fonction de la surface S . Cette tension est en relation avec la pression π du film exercée sur la barrière mobile : $\pi = \gamma_0 - \gamma$, où γ_0 est la tension superficielle de l'eau pure.

La courbe obtenue en portant la pression exercée sur AB en fonction de la surface est schématisée sur la figure 57.

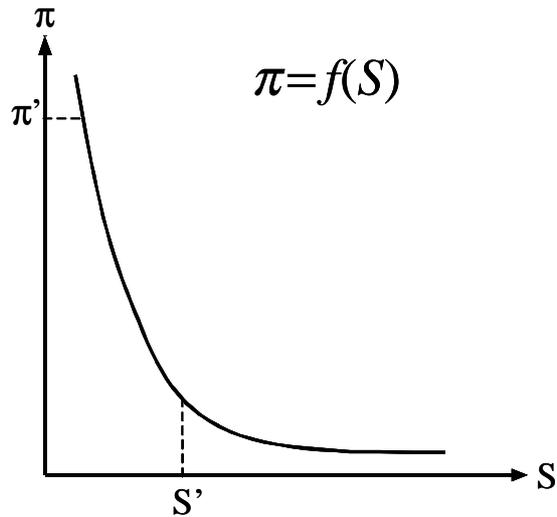


Figure 57 : Variation de la pression en fonction de la surface.

Pour de grandes valeurs de S , π est faible. A partir d'une valeur limite S' , la pression croît rapidement puis, pour une valeur π' , la couche est rompue : on parle alors de « collapse » (ou écoulement). On peut admettre que les couches sont constituées de molécules amphiphiles dont le groupe polaire plonge dans l'eau et dont la chaîne hydrocarbonée s'oriente vers l'extérieur. Les couches monomoléculaires se présentent sous différentes phases ayant une analogie frappante avec les phases volumiques normalement observées, on peut dire qu'une couche monomoléculaire est gazeuse (G), liquide (L) ou solide (S). Les courbes isothermes de compression de ces phases sont représentées sur la figure 58.

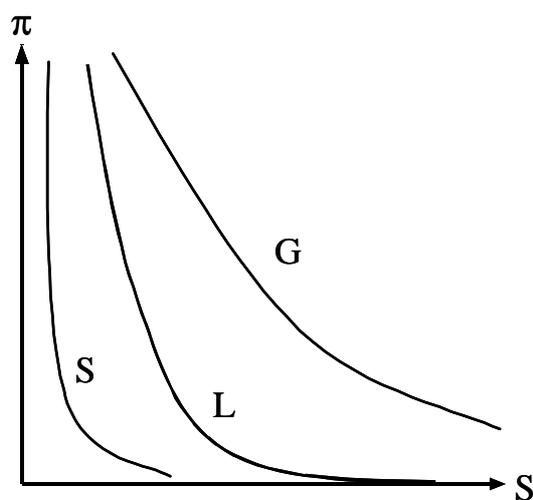


Figure 58 : Isotherme de compression des monocouches gazeuse (G), liquide (L) et solide (S).

Les films gazeux obéissent à une loi analogue à celle des gaz parfaits. Pour les grandes surfaces, la pression tend vers zéro mais ne l'atteint jamais.

Les films liquides sont constitués de molécules désordonnées à la surface de l'eau. Lors de la compression, les molécules se rapprochent. La surface S' (figure 57) est la surface à laquelle les molécules commencent à se toucher. Après ce point, la pression augmente très vite. Cette partie de la courbe correspond à la compression des molécules jusqu'à ce que la monocouche soit à l'état condensé.

Les films solides sont en fait des amas cristallins monocouches. Dans ce cas, la pression n'augmente que lorsque les amas se touchent⁵⁷.

I.2.2 Les tensioactifs glucidiques

Les tensioactifs glycosidiques (chaîne lipophile fixée sur une ou plusieurs unités glucidiques) représentent un développement important dans la dernière période en raison de leur caractère non ionique qui implique des applications dans des domaines aussi différents que la cosmétique ou la pharmacie.

I.2.2.1 Les tensioactifs monocaténares

Les tensioactifs monocaténares dérivés de sucres les plus courants sont les alkylglycosides. Ceux-ci sont le plus souvent dérivés du glucose sous les formes α et β pyranose.⁶³ On peut cependant les synthétiser à partir du β D-galactopyranose,⁵⁶ du α D-mannopyranose, du maltose sous les formes α et β ^{63a,63b,64} ou de la 2-glucosamine β .⁶⁵ La longueur des chaînes linéaires est comprise entre 8 et 18 carbones.

Il existe cependant beaucoup d'autres modes de liaisons d'une chaîne hydrophobe à un sucre. Si on veut lier par le carbone anomérique, on peut utiliser un groupement amide^{66,67} ou un groupement amine.^{63a,68}

Les chaînes peuvent aussi être liées à d'autres positions du sucre ; le plus souvent, il s'agit de la position 6. Elle peut être le siège d'un pont éther,^{63b,69} carbamate^{63a} ou plus fréquemment ester.^{70,71} Parfois, l'hydroxyle en position 3 peut être alkylé^{63b,63c,72} ou transformé en thioéther.⁷³

I.2.2.2 Les tensioactifs bolaformes

I.2.2.2.1 Les bolaformes à simple chaîne

Les bolaformes à simple chaîne peuvent être symétriques ou non. Parmi les bolaformes symétriques, la série représentée sur la figure 59 a été très étudiée par Shimizu et coll.⁷⁴ Rico Lattes et coll.^{75,76} ont également synthétisé une série de molécules dérivées du glucose et du lactose avec des chaînes de longueur variant entre 6 et 12 carbones.

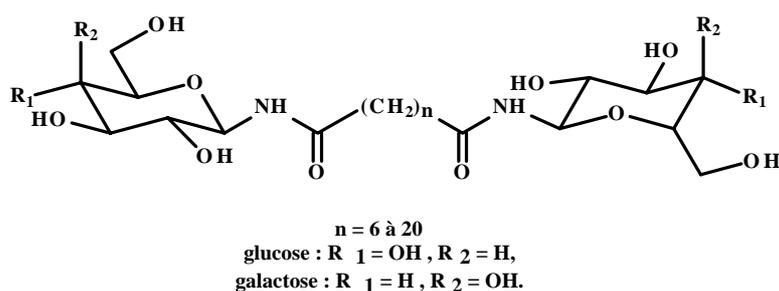


Figure 59 : Série de bolaformes synthétisés et étudiés par Shimizu et coll.

Parmi les bolaformes disymétriques trouvés dans la littérature, on peut citer les molécules synthétisées par Gouéth et coll.⁷⁷ et par Prata et coll.⁷⁸ représentées sur la figure 60.

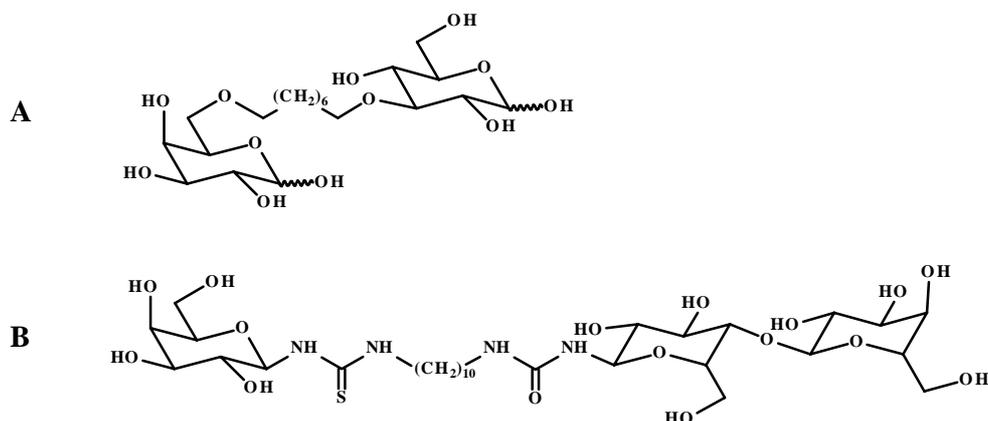


Figure 60 : Exemples d'amphiphiles bolaformes asymétriques ;
A : synthétisé par Gouéth et coll. ; B : synthétisé par Prata et coll.

I.2.2.2.2 Les bolaformes à double-chaîne

Parmi les rares bolaformes à double-chaîne rencontrés dans la littérature, il n'y a pas de bolaformes symétriques. Les deux molécules que nous présentons dans la figure 61 sont des analogues ; en effet, seules les chaînes sont différentes, les têtes polaires restant identiques.^{60,79}

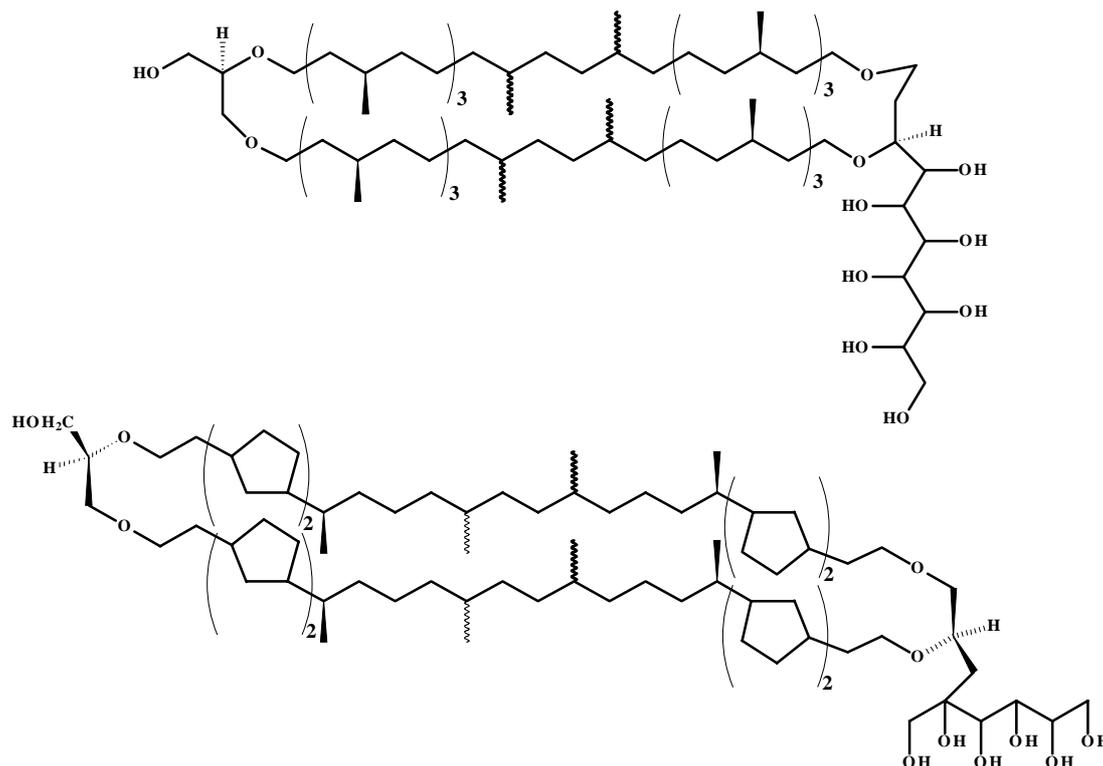


Figure 61 : Exemples d'amphiphiles bolaformes à double-chaîne.

I.2.2.3 Les tensioactifs géminés

Quelques exemples de tensioactifs géminés glycosidiques sont représentés sur la figure 62. Parmi les molécules contenant des sucres cycliques, les molécules de la série A ont été synthétisées par Castro et coll.⁸⁰ et celles de la série B par Bertho et coll.⁶¹ Parmi les géminés contenant des sucres linéaires la série C a été synthétisée par Fielden et coll.⁸¹ et la série D a été synthétisée par Wathier et coll.⁸²

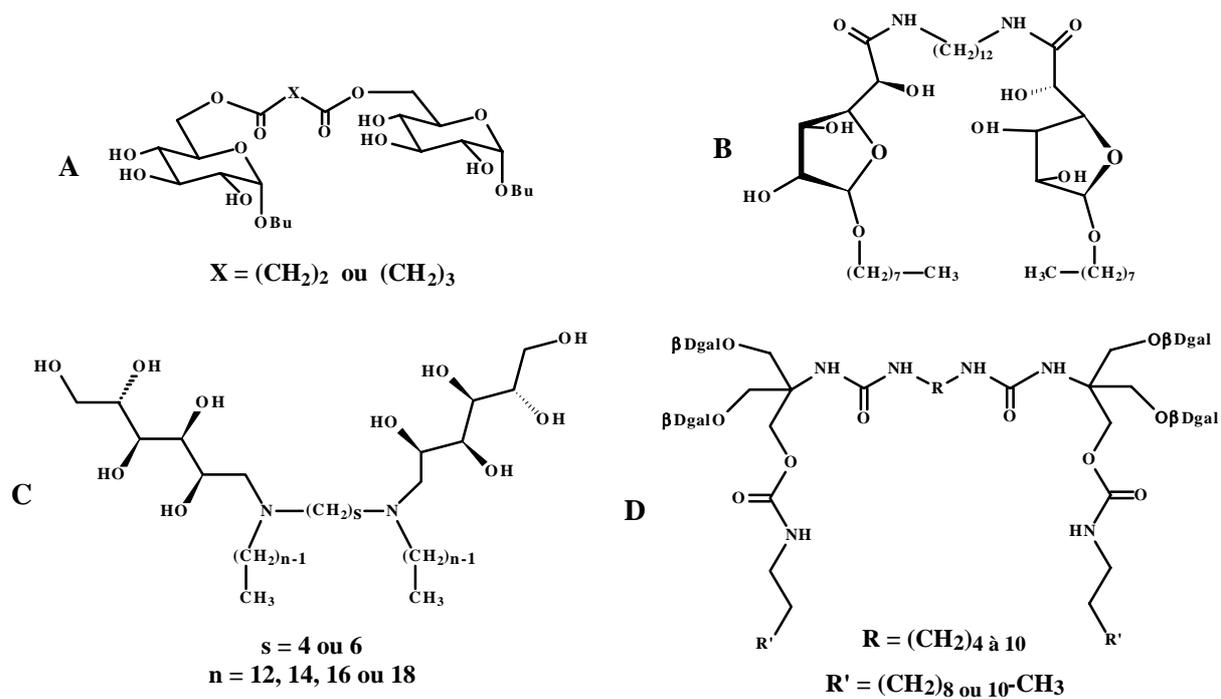


Figure 62 : Tensioactifs géminés glucidiques.

I.3 Finalité du travail

Nous proposons d'élaborer à partir du galactose de nouvelles molécules tensioactives de structures monocaténares, bolaformes et géminées. Ces dernières sont obtenues par dimérisation en utilisant la métathèse des oléfines. Les propriétés tensioactives de toutes ces molécules ont en outre été étudiées.

II. Stratégie de synthèse

II.1 Schéma de synthèse

Les tensioactifs synthétisés sont représentés sur la figure 63, pour chacun des composés, nous avons préparé l'anomère α et l'anomère β .

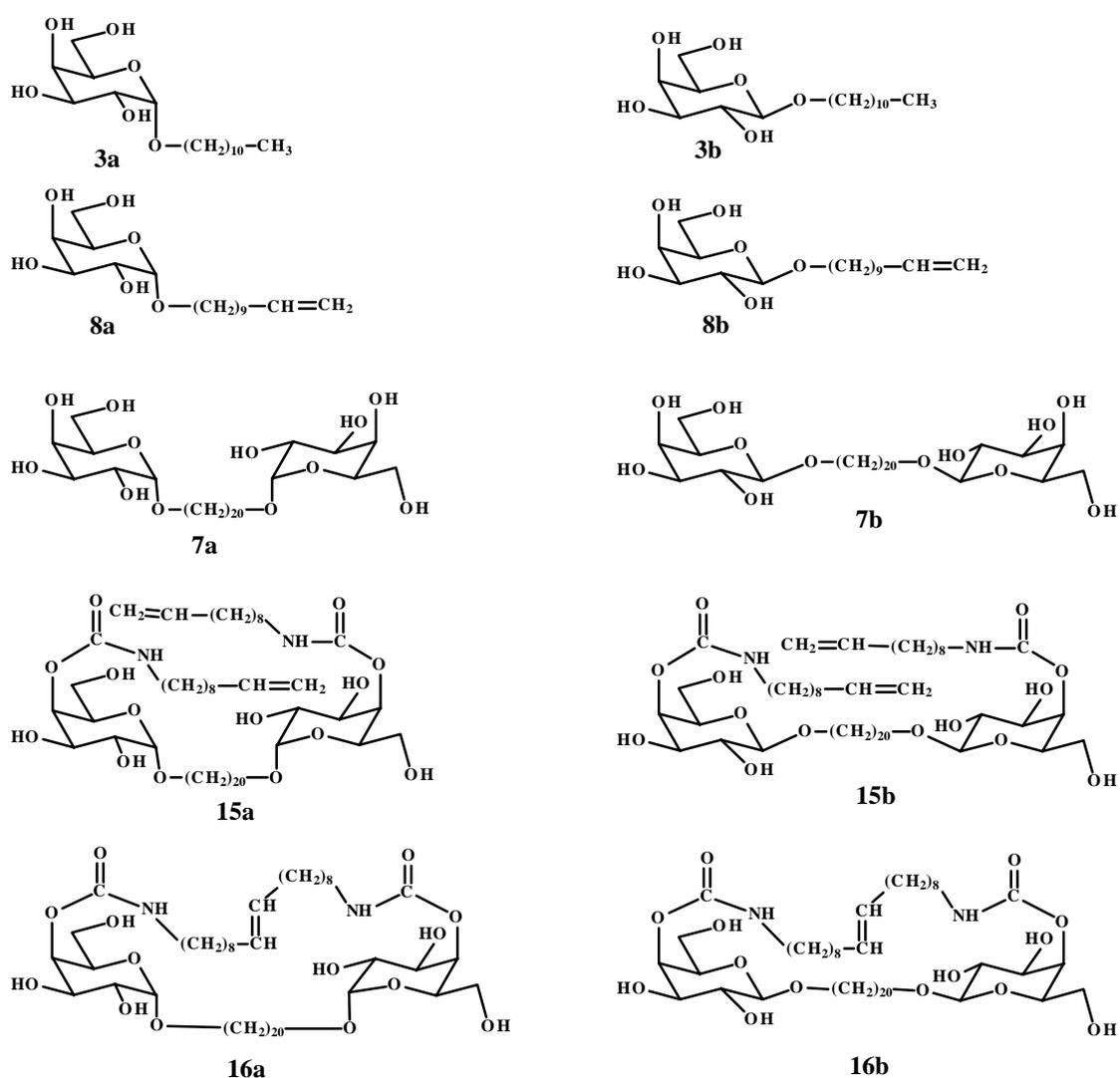


Figure 63 : Tensioactifs dérivés du galactose ;
Dans la numérotation, l'indice **a** réfère à l'anomère α et l'indice **b** réfère à l'anomère β .

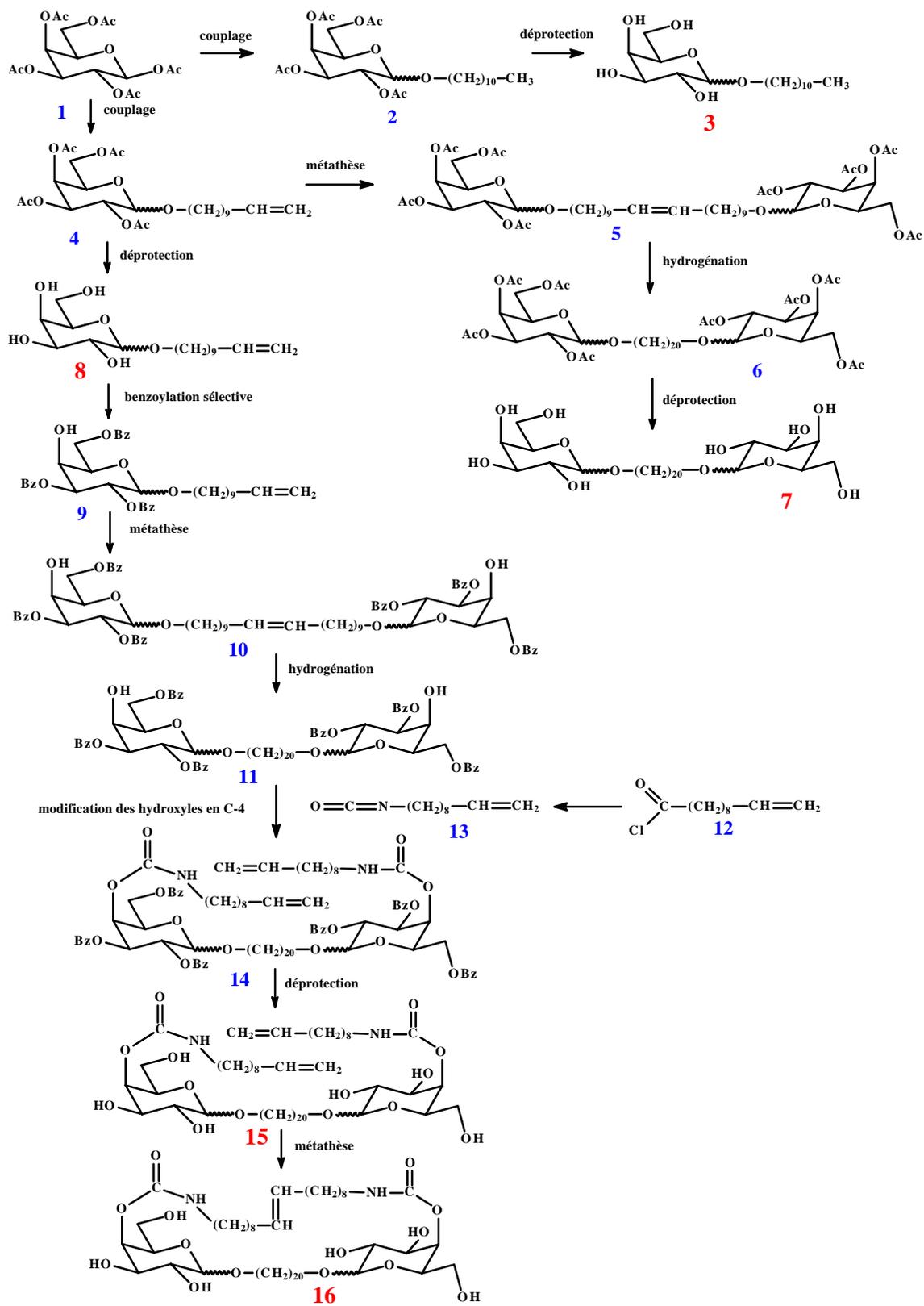


Figure 64 : Stratégie de synthèse.

Nous avons tout d'abord procédé à une galactosylation d'alcools gras saturés ou ω -insaturés pour obtenir des tensioactifs monocaténaire **3a,b** et **8a,b**. A partir du glycoside insaturé, nous avons synthétisé les amphiphiles bolaformes et géminés qui ont des propriétés tensioactives particulières, notamment celle de s'agréger en vésicules. Les bolaformes **7a** et **7b** ont été synthétisés par métathèse croisée. Les tensioactifs géminés **15a,b** sont dérivés des molécules **7a,b** par greffage d'isocyanates sur les positions 4' des galactoses. Les amphiphiles bolaformes à double chaîne **16a,b** sont formés par métathèse par fermeture de cycle à partir des géminés.

La stratégie de synthèse est représentée sur la figure 64.

La synthèse de tensioactifs bolaformes et géminés dérivés du galactose repose sur deux étapes clefs : la réaction de O-glycosylation et la réaction de métathèse des alcènes.

II.2 La réaction de glycosylation

Si les premières O-glycosylations ont été réalisées à la fin du XIX^e siècle, celles-ci n'ont connu un développement important qu'au cours des dernières décennies, ceci en raison de leur impact en chimiothérapie et en biochimie. Nous nous proposons de décrire très brièvement les réactions de O-glycosylation les plus connues de la littérature.

II.2.1 Glycosylation à partir d'un glycosyle hydroxylé

La première réaction de O-glycosylation de ce type a été réalisée à la fin du XIX^e siècle par Fischer.⁸³ Elle consiste en la protonation de l'hydroxyle anomérique du glucide suivie d'une attaque nucléophile de l'alcool à glycosyler (figure 65). Cette méthodologie n'est utilisée que pour des substituants très simples, pouvant se fixer par solvolysé (méthyle, benzyle, allyle).^{84,85}

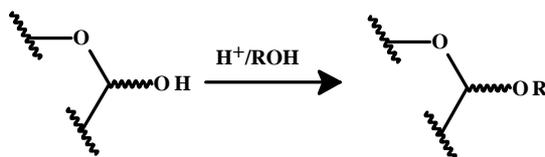


Figure 65 : Méthode de Fischer.⁸³

II.2.2 Glycosylation à partir d'un glycosyle activé

La méthode d'utilisation d'un sucre halogéné a été pour la première fois introduite en 1901 par Koenigs et Knorr⁸⁶ (Figure 66). Elle repose sur l'activation du glycosyle halogéné par des acides de Lewis ou des sels de métaux lourds (argent ou mercure), puis l'attaque nucléophile de l'alcool. Les multiples améliorations qu'a connu la méthode, tant sur le plan quantitatif que sur le plan stéréosélectif, ont permis d'atteindre actuellement des rendements de 90% pour un seul anomère (α ou β).⁸⁷ Il est à noter que cette méthode est appliquée aux seuls glycosyles dont le dérivé halogéné est stable. La méthode de glycosylation via le trichloroacétimide a été décrite pour la première fois en 1980 par Schmidt et coll.⁸⁸ comme étant une nouvelle alternative au procédé de Koenigs-Knorr. Elle repose sur la formation d'un intermédiaire réactionnel, obtenu par réaction du trichloroacétonitrile sur un sucre hydroxylé, en présence d'hydrure de sodium ou de carbonate de potassium. Le trichloroacétimide ainsi obtenu offre une plus grande stabilité thermique et chimique.

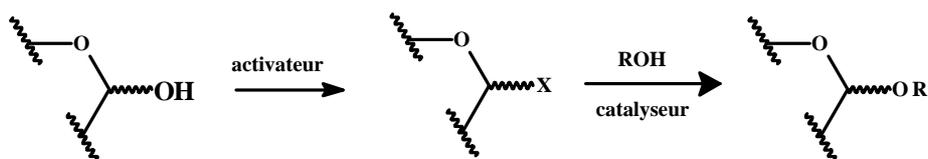


Figure 66 : Méthode de Koenigs-Knorr.

II.2.3 Glycosylation à partir d'un glycosyle acétylé

La glycosylation d'un sucre 1-*O*-acétylé (figure 67), considérée comme une variante de la méthode de Koenigs-Knorr, est la méthode qui offre le plus de facilité pour sa préparation. La première glycosylation de ce type a été réalisée par Helferish et Hellibrecht⁸⁹ en 1933 par couplage d'un sucre 1-*O*-acétylé avec le phénol en présence de chlorure de zinc. Depuis, d'autres acides de Lewis ont pris le relais. Avec cette méthode, l'utilisation de sucres β -1-*O*-acétylés ayant un groupement participant en position 2 mène exclusivement à l'anomère β .⁹⁰

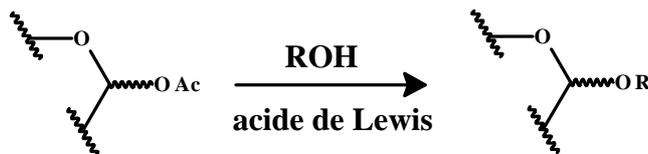


Figure 67 : Glycosylation à partir d'un glycosyle acétylé.

II.3 La réaction de métathèse

II.3.1 Généralités

Les réactions permettant la création de nouvelles liaisons Carbone-Carbone font partie d'une des familles de réactions les plus importantes en synthèse organique. Elles sont relativement peu nombreuses et sont généralement peu polyvalentes. Parmi les réactions connues, nous avons choisi la métathèse des oléfines. Cette méthode est assez polyvalente puisqu'elle fait réagir ensemble deux alcènes : après réaction, deux nouveaux alcènes sont formés dans lesquels les groupements substituant les alcènes initiaux se retrouvent échangés comme on peut le voir de manière simplifiée dans la figure 68. Les catalyseurs utilisés pour effectuer cette réaction dérivent des métaux de transition.

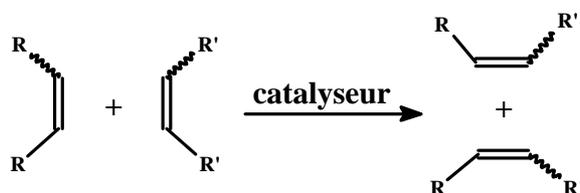


Figure 68 : Schéma simplifié de la réaction de métathèse.

Sous le terme métathèse sont regroupés plusieurs types de réactions (figure 69).

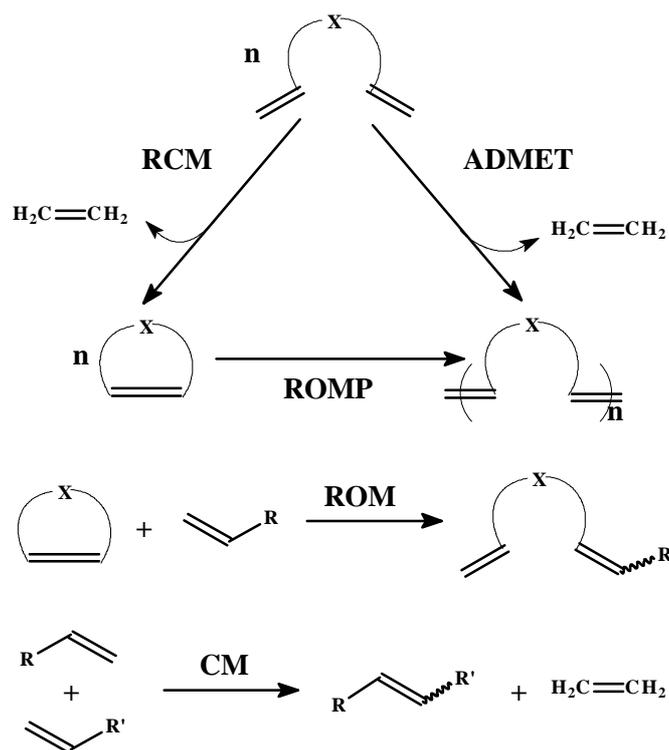


Figure 69 : Les différents types de métathèse ; RCM = Ring Closing Metathesis ; ADMET = Acyclique Diene METathesis ; ROMP = Ring Opening Metathesis Polymerization ; ROM = Ring Opening Metathesis ; CM = Cross Metathesis.

Les différents types de métathèse sont représentés sur la figure 69 :

- La fermeture de cycle par métathèse « RCM » (Ring Closing Metathesis), qui permet d'obtenir des cycles de tailles variées à partir d'un diène acyclique.
- La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse « ROMP » (Ring Opening Metathesis Polymerisation), il s'agit de former des polymères insaturés à partir de monomères cycliques insaturés.
- La polymérisation de diènes acycliques par métathèse « ADMET » (Acyclic Diene METathesis), afin d'obtenir des polymères insaturés.
- L'ouverture de cycle par métathèse « ROM » (Ring Opening Metathesis), un cycle insaturé est ouvert par réaction avec une oléfine simple.
- La métathèse croisée « CM » (Cross Metathesis) qui permet l'échange des groupements alkylidènes portés par des alcènes identiques ou distincts donnant naissance à deux nouvelles molécules.

La réaction de métathèse a été découverte sous sa forme initiale en 1955 par Anderson et coll.⁹¹ qui ont observé la polymérisation du norbornène en présence de dérivés du titane (II) formés *in-situ*. Plus tard, Natta et coll. ont rapporté la polymérisation par ouverture de cycles insaturés avec un catalyseur homogène. Calderon et coll. d'une part et Mol et coll. d'autre part ont étudié ces réactions et ont conclu à un échange d'alkylidènes durant la réaction de métathèse.⁹² C'est en 1971, que Hérisson et Chauvin⁹³ ont proposé le premier mécanisme impliquant la formation d'un métallocarbène et d'un intermédiaire métallocyclobutane par l'alternance de cycloadditions [2+2] et de cycloréversions (figure 70).

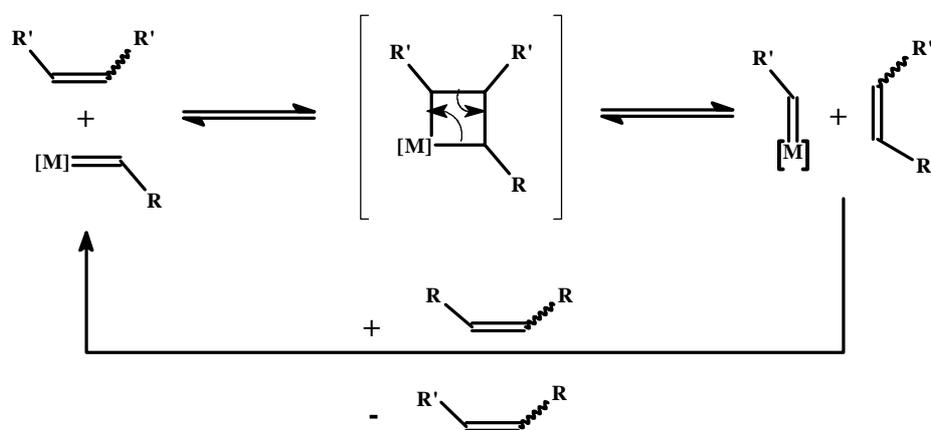


Figure 70 : Mécanisme de la réaction de métathèse des oléfines proposé par Chauvin.

Jusqu'au milieu des années 80, cette réaction n'a connu que peu d'applications en synthèse organique du fait de l'utilisation de catalyseurs mal définis, homogènes ou hétérogènes, ne tolérant pratiquement aucune oléfine fonctionnelle. Ces catalyseurs, constitués de mélanges de sels métalliques et d'agents alkylants nécessitaient la présence de co-catalyseurs. Les réactions étaient très difficiles à initier et à contrôler car de nombreuses espèces se formaient dans les mélanges catalytiques. Cependant, cette réaction tenait une place importante dans les applications industrielles.⁹⁴

II.3.2 Le nouvel essor de la réaction de métathèse

A la fin des années 80, la recherche de nouveaux catalyseurs de métathèse sous forme de métallocarbènes stables a été entreprise. Ainsi, des catalyseurs mieux définis permettant de faire les réactions dans des conditions plus douces ont été découverts.

Les premiers catalyseurs largement utilisés sont des dérivés de molybdène⁹⁵ et de tungstène de formule générale (NAr)(OR')₂MCHR⁹⁶ (figure 71).

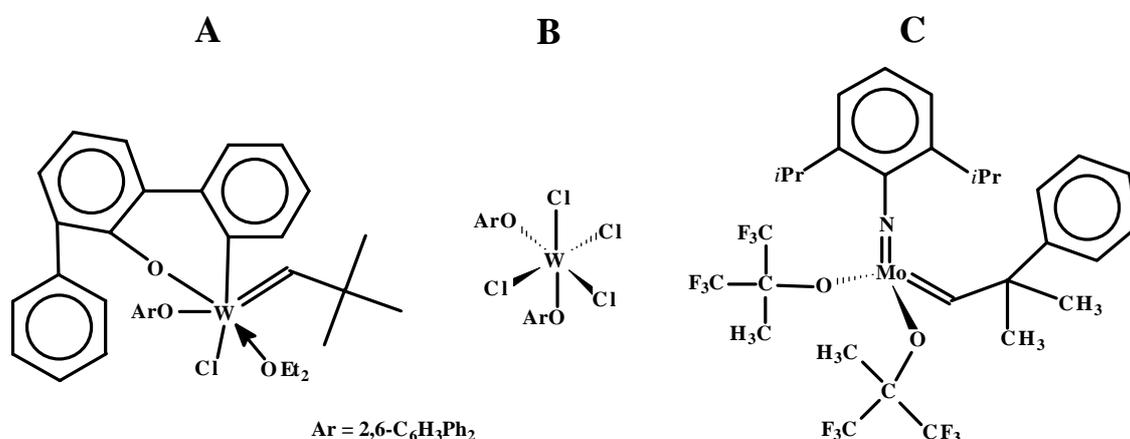


Figure 71 : Quelques catalyseurs à base de tungstène et de molybdène.

Les progrès les plus importants ont été réalisés grâce à la synthèse des catalyseurs au ruthénium développés par Grubbs et coll.⁹⁷ et ceux au molybdène étudiés par Schrock et coll.⁹⁶ Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux catalyseurs au ruthénium développés par Grubbs puisqu'ils montrent une activité métathétique même en présence de groupements carbonyles et hydroxyles.

Le premier catalyseur au ruthénium synthétisé est le triphénylphosphine-3,3-diphénylprop-2-ényl-1-ylidenedichlororuthénium **D** obtenu par ouverture du cycle du 3,3-diphénylcyclopropène par un précurseur phosphine ruthénium^{98,99} et son dérivé **E**, le tricyclohexylphosphine-3,3-diphénylprop-2-ényl-1-ylidenedichlororuthénium, obtenu par remplacement des groupes triphénylphosphines par des tricyclohexylphosphines⁹⁷ (figure 72). Ces deux catalyseurs présentent une activité très importante aussi bien en ROMP qu'en RCM.^{100,101}

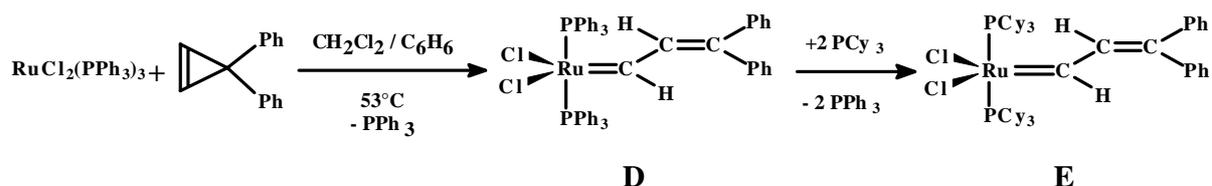


Figure 72 : Synthèse des catalyseurs D et E.

Cependant ces deux catalyseurs présentent une déficience au niveau de l'initiation des réactions. Afin d'améliorer leurs performances, Grubbs et coll.¹⁰² ont remplacé le groupement diphenylvinyle carbène par un groupement benzylidène (figure 73). Ils ont ainsi obtenu entre autres, le bis-tricyclohexylphosphinedichloro-ruthénium benzylidène **F** qui s'est révélé être un catalyseur de choix, très stable, très réactif et très tolérant envers les fonctions hétéroatomiques, ouvrant ainsi la voie à un très vaste éventail de réaction de métathèse. Il a d'ailleurs été rapidement commercialisé.

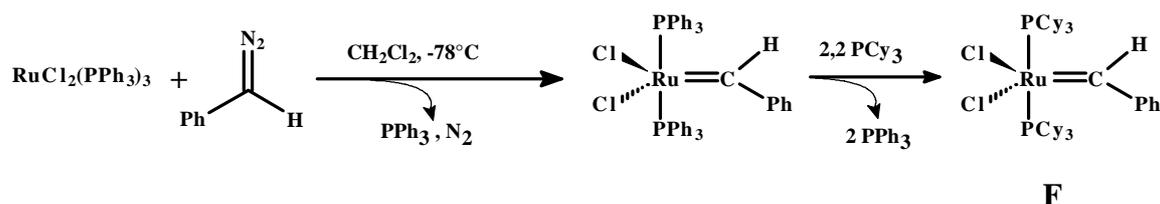


Figure 73 : Synthèse du catalyseur F.

Il serait fastidieux d'énumérer toutes les synthèses réalisées avec ce catalyseur en raison du volume important de travaux publiés dans la dernière période. Nous pouvons toutefois en donner quelques exemples. Ce catalyseur permet de réaliser tous les types de réactions de métathèse^{92,103} sur des substrats présentant des fonctions esters, acétal, alcools protégés, certains amides, amines protégées ou tertiaires, éthers, glucides protégés ou même, des fonctions hydroxyles libres et des acides aminés dont la fonction acide n'est pas protégée.

Toujours dans le but d'améliorer les résultats de la métathèse, de nombreux autres catalyseurs au ruthénium ont été synthétisés, notamment le 1,3-diméthyl-imidazolidin-2-ylidène(tricyclohexylphosphine)dichloro-ruthénium benzylidène **G** développé par Grubbs et récemment commercialisé^{103d,104} (figure 74).

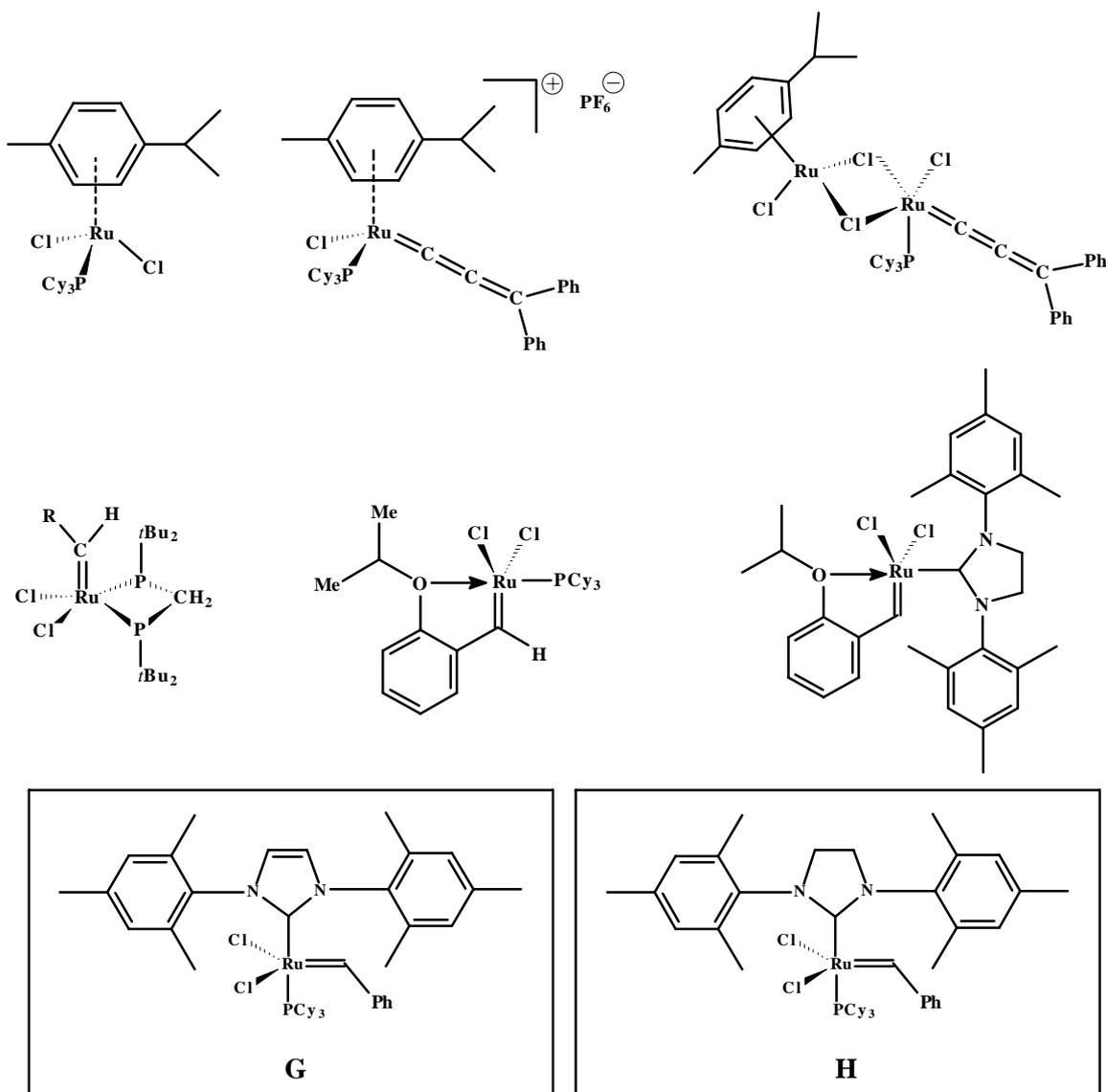


Figure 74 : Exemple de catalyseurs de métathèse récents.

II.3.3 Mécanisme de la réaction de métathèse

Comme nous l'avons mentionné, Chauvin et coll.⁹³ ont proposé l'intervention d'un métallocarbène suivi d'un métallocyclobutane en tant qu'intermédiaires de la conversion métathétique pour le système WCl_6 / Et_2AlCl (figure 70). Les observations effectuées ont permis de démontrer la réversibilité de la réaction de métathèse.

En 1997, Grubbs et coll.¹⁰⁵ ont réalisé une étude très complète pour mettre en évidence les différentes étapes de la réaction de métathèse ainsi que l'influence des ligands sur l'activité des dérivés du catalyseur **D** (figure 75).

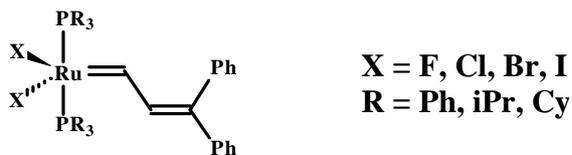


Figure 75 : Dérivés du catalyseur D.

Dans un premier temps, l'étude de la variation des ligands phosphines PR_3 a conduit à la conclusion que les phosphines les plus encombrées et les plus électro-donneuses conduisaient aux catalyseurs les plus actifs. Ainsi, le classement de la réactivité en fonction du substituant R de la phosphine est le suivant : $P\phi_3 \ll P*i*Pr_2\phi < PCy_2\phi < P*i*Pr_3 < PCy_3$.

L'étude des halogènes X a montré que le chlore est le plus approprié.

Le mécanisme de la métathèse est représenté sur la figure 76. Le carbène $Ru=CH-CH=C\phi_2$ sert d'initiateur et l'espèce réactive qui permet la propagation de la réaction est le carbène $Ru=CH_2$. On distingue deux cycles dans ce mécanisme : un cycle appelé cycle non-productif au cours duquel la métathèse est initiée et/ou le catalyseur régénéré, le deuxième, productif, permettant d'obtenir le produit souhaité et passant par l'intermédiaire d'un ruthénium méthylidène **1**. Le complexe **1** est en fait l'espèce réactive, c'est de sa stabilité et de sa réactivité que dépendra la réaction de métathèse. Plus généralement, l'étape d'initiation dépendra de la capacité du catalyseur à fixer l'oléfine de départ.

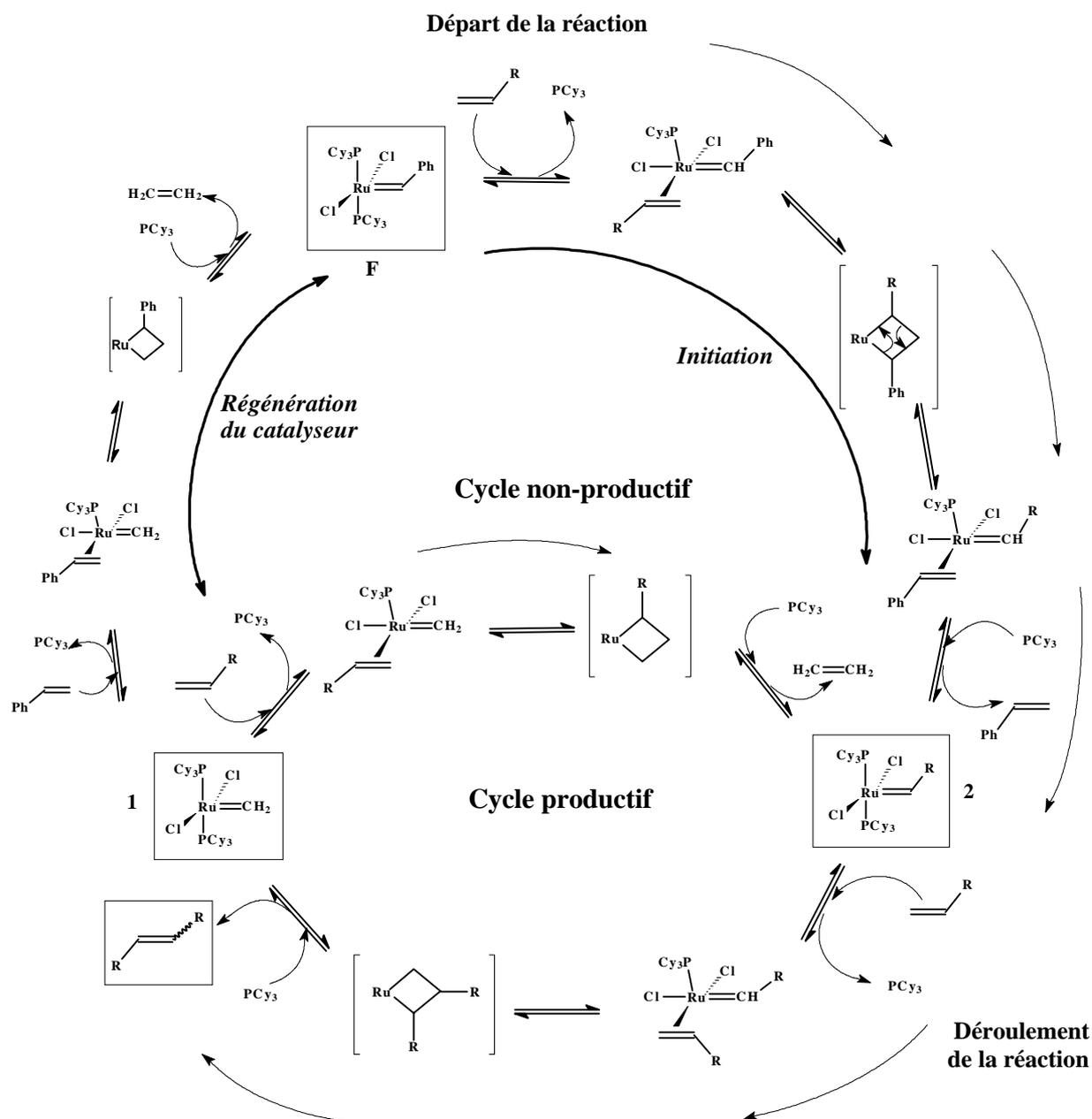


Figure 76 : Mécanisme de la réaction de métathèse des oléfines terminales proposé par Grubbs et coll. ¹⁰⁶

Une étude mécanistique plus poussée, également réalisée par Grubbs et coll. ¹⁰⁷ à l'aide du catalyseur **H**, a permis de mettre en évidence que l'étape de dissociation de la phosphine est l'étape cruciale de la réaction de métathèse. Ainsi, il a été suggéré que la grande activité du catalyseur **H** et de ses analogues pouvait être due à l'augmentation de la capacité de ses ligands à promouvoir cette étape critique. Deux possibilités sont envisagées : soit l'oléfine est fixée avant la perte du groupe PCy₃, soit la phosphine se dissocie pour générer un intermédiaire à 14 électrons avant l'arrivée de l'oléfine. Une étude cinétique a montré que l'étape d'initiation de la réaction de métathèse est indépendante de la concentration en oléfine,

ce qui laisse penser que l'étape déterminante est la dissociation de la phosphine. L'intermédiaire à 14 électrons, de formule générale $LCl_2Ru=CH\phi$ (L étant le ligand dérivant de l'imidazole), ainsi obtenu peut évoluer de deux manières : d'un côté, il peut être piégé par la phosphine libérée et régénérer l'alkylidène de départ avec la constante de vitesse k_{-1} , ou alors, il peut se lier au substrat oléfinique pour permettre la réaction de métathèse avec la constante de vitesse k_2 (figure 77). Le rapport k_1/k_2 dans le cas des catalyseurs **F** et **H** vaut respectivement 15300 et 1,25 ce qui signifie qu'une petite quantité de l'espèce intermédiaire à 14 électrons obtenue après initiation est capable d'induire de nombreux cycles productifs de métathèse dans le cas du catalyseur **H**.

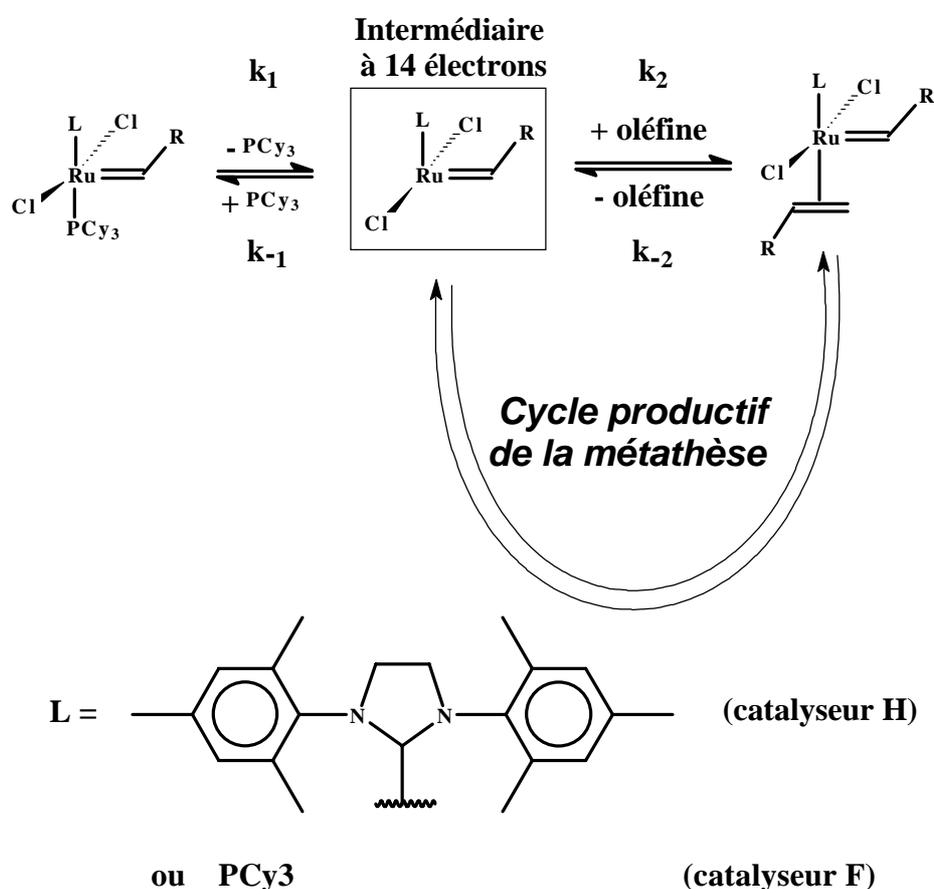


Figure 77 : Possibilité d'évolution de l'intermédiaire à 14 électrons induit par la perte d'une phosphine.

Nous noterons que lorsque le ruthénium est substitué par deux ligands dérivant de l'imidazole, il ne présente qu'une faible activité. Ce phénomène est probablement dû à la difficulté de dissocier un de ces ligands du centre métallique.

II.3.4 La métathèse croisée appliquée à la chimie des sucres

Comme nous l'avons vu précédemment, la métathèse croisée permet l'échange des groupements alkylidènes portés par des alcènes identiques ou distincts et donne naissance à deux nouvelles molécules.

II.3.4.1 Cas général

Nous allons tout d'abord présenter quelques exemples de métathèse croisée mettant en jeu deux alcènes terminaux distincts dont un dérivé de sucre (figure 78).

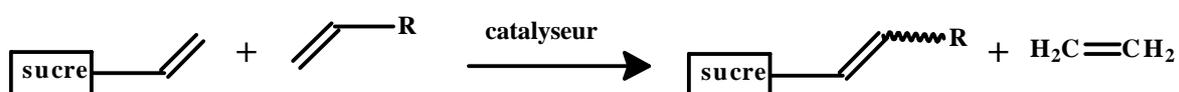
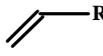
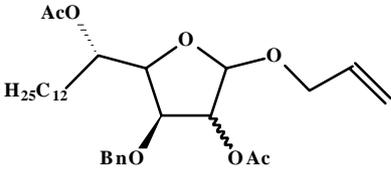
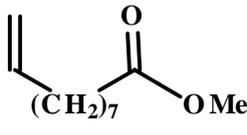
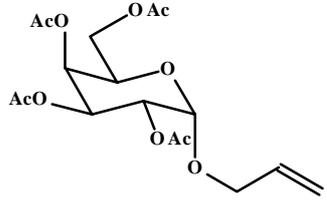
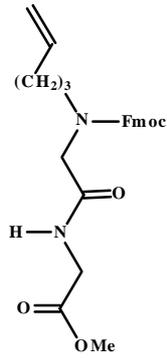
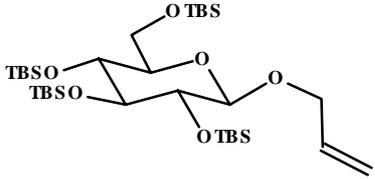
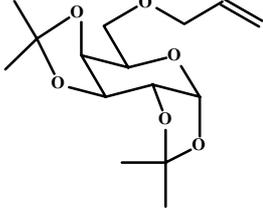
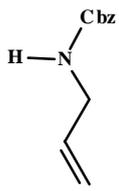
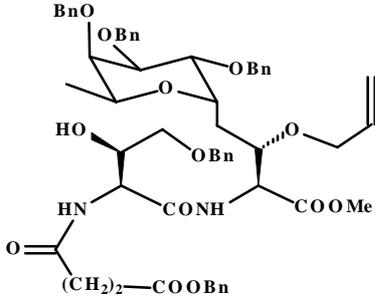
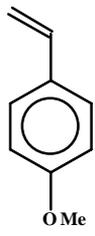


Figure 78 : Schéma général de la métathèse croisée mettant en jeu des glucides.

De nombreux exemples de cette réaction sont décrits dans la littérature (tableau 10).

Tableau 10 : Exemples de métathèses croisées sur des dérivés de sucres (toutes les réactions ont lieu dans le dichlorométhane).

		Cat. ^a	R ^b	E/Z	Référence
		F	60%	1/0	El Sukkari et coll. ¹⁰⁸
		F	52%	1/1	Hu et coll. ¹⁰⁹
		C	77%	?	Barrett et coll. ¹¹⁰
		F	82%	2/1	Dominique et coll. ¹¹¹
		F	79%	87/13	Huwe et coll. ¹¹²

a : catalyseur utilisé ; b : rendement (%).

La réaction peut aussi bien avoir lieu entre les deux différents alcènes terminaux qu'entre deux alcènes identiques (figure 79). Dans la plupart des cas, ces réactions concurrentes limitent les rendements autour de 60%.

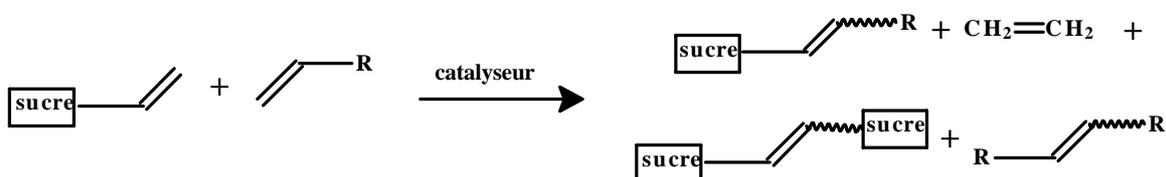


Figure 79 : Les différents produits de la métathèse croisée.

II.3.4.2 Cas particulier : l'homodimérisation

L'homodimérisation par métathèse croisée est une réaction mettant en jeu deux alcènes identiques, d'où l'absence de toute réaction secondaire. Nous avons axé notre étude sur les alcènes dérivés de glucides (figure 80).

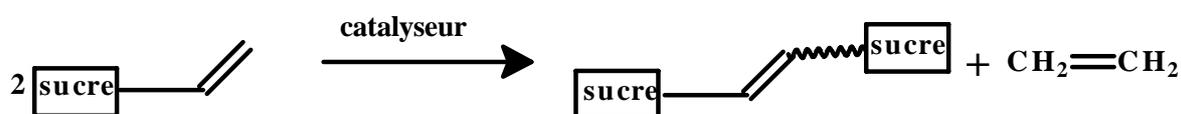
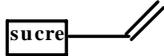
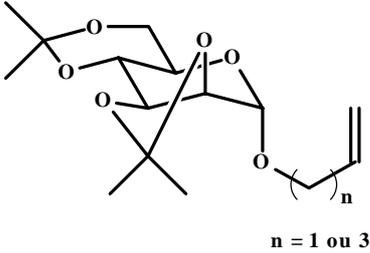
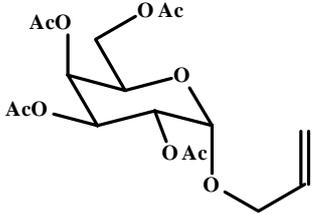
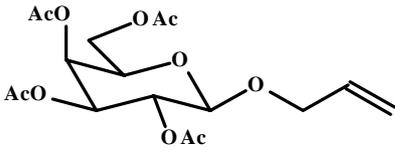
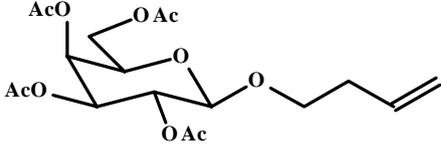
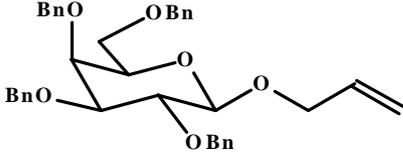
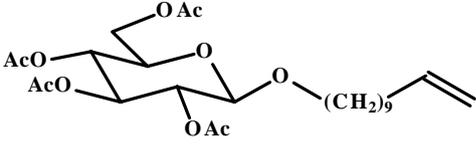


Figure 80 : Schéma général de l'homodimérisation de dérivés de sucres par métathèse croisée.

Les réactions les plus étudiées dans la littérature sont les dimérisations de C-glycosides^{103i,113} ou O-glycosides (tableau 11) protégés. On peut aussi citer l'homodimérisation de glucides non protégés^{103i,113a,114}, de sucres linéaires¹¹⁵, de didéoxyglycosides¹⁰³ⁱ, de thioglycosides¹⁰³ⁱ et d'aminosucres.¹¹⁶

Tableau 11 : Exemples d'homodimérisation de O-glycosides.

	Catalyseur	Conditions	R(%)	E/Z	Références
 <p style="text-align: center;">n = 1 ou 3</p>	F	CH ₂ Cl ₂ , 40°C	85	5/1	Dominique et coll. ¹¹⁷
			92	5/1	Roy et coll. ^{113b}
	F	CH ₂ Cl ₂ , 40°C, 6h	95	4/1	Dominique et coll. ^{113c}
			85	5/1	
			76	3/1	
	A	PhCl, 80°C, 12h	64		Descotes et coll. ^{116b}

III. Résultats et discussion

III.1 Synthèses

III.1.1 Glycosylation du galactose pentaacétate

Parmi les nombreuses méthodes de glycosylation décrites dans la littérature⁸³⁻⁹⁰, nous avons choisi d'utiliser celle de Loupy et coll.¹¹⁸ (figure 81). Cette réaction de glycosylation se fait sur des glucides *peracétylés* en présence d'alcool est d'un activateur, le chlorure de Zinc. Cette méthode a l'avantage d'être très rapide du fait de l'utilisation des micro-ondes comme mode d'activation.

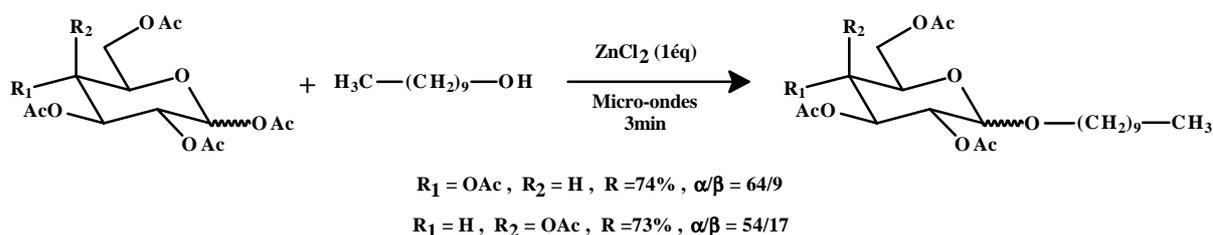


Figure 81 : Schéma de la réaction de glycosylation.

Nous avons appliqué cette voie de glycosylation à la galactosylation de l' ω -undécénol et de l'undécanol (figure 82).

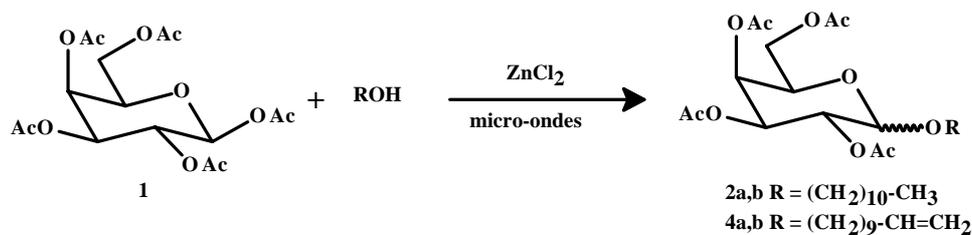


Figure 82 : galactosylation de l'undécanol et de l' ω -undécénol.

Nous avons tout d'abord broyé le mélange de β -galactose pentaacétate (0,6 g) et de ZnCl_2 (entre 1,1 et 1,9 éq). Nous y avons ajouté 2,7 éq de ω -undécénol. Nous avons alors activé pendant 3 et 10 minutes par les micro-ondes avec un asservissement en température ; cette dernière étant programmée pour atteindre 110°C. En utilisant 1,1 éq de ZnCl_2 avec une activation de 3 min, le rendement est très faible (18%). L'augmentation de la quantité de chlorure de zinc pour un même temps d'activation permet une amélioration significative du rendement puisqu'on passe de 52% (pour 1,7 éq) à 81% pour 1,9 éq de ZnCl_2 (tableau 12).

Tableau 12 : Influence du temps de réaction et de la quantité de chlorure de zinc sur la galactosylation du ω -undécénol.

ZnCl₂ (éq)	Temps d'irradiation (min)	Rendement (%)
1,1	3	18
1,7	10	52
1,9	10	81

Nous avons alors transposé ce protocole à un asservissement en puissance (1 minute à 300 W) avec succès puisque, avec 0,6 g de β -galactose pentaacétate, 2,6 éq d'alcool et 1,9 éq de ZnCl_2 , nous avons obtenu un rendement de 80%.

Nous avons ensuite augmenté les quantités de réactifs à 2,2 g de β -galactose pentaacétate avec 2,5 éq d'alcool et 2,1 éq de chlorure de zinc. Pour mettre au point la réaction, nous avons fait varier la consigne de puissance du réacteur à micro-ondes (tableau 13).

Tableau 13 : Influence du temps et de la puissance d'irradiation sur la galactosylation du ω -undécénol.

Temps d'irradiation (min)	Puissance (W)	Rendement (%)
1,5	60	11
2	60	92
2	90	44

Nous avons ainsi obtenu un très bon rendement de réaction, de 92% pour 2 minutes d'irradiation à 60 W.

La glycosylation a aussi été réalisée avec un alcool saturé, l'undécanol. Celui-ci étant légèrement moins polaire que son homologue ω -insaturé, l'irradiation micro-ondes a dû être plus puissante. Nous avons obtenu 89% de galactoside en irradiant 2,2 g de β -galactose pentaacétate, 2,5 éq d'alcool et 2,1 éq de chlorure de zinc pendant 2 minutes avec une puissance de 90 W.

Pour chacune des réactions, la séparation des deux galactosides *peracétylés* peut être faite sur une colonne de silice avec l'éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle 80/20. Cependant, la séparation des produits de la réaction et de l'alcool en excès étant fastidieuse (figure 83), nous avons choisi de protéger les hydroxyles par acétylation afin de faciliter la purification (figure 84).

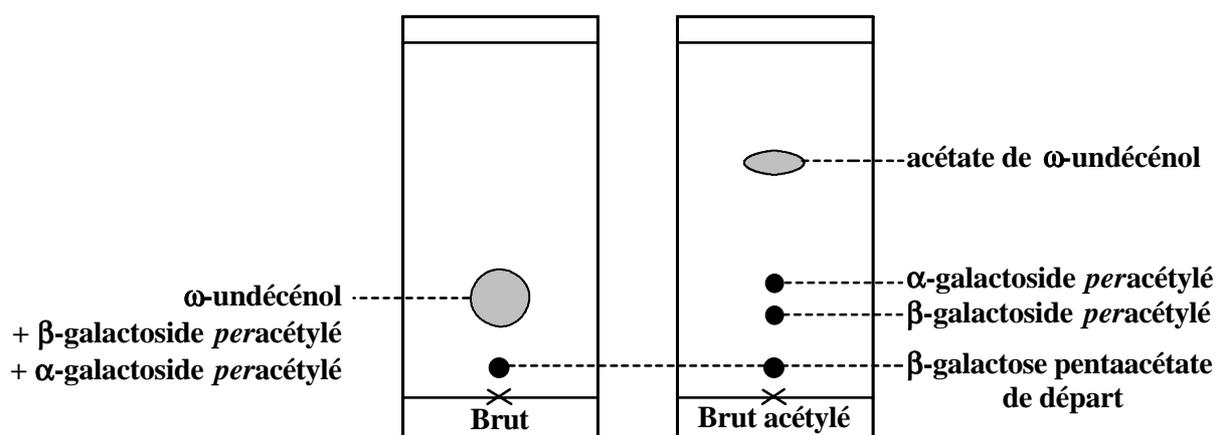


Figure 83 : CCM des bruts réactionnels de galactosylation avant et après acétylation.
Eluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle 70/30.

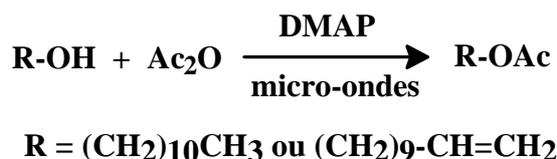
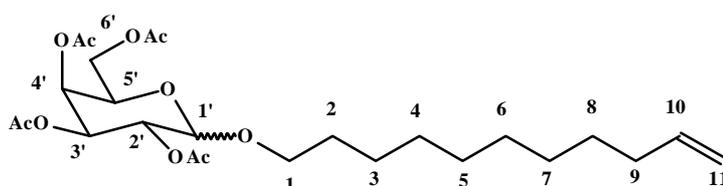


Figure 84 : Acétylation des alcools gras.

Après traitement du milieu réactionnel, le brut est dissout dans de l'anhydride acétique, on ajoute du DMAP et on irradie 15 minutes aux micro-ondes à une puissance comprise entre 6 et 15 W. Après élimination de l'anhydride restant, les produits sont séparés sur colonne de silice avec l'éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle dans les proportions 80/20.

Tableau 14 : Spectre RMN ¹H des α et β glycosides insaturés.



		4a			4b		
		δ (ppm)	Figure	J (Hz)	δ (ppm)	Figure	J (Hz)
Galactose tetraacétate	1'	5,11	m		4,45	d	7,92
	2'	5,35	m		5,20	dd	7,92/10,32
	3'	5,09	m		5,01	m	
	4'	5,45	de	3,16	5,38	de	3,32
	5'	4,22	te	6,42	3,88	m	
	6'	4,10	m		4,15	m	
Alcool	1a	3,68	dt	6,60/9,76	3,88	m	
	1b	3,41	dt	6,56/9,76	3,47	dt	6,88/9,52
	2	1,58	m		1,59	m	
	3 à 8	1,29	m		1,28	m	
	9	1,58	m		1,59	m	
	10	5,81	m		5,81	m	
	11	4,95	m		4,97	m	
Acétyles		1,9 à 2,2	s		1,9 à 2,2	s	

Les structures des anomères α et β ont été déterminées par RMN du proton (tableau 14). Le proton anomérique du composé de conformation α se présente sous la forme d'un multiplet à 5,11 ppm alors que celui de l'anomère β se présente sous la forme d'un doublet à 4,45 ppm dont la constante de couplage caractéristique est de 7,92 Hz. De plus, on remarque un déblindage des protons situés en position 1 de la chaîne.

Le rapport des quantités entre les anomères α et β des galactosides est relativement peu reproductible, dans les mêmes conditions réactionnelles, il varie de 0,1 à 8.

Les spectres des undécylglycosides sont semblables à ceux des ω -undécénylglycosides dans leur partie glucidique et différents en ce qui concerne l'extrémité de la partie aglycone (tableau 15).

Tableau 15 : Différences entre les spectres RMN ^1H des glycosides saturés et insaturés.

	4a		2a		
	δ (ppm)	figure	δ (ppm)	figure	J (Hz)
3 à 8	1,29	m	1,27	m	
9	1,58	m	1,27	m	
10	5,81	m	1,27	m	
11	4,95	m	0,88	t	6,56

Les spectres IR présentent une bande à 2900 cm^{-1} correspondant à la chaîne ainsi qu'une bande 1750 cm^{-1} correspondant aux carbonyles. Pour les produit **4a** et **4b**, il y a aussi une bande caractéristique des CH de la double liaison vers 3020 cm^{-1} et des C=C vers 1640 cm^{-1} .

III.1.2 Désacétylation des galactosides

Chacun des quatre galactosides précédemment synthétisés a été désacétylé par action du méthanolate de sodium dans le méthanol (figure 85). Le glycoside *peracétylé* est dissous dans un mélange de dichlorométhane/méthanol ($C = 30\text{ g.L}^{-1}$) et on y ajoute 2 éq de méthylate de sodium (solution à 0,5 M dans le méthanol). Le temps de réaction est d'une heure. On

ajoute de la résine échangeuse de cations afin de neutraliser le méthylate de sodium. L'ensemble est filtré et le solvant évaporé. Les rendements de réaction sont compris entre 65% et 95%.

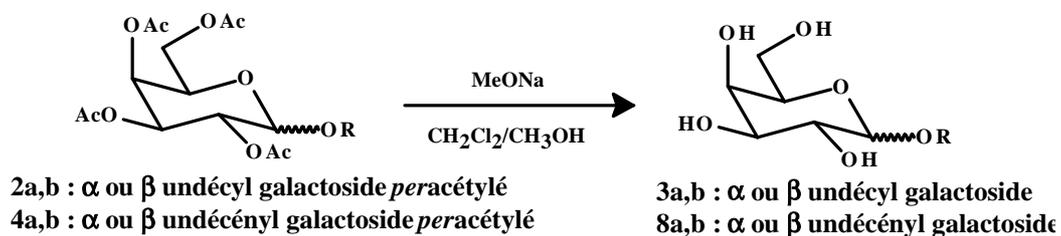
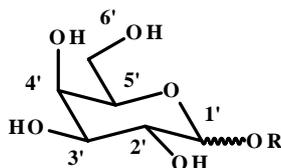


Figure 85 : Désacétylation des tétraacétylgalactosides.

La RMN du proton montre une disparition des singulets correspondant aux groupements acétyles ainsi qu'un blindage de toute la partie glucidique (tableaux 16 et 17).

Tableau 16 : Blindage de la partie glucidique des α -galactosides après désacétylation.



	4a			8a		
	δ (ppm)	figure	J (Hz)	δ (ppm)	figure	J (Hz)
1'	5,11	m		4,79	d	3,60
2'	5,35	m		3,72	m	
3'	5,09	m		3,88	m	
4'	5,45	de	3,16	3,72	m	
5'	4,22	te	6,42	3,80	m	
6'	4,10	m		3,72	m	

Tableau 17 : Blindage de la partie glucidique des β -galactosides après désacétylation.

	4b			8b		
	δ (ppm)	figure	J (Hz)	δ (ppm)	figure	J (Hz)
1'	4,45	d	7,92	4,20	d	7,60
2'	5,20	dd	7,92/10,32	3,48	m	
3'	5,01	m		3,48	m	
4'	5,38	de	3,32	3,48	m	
5'	3,88	m		3,82	dd	0,80/3,20
6'	4,15	m		3,73	m	

Sur les spectres IR, on remarque la disparition des bandes correspondant aux carbonyles et l'apparition d'une large bande vers 3350 cm^{-1} caractéristique des hydroxyles. Les spectres de masse confirment eux aussi les structures : les spectres de masse des produits **3a** et **3b** présentent un pic moléculaire $(M+H)^+$ à 335. Ceux des produits **8a** et **8b** présentent le pic moléculaire à 333.

III.1.3 Homodimérisation des glycosides peracétylés insaturés par métathèse

Comme nous l'avons vu précédemment, la métathèse croisée permet l'échange des groupements alkyldènes portés par deux alcènes et donne naissance à deux nouvelles molécules. Si les deux alcènes de départ sont identiques, on parle d'homodimérisation.

Nous avons procédé à l'homodimérisation des anomères α et β du ω -undécényl-D-galactopyranoside tétraacétate (figure 86).

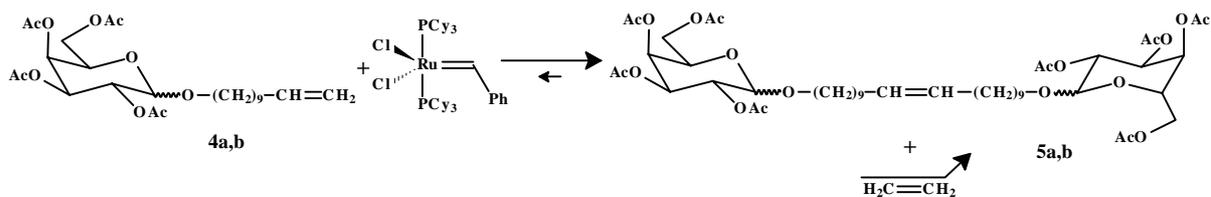


Figure 86 : Homodimérisation des ω -undécénylgalactosides tétraacétate **4a** et **4b** par métathèse.

La réaction est réversible ; cependant il se dégage de l'éthylène, ce qui déplace l'équilibre vers la formation du dimère.

La réaction a lieu dans du dichlorométhane dégazé par barbotage d'argon car le catalyseur de Grubbs est très sensible à l'oxygène de l'air. Dans un premier temps, le galactoside est dissous dans une grande partie du solvant et le catalyseur dans un minimum de dichlorométhane. Ce dernier est alors transféré rapidement dans le milieu réactionnel à l'aide d'une canne de transfert. Cependant, il se dénature rapidement au sein du milieu réactionnel, il est donc nécessaire d'en rajouter au cours de la réaction, ce qui entraîne une forte consommation de catalyseur de Grubbs (18 à 32%). Pour résoudre ce problème, nous avons alors transféré ce catalyseur goutte à goutte (4 heures environ). Dans ce cas, le monomère est dissous dans un minimum de dichlorométhane et le catalyseur est dissous dans au moins 10 mL de solvant. L'addition du catalyseur a toujours lieu par canne de transfert mais tous les paramètres (pression dans les deux récipients, hauteur relative des deux récipients) sont réglés de manière à ce que le goutte à goutte soit le plus lent possible. Cette méthode nous a permis de consommer des quantités de catalyseur de l'ordre de 10%.

Toutes les réactions ont eu lieu à température ambiante. Le composé de conformation β semble légèrement plus réactif que le composé de conformation α (83% contre 74% au maximum) (tableau 18). Cependant, pour chacun des deux anomères, la réaction a été réalisée une fois à reflux. Dans le cas du composé β , le fait de chauffer n'a pas amélioré le rendement, alors que le chauffage nous a permis d'obtenir un rendement de 83% pour le composé α . La purification a été effectuée par chromatographie sur colonne de silice.

Tableau 18 : Résultats des réactions d'homodimérisation par métathèse
(les temps de réaction sont compris entre un et quatre jours).

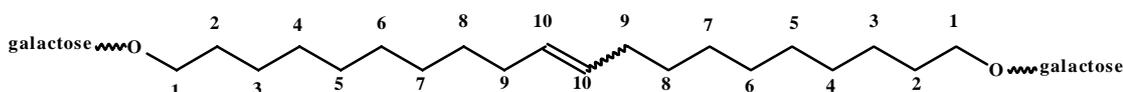
Composé de départ	Température	Addition goutte à goutte de catalyseur	Catalyseur (%)	Rendement (%)
4a	ambiante	Non	22	62
		Oui	7	63
			8	53
			8	65
			9	74
			19	23
	40°C	Oui	12	83
4b	ambiante	Non	32	83
			18	57
		Oui	7	40
			10	38
			10	83
	40°C	Oui	12	62

Sur les spectres RMN du proton, on remarque la disparition des deux figures à 5,81 et 4,95 ppm attribuées respectivement au CH et au CH₂ de la double liaison terminale des monomères. Parallèlement, il y a apparition d'un multiplet vers 5,36 ppm attribués aux deux CH de la double liaison intramoléculaire. Cependant, ce multiplet n'est pas interprétable car il est masqué par certains protons de la partie glucidique. Nous avons donc procédé à une désacétylation d'une partie du produit. Dans le cas des composés désacétylés, les protons 10

(du CH=CH) résonnent sous forme de triplets à 5,34 ppm ($J = 4,40$ Hz) pour l'isomère *cis* et 5,38 ppm ($J = 3,60$ Hz) pour l'isomère *trans*. De plus, on remarque que la figure correspondant au CH₂ en α de la liaison éthylénique ($\delta = 1,58$ ppm) est déblindée et dédoublée. Pour attribuer ces différents signaux, nous avons réalisé le spectre du carbone 13 ainsi que le spectre de corrélation ¹H/¹³C de ces produits.

Dans le cas d'un alcène *cis*, le carbone en α de la double liaison est blindé par un environnement électronique plus dense que dans le cas d'un alcène *trans*.¹¹⁹ Ainsi, avec le spectre RMN de corrélation proton-carbone 13, il nous a été possible d'identifier les signaux correspondant aux carbones et aux protons en α de la double liaison (position 9) pour les isomères *cis* et *trans* (tableau 19). De là, il nous a été facile de déterminer le triplet correspondant au proton de la double liaison (position 10) de l'isomère *cis* et celui correspondant à l'isomère *trans* ; pour cela, nous avons comparé l'intégration relative des deux parties de chaque double figure sur le spectre proton.

Tableau 19 : Attribution des figures correspondant aux carbones et protons en position 9 et 10 pour le 1,20-bis-eico-10-ényl- β -D-galactopyranoside (**5b**).



	Protons			Carbone 13
	δ (ppm)	figure	J (Hz)	δ (ppm)
9 cis	2,03	m		28,4
9 trans	1,97	m		33,9
10 cis	5,34	t	4,40	131,2
10 trans	5,38	t	3,60	131,8

Nous avons ainsi pu déterminer le rapport E/Z. Avec l'anomère β comme produit de départ, il est de l'ordre de 3 alors qu'avec l'anomère α comme produit de départ, il est de l'ordre de 6. La sélectivité est donc plus importante dans le cas de l'anomère α . Les spectres

IR présentent les bandes de déformation des doubles liaisons cis et trans à 755 cm^{-1} et 962 cm^{-1} respectivement.

III.1.4 Hydrogénation des dimères peracétylés

La réduction catalytique de la double liaison des dimères acétylés a été effectuée dans des conditions douces, température ambiante et pression atmosphérique de dihydrogène. Nous avons tout d'abord essayé d'utiliser du palladium sur charbon comme catalyseur dans le THF. Ce système n'a donné aucune conversion et a dégradé le réactif. Nous avons alors dissous le dimère dans une grande quantité d'éthanol absolu ($C \approx 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$) et réalisé la réduction à l'aide de rhodium sur alumine (figure 87). Dans ces conditions, nous avons obtenu le produit désiré avec des rendements quasi quantitatifs.

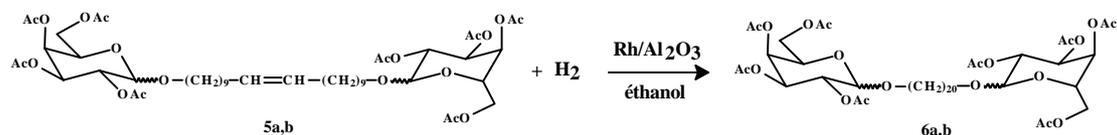


Figure 87 : Réduction catalytique de la double liaison de **5a,b**.

Du point de vue de l'analyse RMN, on remarque la disparition des multiplets à 5,36 ppm et 2,00 ppm qui correspondent respectivement aux protons éthyléniques et aux protons en α de la double liaison. Sur les spectres IR, on remarque la disparition des bandes à 3020 cm^{-1} , 755 cm^{-1} et 962 cm^{-1} caractéristiques des doubles liaisons internes.

III.1.5 Désacétylation des dimères

La désacétylation des dimères se fait de la même manière que celle des galactosides, dans le méthanol en présence de méthanolate de sodium (§III.1.2) (figure 88). Les rendements de réaction sont quasi quantitatifs et les produits ne nécessitent pas de purification.

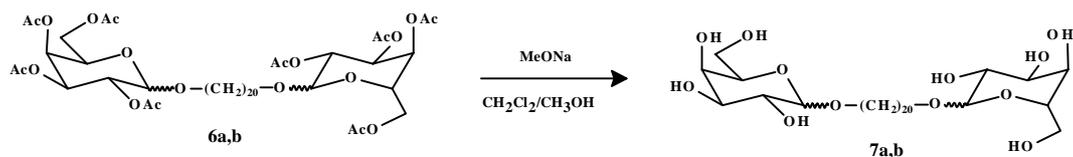


Figure 88 : Désacétylation des dimères.

Du point de vue de la RMN, on remarque un blindage des protons de la partie glucidique et la disparition des singulets correspondant au CH₃ des groupements acétyles. Sur les spectres IR on observe une disparition des carbonyles et une apparition d'hydroxyles vers 3350 cm⁻¹. Les spectres de masse montrent également que nous avons obtenu les bonnes structures, le pic moléculaire (M+H)⁺ se situe à 639.

III.1.6 Benzoylation sélective des galactosides insaturés

Pour synthétiser les tensioactifs géminés, il est nécessaire de greffer deux autres chaînes de façon sélective sur les digalactosides **7a** et **7b**. Pour cela, nous avons utilisé la réactivité moindre de l'hydroxyle en position 4' par rapport aux hydroxyles en position 2', 3' et 6'. En effet, Williams et coll.¹²⁰ ont montré que la benzoylation du méthyl α -D-galactopyranoside dans la pyridine à -30°C et en présence de 4,2 équivalents de chlorure de benzoyle mène au méthyl 2',3',6'-tri-O-benzoyl- α -D-galactopyranoside avec un rendement de 65%. Plutôt que de benzoyler sélectivement le dimère, nous avons préféré faire la protection avant métathèse de manière à obtenir les meilleurs rendements globaux possibles (figure 89).

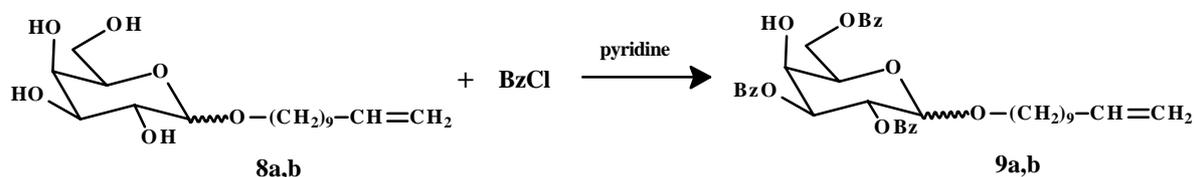


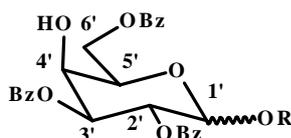
Figure 89 : Schéma de la benzoylation sélective du α -undécényl- α -D-galactopyranoside.

Pour l'anomère α , le meilleur rendement (66%) est obtenu en préparant une solution de galactoside **8a,b** dans la pyridine anhydre ; cette solution est placée à -30°C, puis on ajoute le chlorure de benzoyle par un goutte à goutte régulier. Le milieu réactionnel est ouvert immédiatement après la fin du goutte à goutte pour que le reste du chlorure de benzoyle s'hydrolyse au contact de l'air (la solution est maintenue à -30°C). La réaction est ensuite traitée et le produit purifié par chromatographie sur colonne de silice. Pour l'anomère β , la réaction est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Le meilleur rendement (35%) est obtenu pour une température de -31°C.

Nous avons mis en évidence la moins bonne sélectivité de la réaction de benzylation dans le cas des β -D-galactopyranosides. En effet, avec l'anomère α , nous avons réussi à obtenir le produit désiré avec 66% de rendement au lieu de 35% dans le cas de l'anomère β malgré une optimisation des conditions réactionnelles.

Les structures des produits synthétisés ont été déterminées par RMN du proton (tableau 20). Les intégrations relatives des protons des groupements benzyles entre 7,2 et 8,1 ppm permettent de confirmer la tribenzoylation des galactosides. De plus, les spectres IR présentent simultanément une bande correspondant aux hydroxyles vers 3480 cm^{-1} et deux bandes vers 3060 et 1720 cm^{-1} correspondants respectivement au cycle aromatique et au carbonyles des groupements benzyles. Ceci prouve que les produits sont partiellement benzoylés. Le spectre de masse du produit **9b** présente un pic moléculaire $(M+H)^+$ à 645 ce qui confirme que le galactoside est tribenzoylé.

Tableau 20 : Spectre RMN de la partie glucidique des galactosides tribenzoylés.



	9a			9b		
	δ (ppm)	Figure	J (Hz)	δ (ppm)	Figure	J (Hz)
1'	5,3	d	3,64	4,71	d	7,92
2'	5,66	dd	3,68/10,60	5,75	dd	7,96/10,20
3'	5,76	dd	2,72/10,64	5,35	dd	3,24/10,32
4'	4,39	m		4,35	dde	3,24/5,20
5'	4,39	m		4,07	te	6,48
6a'	4,67	dd	5,84/11,36	4,69	dd	6,64/11,44
6b'	4,54	dd	6,72/11,32	4,61	dd	6,36/11,36

Ces spectres ne nous permettant pas de déterminer la position de l'hydroxyle libre, nous avons comparé ces spectres avec ceux de galactosides *perbenzoylés* (tableau 21). Pour chacun des anomères, le proton en position 4' présente la plus grande différence de déplacement. Nous en avons déduit que les composés que nous avons synthétisés sont bien les composés attendus.

Tableau 21 : Comparaison des spectres RMN du proton des tribenzoylés et *perbenzoylés*.

	Composés α			Composés β		
	Composé <i>perbenzoylé</i> δ (ppm)	Composé tribenzoylé δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	Composé <i>perbenzoylé</i> δ (ppm)	Composé tribenzoylé δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
1'	5,33	5,30	0,03	4,81	4,71	0,10
2'	5,68	5,66	0,02	5,79	5,75	0,04
3'	6,00	5,76	0,24	5,61	5,35	0,26
4'	6,04	4,39	1,65	5,99	4,35	1,64
5'	4,62	4,39	0,23	4,32	4,07	0,25
6a'	4,62	4,67	-0,05	4,96	4,69	0,27
6b'	4,41	4,54	-0,13	4,42	4,61	-0,19

III.1.7 Homodimérisation par métathèse des glycosides tribenzoylés

La réaction d'homodimérisation se déroule dans les mêmes conditions que précédemment. C'est à dire, dans du dichlorométhane dégazé, en présence de 9% de catalyseur de Grubbs de première génération, à température ambiante, pendant 1 jour (figure 90).

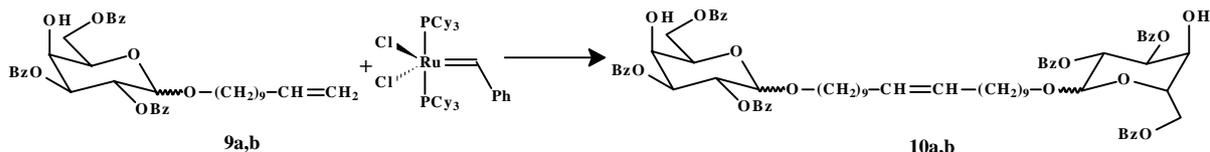


Figure 90 : Homodimérisation par métathèse de **9a,b**.

Les rendements obtenus sont de l'ordre de 80%. La structure des produits obtenus est confirmée par RMN et IR.

III.1.8 Hydrogénation des dimères hexabenzoylés

La réduction catalytique de la double liaison est réalisée de la même manière que pour les dimères *peracétylés* (figure 91). Les produits dont la chaîne est saturée sont obtenus avec des rendements quasi quantitatifs. Les structures sont confirmées par spectroscopie RMN ou l'on remarque la disparition des protons de la double liaison à 5,36 ppm et en α de la double liaison à 1,58 ppm. Les spectres infrarouges présentent les bandes caractéristiques des esters à 1718 cm^{-1} et des hydroxyles à 3542 cm^{-1} .

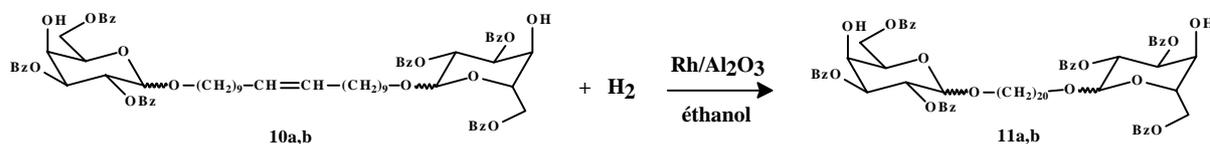


Figure 91 : Réduction catalytique de la double liaison.

III.1.9 Synthèse de l'isocyanate de décényle

Pour synthétiser l'isocyanate de ω -décényle, nous avons utilisé la méthode de Wathier et coll.⁸² Le chlorure d'acide ω -undécylénique est transformé en azoture d'acyle par condensation avec l'azoture de sodium, à froid, dans un mélange acétone/eau (figure 92).

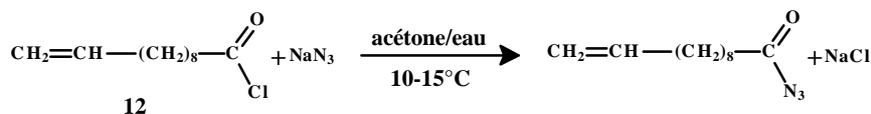


Figure 92 : Condensation de l'azoture de sodium sur le chlorure d'acide ω -undécylénique.

Après traitement à l'éther de pétrole froid, l'azoture d'acyle est porté à reflux subissant ainsi une transposition de Curtius (figure 93) puis distillé.

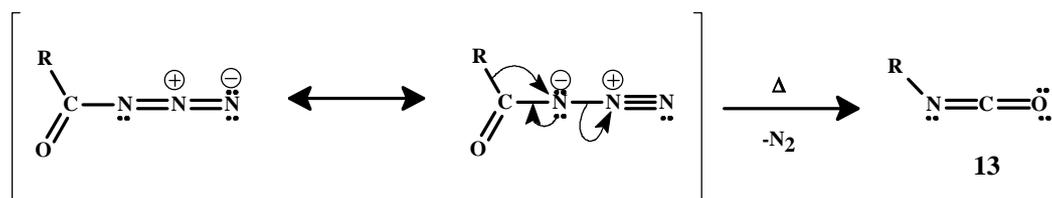


Figure 93 : Mécanisme de la transposition de Curtius.

On obtient alors le produit **13** avec un rendement de 45%. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C de ce produit confirment sa structure. Le spectre IR présente la bande caractéristique des isocyanates à 2265 cm^{-1} . Cependant, le spectre du carbone 13 révèle la présence d'un produit analogue contenant un carbone quaternaire différent ($\delta = 158,2\text{ ppm}$ au lieu de $122,0\text{ ppm}$ pour l'isocyanate). Ce produit est une urée résultant de l'hydrolyse de l'isocyanate suivie d'une condensation sur lui-même¹²¹ (figure 94). Cette structure a été confirmée par spectrométrie de masse.

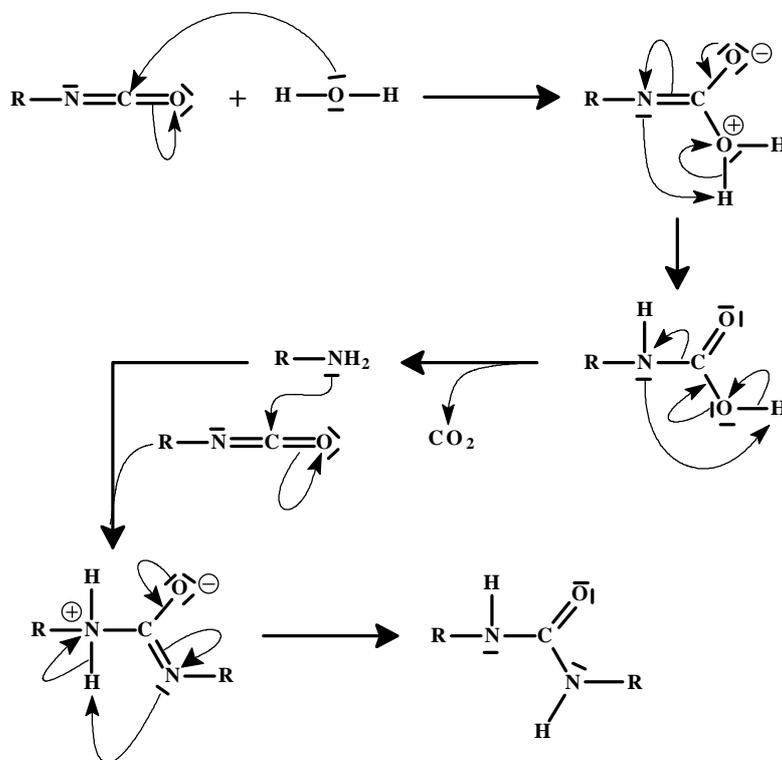


Figure 94 : Formation d'une urée à partir d'un isocyanate.

III.1.10 Synthèse des dicarbamates

L'étape suivante consiste en la synthèse de carbamates par greffage de l'isocyanate sur les hydroxyles libres des digalactosides hexabenzoylés.⁸²

La réaction est facilitée par la présence de bases fortes. En effet, celles-ci arrachent le proton de l'hydroxyle et permettent ainsi une stabilisation de l'intermédiaire de réaction par éloignement des charges. Cependant, la présence de groupements benzoyles sur la molécule limite le nombre de bases qui peuvent être utilisées. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser du DABCO (diazabicyclooctane) car il ne peut pas couper les liaisons esters. La réaction se fait à pH 9 (figure 95).

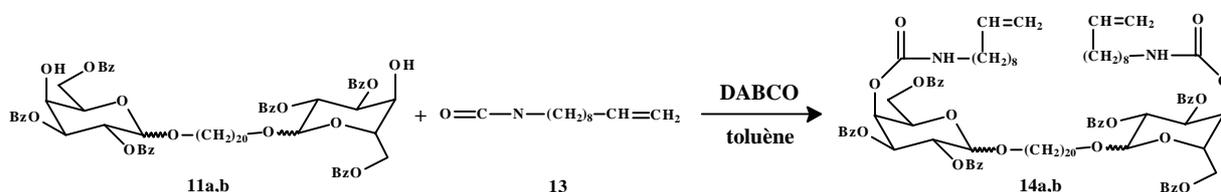
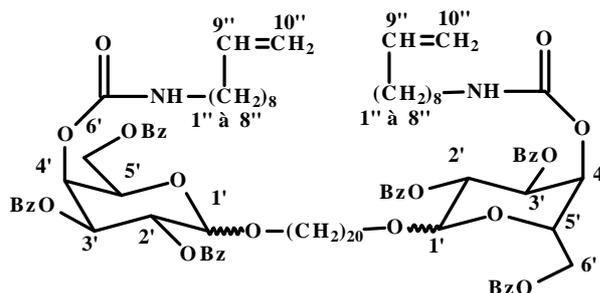


Figure 95 : Synthèse des dicarbamates 14a,b.

Après traitement, le produit est purifié par chromatographie. Les rendements de réaction obtenus sont de 79% et de 70% pour les composés α et β respectivement. Les spectres RMN du proton mettent en évidence des impuretés que nous n'avons pas pu séparer des produits désirés. Sur ces spectres, on remarque également la modification des parties glucidiques (tableau 22) et l'apparition d'une double liaison terminale. Sur les spectres RMN ¹³C, on remarque l'apparition d'un carbone quaternaire vers 155 ppm correspondant au carbonyle de la fonction carbamate.

Tableau 22 : Analyse RMN de la partie glucidique de 14a et 14b.



	14a				14b			
	¹ H			¹³ C	¹ H			¹³ C
	δ (ppm)	Figure	J (Hz)	δ (ppm)	δ (ppm)	Figure	J (Hz)	δ (ppm)
1'	5,28	d	3,52	96,4	4,72	d	7,92	101,5
2'	5,56	dd	3,64/10,68	69,3	5,69	dd	8,04/10,36	69,9
3'	5,86	dd	3,32/10,72	68,4	5,45	dd	3,32/10,40	72,0
4'	5,67	m		69,1	5,63	d	2,96	68,0
5'	4,53	m		67,0	4,20	m		71,3
6a'	4,56	m		62,9	4,32	m		62,1
6b'	4,37	m			4,62	m		
carbonyle				155,2				155,1
1''	2,02	t	7,28	33,8	2,02	m		33,8
2''	1,34	m		26 à 30	1,36	m		25 à 30
3'' à 7''	1,22	m			1,23	m		
8''	3,07	m		41,2	3,02	m		41,2
9''	5,78	m		139,2	5,81	m		139,2
10''	4,96	m		114,2	4,96	m		114,2

Sur les spectres IR on remarque l'apparition des doubles liaisons à 3030 cm^{-1} .

III.1.11 Débenzoylation des dicarbamates

La débenzoylation des dicarbamates nous a posé quelques problèmes ; en effet, la fonction carbamate est fragile en milieu basique et il a fallu déterminer des conditions permettant de rompre les fonctions esters mais assez douces pour ne pas affecter les carbamates. La solution méthanolique d'ammoniac à 7 N est un réactif trop doux et ne permet pas la débenzoylation même partielle si on utilise 270 équivalents d'ammoniac par dimère. Par contre, l'utilisation de quantités plus importantes (500 éq) de cette base a permis une débenzoylation partielle des dimères. L'utilisation des micro-ondes après adsorption sur alumine et mise en présence de 38 équivalents de soude n'a pas permis de favoriser la débenzoylation par rapport à la coupure de carbamate ; les conditions étant trop fortes.

Les meilleurs conditions que nous avons utilisées sont l'addition de 20 équivalents par dimère de méthylate de sodium à 0,5 M dans le méthanol suivi d'un ajout du minimum de dichlorométhane permettant de dissoudre le produit de départ (figure 96). La réaction a lieu à température ambiante et doit être suivie par CCM car on observe un début de coupure des carbamates avant la fin de la débenzoylation. Ceci explique les faibles rendements que nous avons obtenus pour cette étape soit 36% pour **15a** et 44% pour **15b**.

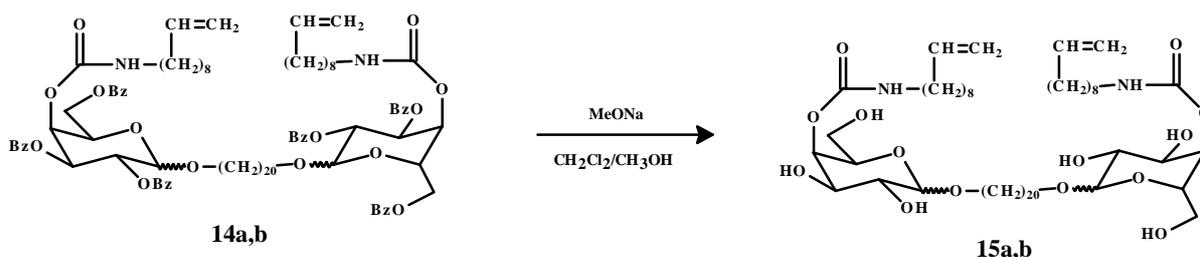
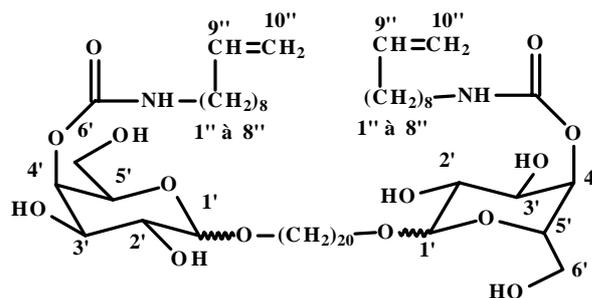


Figure 96 : Débenzoylation de 14a,b.

Les spectres RMN montrent un blindage des protons et des carbones de la partie glucidique (tableau 23).

Tableau 23 : RMN ^1H et ^{13}C de la partie glucidique des deux géminés.



	15a				15b			
	^1H			^{13}C	^1H			^{13}C
	δ (ppm)	Figure	J (Hz)	δ (ppm)	δ (ppm)	Figure	J (Hz)	δ (ppm)
1'	4,89	d	2,56	98,5	4,21	d	7,12	103,3
2'	3,80	m		68,3, 69,0 et 70,3	3,53	m		71,5 et 73,4
3'	3,80 ou 3,94	m			3,53	m		
4'	3,94 ou 3,80	m			3,84	de	2,40	68,4
5'	3,94	m			3,65	m		72,7
6a'	4,33	dd	5,40/11,24		63,5	4,28	m	63,0
6b'	4,16	m						

En ce qui concerne l'infrarouge, on remarque la disparition de la bande des aromatiques à 3060 cm^{-1} . De plus il y a un élargissement de la bande 3430 cm^{-1} (NH du carbamate) due à la présence de fonctions OH. Les spectres de masse $[(\text{M}+\text{H})^+ 1002]$ confirment également la structure des produits.

III.1.12 Fermeture de cycle par métathèse

La formation de macrocycles par métathèse est réalisée à partir de diènes terminaux par fermeture de cycle. Ainsi, la RCM est en compétition avec la polymérisation des diènes acycliques^{103b} (figure 97).

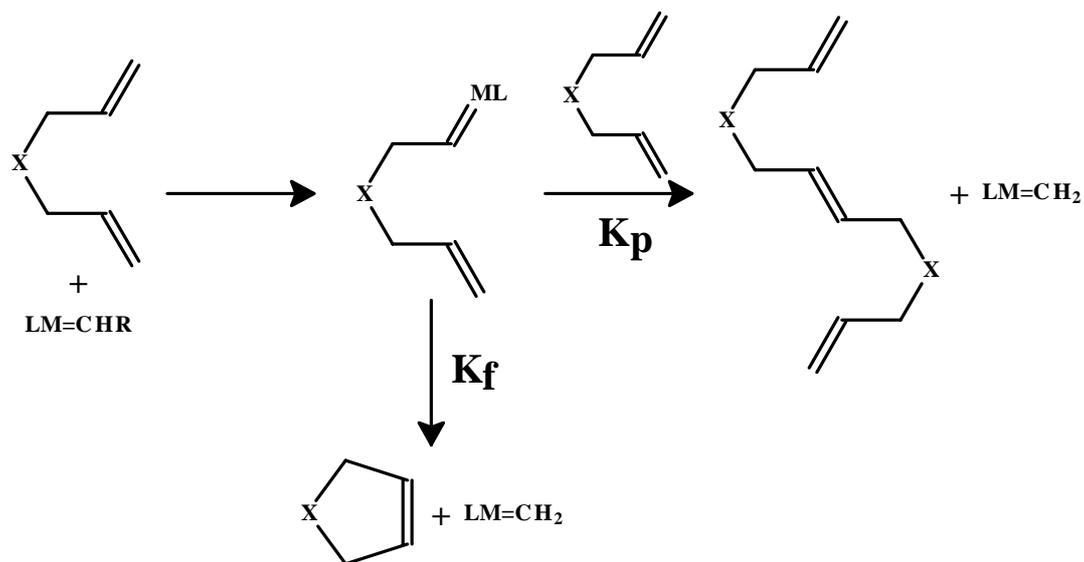


Figure 97 : Compétition entre la formation de macrocycles et la polymérisation (K_f = constante de fermeture du macrocycle ; K_p = constante de polymérisation).

La proportion produit cyclique/polymère est déterminée par le rapport K_f/K_p .

La schéma réactionnel est représenté sur la figure 98.

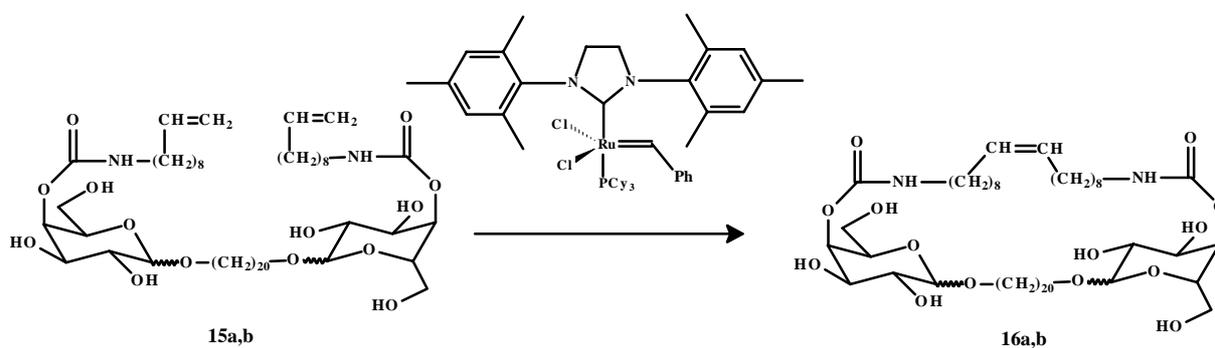


Figure 98 : Fermeture de cycle par métathèse de **15a,b**.

III.1.12.1 Utilisation des propriétés amphiphiles du diène

Nous avons placé le tensioactif ($2,6 \cdot 10^{-5}$ mol) à l'interface entre l'eau (5 mL) et le toluène (0,4 mL). Pour espacer les molécules, et ainsi favoriser la formation de macrocycles, nous avons ajouté 35 équivalents de SDS (dodécylsulfate de sodium). Le catalyseur utilisé est le (1,3-dimésityl-imidazolin-2-ylidène)(tricyclohexylphosphine)dichloro-ruthénium benzylidène, il est soluble dans la phase organique. L'émulsion résultant du mélange de ces produits est schématisée sur la figure 99. Les produits géminés ne sont pas solubles dans l'eau et ne peuvent donc se situer qu'à l'interface.

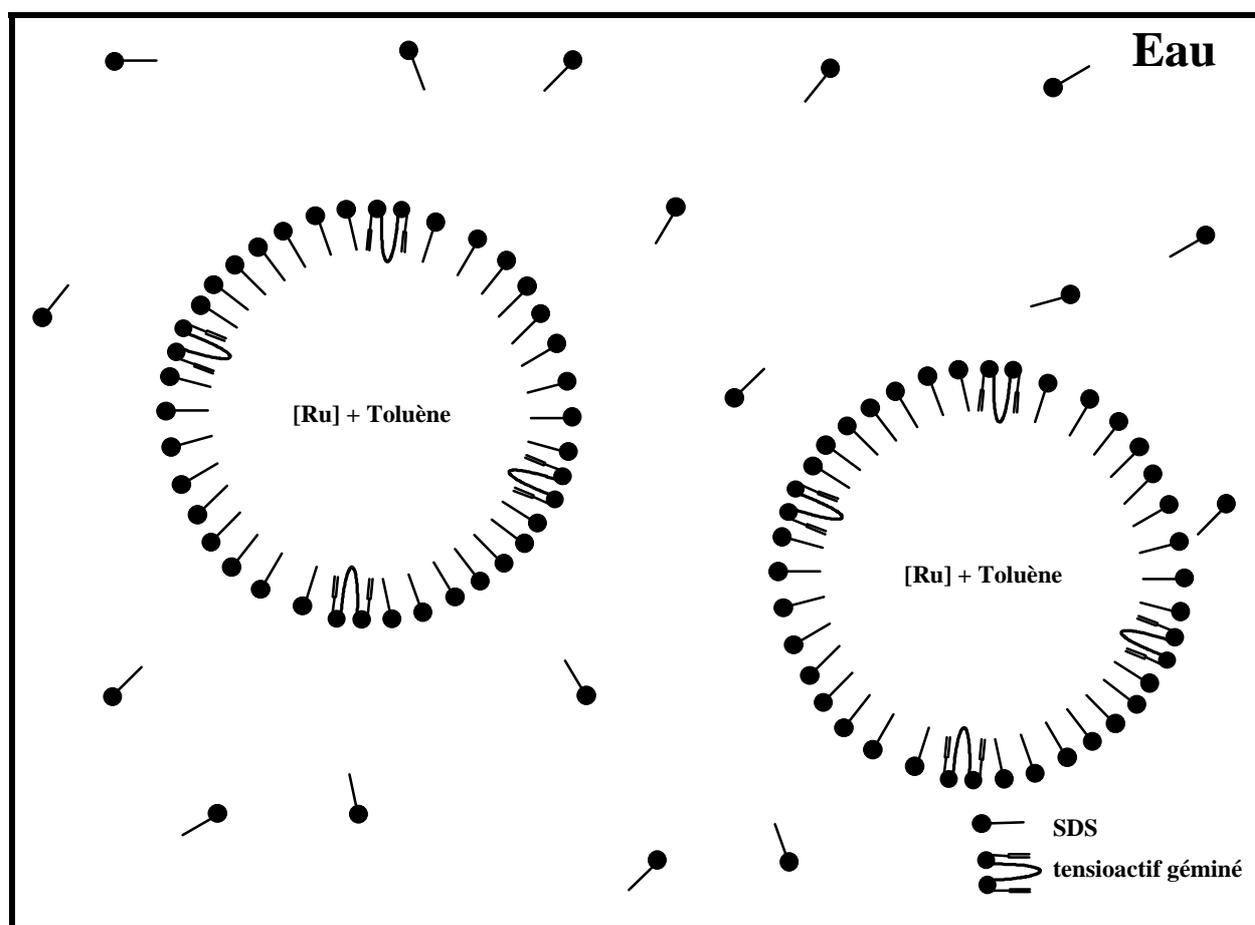


Figure 99 : Schéma de l'émulsion créée pour effectuer la métathèse par fermeture de cycle.

La réaction a lieu à température ambiante pendant cinq jours, elle est suivie par CCM. Il se forme une multitude de produits dont certains ne sont pas élués et sont donc susceptibles d'être des polymères de haut poids moléculaire. Il semblerait que, contrairement à nos prévisions, les tensioactifs n'aient pas été localisés à l'interface eau/toluène mais bien dans le toluène.

III.1.12.2 Utilisation d'une solution très diluée de tensioactif géminé

Pour le composé β , la réaction a lieu dans un milieu très dilué ($C = 0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$). Le solvant utilisé est le mélange dichlorométhane/méthanol 8/1. Le méthanol est ajouté car le produit n'est pas soluble dans le dichlorométhane pur. Le catalyseur utilisé est le (1,3-dimésityl-imidazolin-2-ylidène)(tricyclohexylphosphine)dichloro-ruthénium benzylidène (1,3 équivalents). Il est ajouté en trois fois par des gouttes à gouttes lents. La réaction est réalisée sous argon à température ambiante pendant trois jours. On observe par CCM la formation de deux produits qui sont ensuite séparés sur colonnes de silice. Par RMN, on observe la disparition des doubles liaisons terminales à 5,81 et 4,95 ppm et l'apparition d'une double liaison interne à 5,35 ppm pour les deux produits.

III.2 Détermination de la conformation spatiale des tensioactifs

Cette étude a été réalisée par modélisation moléculaire avec le logiciel Hyperchem[®] 4. On utilise le champ de force MM⁺. Ce champ de force permet de traiter les liaisons et les angles. De plus, il calcule les interactions électrostatiques en utilisant les liaisons dipolaires au lieu d'utiliser les charges ponctuelles, comme la plupart des autres champs de force. Les conformations sont déterminées pour des molécules dans le vide.

On remarque que les galactosides sont repliés sur eux-mêmes (figure 100). De plus, la présence de la double liaison n'entraîne pas de modification spatiale des molécules si ce n'est au bout de la chaîne.

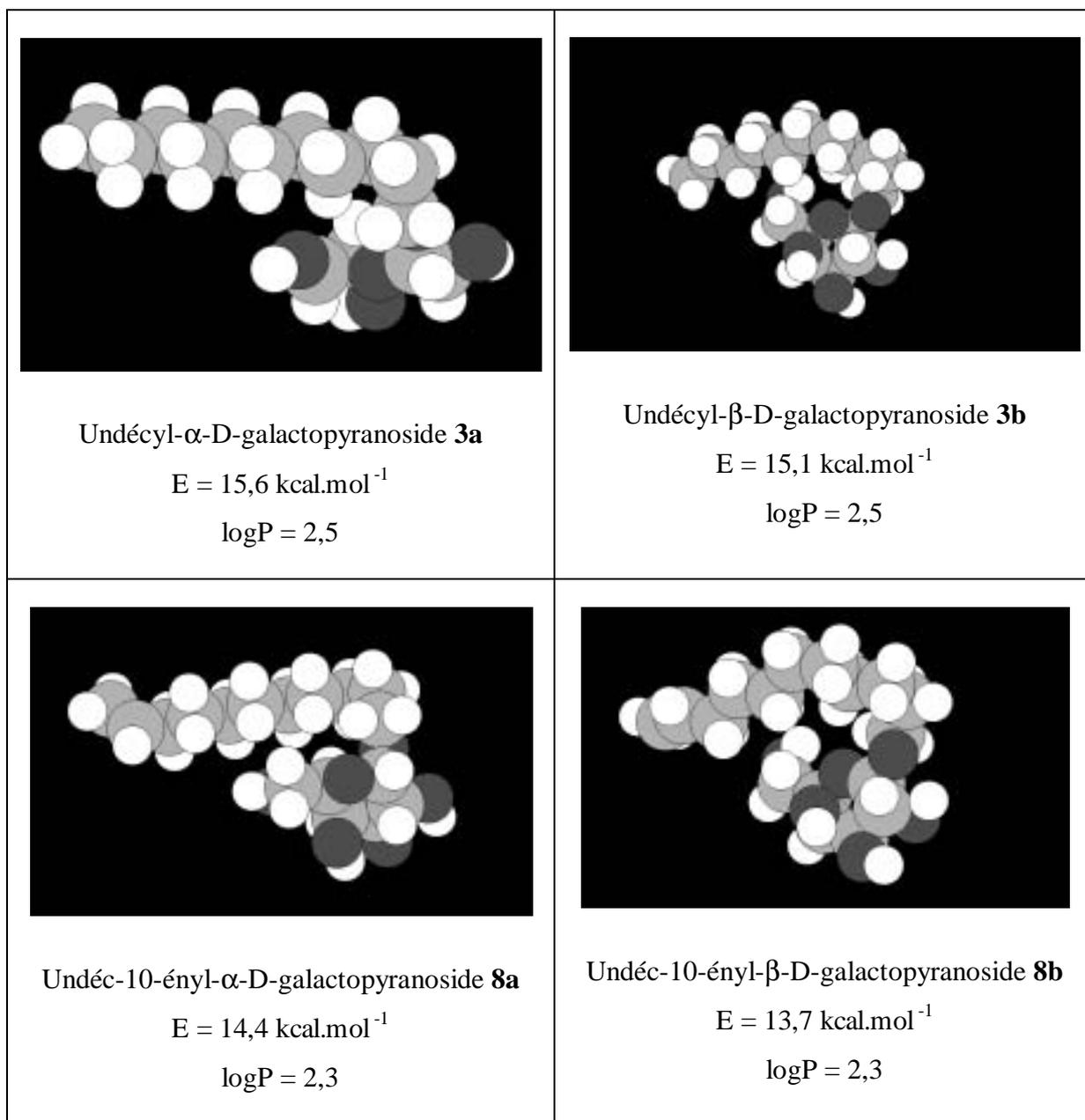


Figure 100 : Résultats des calculs de modélisation moléculaire pour les galactosides

(E : énergie ; $\log P = \log \frac{\text{hydrophobicité}}{\text{hydrophilicité}}$).

L'énergie calculée pour chacun de ces glycosides est de l'ordre de 15 kcal.mol^{-1} . On remarque que les β -galactosides ont une énergie plus basse que les α -galactosides. De plus, l'hydrogénation de la double liaison entraîne un gain d'énergie de plus de 1 kcal.mol^{-1} . De plus, l'hydrophilie des molécules est augmentée par la présence d'une double liaison.

Les dimères, qui ont une chaîne linéaire saturée comprenant vingt carbones, s'enroulent sur eux-mêmes (figure 101).

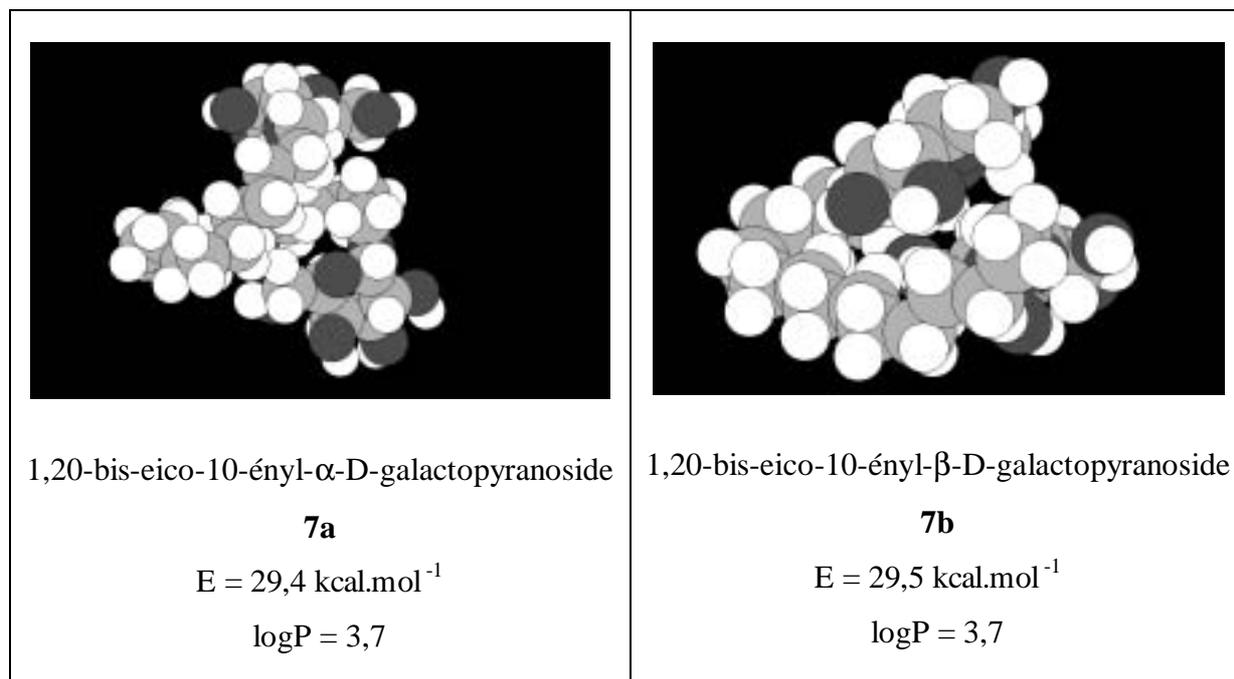


Figure 101 : Résultats des calculs de modélisation moléculaire pour les bolaformes

$$(E : \text{énergie} ; \log P = \log \frac{\text{hydrophobicité}}{\text{hydrophilicité}}).$$

Dans ce cas, nous remarquons que la différence de conformation des sucres n'entraîne pas de changements dans l'énergie des molécules. En effet, dans les deux cas, elle est de l'ordre de $29,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Malgré la diminution relative du nombre de carbones dans la chaîne par galactose entre le bolaforme et le monomère, on observe une légère augmentation de l'hydrophobicité. Ceci sera confirmé lors de l'étude de la solubilité : les bolaformes sont insolubles dans l'eau.

Les composés géminés se replient également sur eux-mêmes. Cependant, les composés α et β n'ont pas le même comportement. Le composé α s'enroule en hélice sur lui-même alors que le composé β forme une boucle à l'intérieur de laquelle passent les deux bras (figure 102).

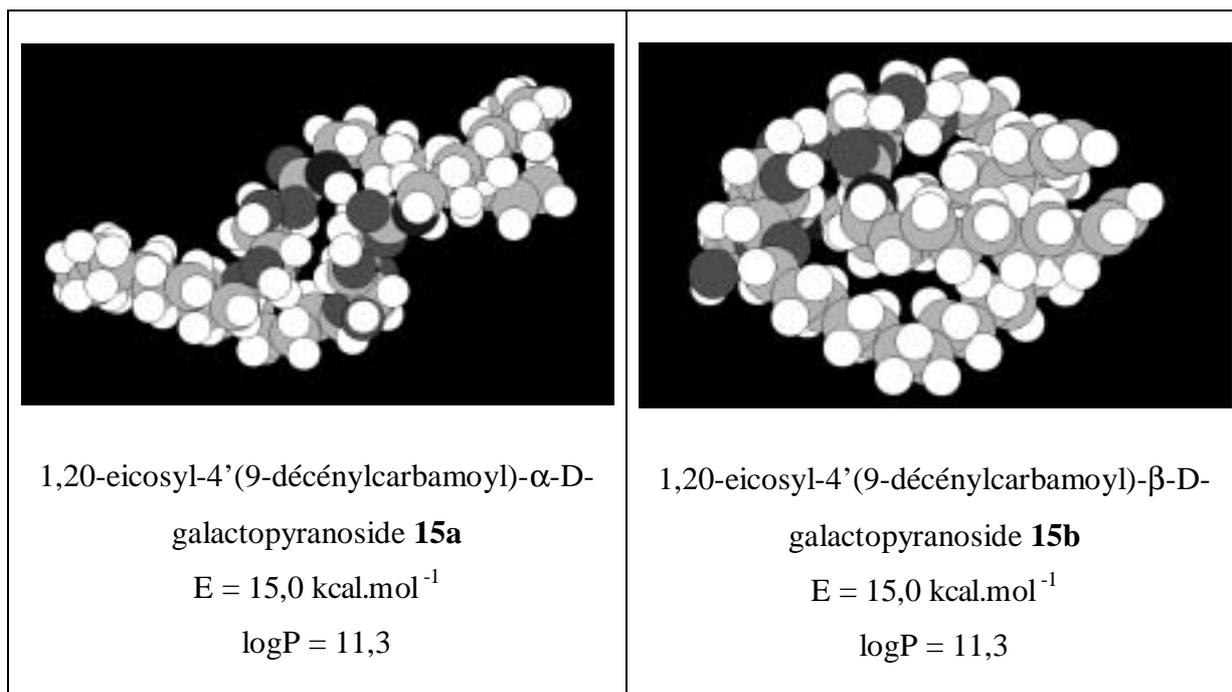


Figure 102 : Résultats des calculs de modélisation moléculaire pour les géminés

$$(E : \text{énergie} ; \log P = \log \frac{\text{hydrophobicité}}{\text{hydrophilicité}}).$$

Comme nous l'attendions, l'hydrophobicité de ces composés est beaucoup plus importante que celle des bolaformes précédemment étudiés. Par contre, malgré l'augmentation de la taille des molécules, on remarque une forte diminution de l'énergie après greffage des deux bras. Celle-ci est due à la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires avec les carbonyles des carbamates. Pour le composé α , on observe la liaison d'un hydrogène porté par un azote avec un oxygène du carbonyle de l'autre bras ; pour le composé β , un oxygène du carbonyle est lié à l'hydroxyle en position 6' sur le même galactose et à l'hydroxyle en position 2' sur l'autre sucre (figure 103). Ces deux liaisons hydrogène expliquent la grande différence d'énergie entre les géminés et les bolaformes. Ceci est confirmé sur les spectres IR des produits **15a** et **15b** qui présentent une délocalisation d'une partie de la bande des carbonyles vers les grandes longueurs d'ondes.

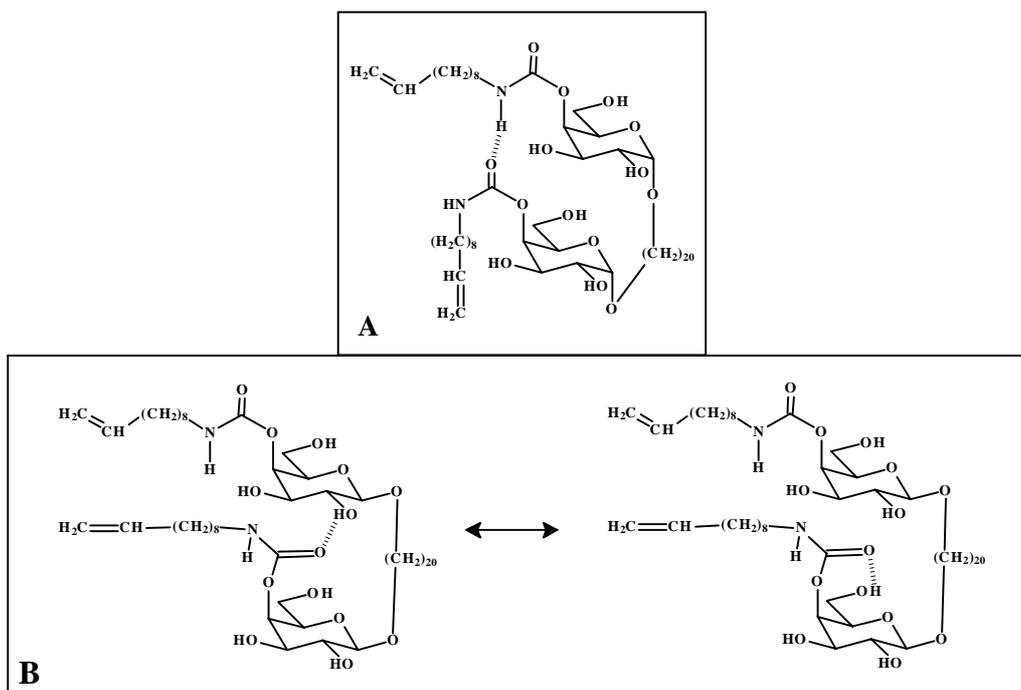


Figure 103 : Représentation des liaisons hydrogène intramoléculaires dans les tensioactifs géminés ; **15a** (A) ; **15b** (B).

III.3 Propriétés de surface des tensioactifs

III.3.1 Solubilité

Nous avons mesuré la solubilité dans l'eau de chacun des produits tensioactifs que nous avons synthétisés. Tous les dimères (bolaformes et géminés) sont insolubles dans l'eau même à très faible concentration et dans l'eau bouillante.

Les tensioactifs monocaténaire, quant à eux, sont partiellement hydrosolubles. Sur la figure 104, on remarque que les produits saturés sont beaucoup moins solubles que les produits ω -insaturés. Cette observation confirme les résultats obtenus par modélisation moléculaire, en effet, les composés saturés sont plus hydrophobes que les composés insaturés. Parallèlement, on observe une solubilité supérieure des anomères β . Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature.¹²²

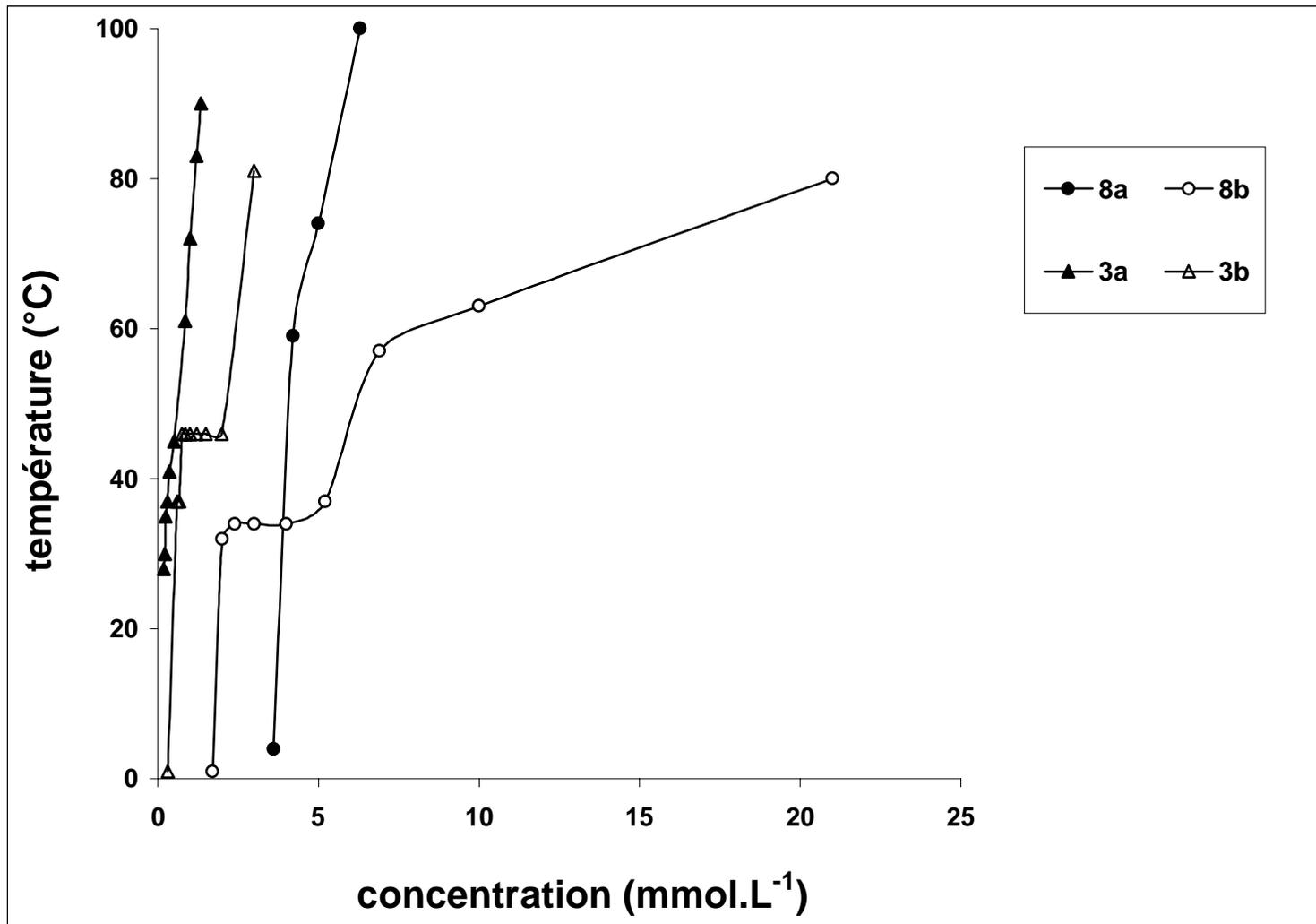


Figure 104 : Solubilités des galactosides dans l'eau.

III.3.2 Les tensioactifs partiellement solubles dans l'eau

La courbe de variation de la tension de surface en fonction du logarithme décimal de la concentration d'un tensioactif a l'allure représentée sur la figure 105.

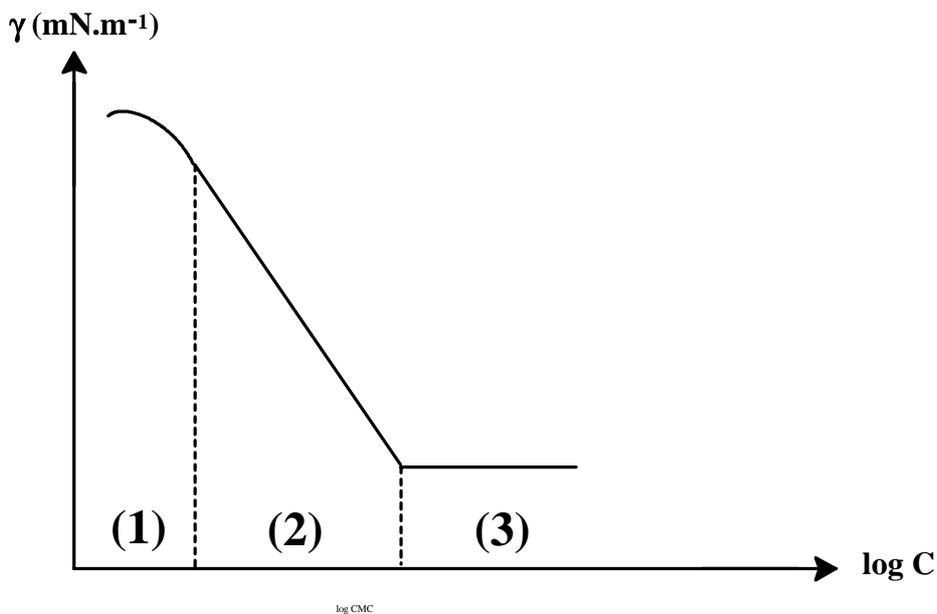


Figure 105 : Courbe de tension de surface en fonction de log C d'un tensioactif dans l'eau.

Les parties (1) et (2) de la courbe correspondent à un équilibre monomère/monocouche de surface. La partie (1) correspondant au remplissage de la monocouche en surface et la partie (2), linéaire, correspondant à la saturation progressive de la solution. La partie (3) correspond à un équilibre entre les monomères, la monocouche de surface et les micelles. La concentration à laquelle les micelles commencent à se former est appelée concentration micellaire critique (CMC) et se situe au point d'intersection des droites (2) et (3). La première partie est rarement visible sur les courbes expérimentales car il faudrait, pour cela, faire des mesures pour des concentrations très faibles. La deuxième partie est celle dans laquelle on applique l'isotherme de Gibbs (10) : $\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a}$. Pour les faibles concentrations, on peut assimiler l'activité à la concentration, celle-ci peut s'écrire sous la forme ci-dessous:

$$\Gamma = -\frac{10^{-3}}{2,3RT} \frac{d\gamma}{d \log C} \quad (22)$$

avec : Γ : concentration de surface en mol.m^{-2} , $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $T = 318 \text{ K}$,
 γ : tension de surface en mN.m^{-1} , C : concentration en mol.L^{-1} .

D'après la relation (11) : $\Gamma = \frac{1}{N_a A}$, on obtient la formule de l'aire par molécule :

$$\boxed{A = \frac{10^{20}}{N_a \Gamma}}, \quad (23)$$

avec : A : aire minimum par molécule en \AA^2 , $N_a = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Γ : concentration de surface en mol.m^{-2} .

C'est aussi sur cette seconde partie de la courbe que l'on peut calculer l'enthalpie libre d'adsorption d'après l'équation (17) : $\Delta G^{\circ}_{ads} = RT \ln a - A_0 \pi$.

$$(26) \Delta G^{\circ}_{ads} = 2,3RT \log C - 6,02A\pi \times 10^{-3},$$

avec : ΔG°_{ads} : enthalpie libre d'adsorption en kJ.mol^{-1} , $R = 8,31.10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,
 $T = 318 \text{ K}$, C : concentration en mol.L^{-1} , $\pi = \gamma_0 - \gamma$: pression en mN.m^{-1} .

C'est, par contre, à l'intersection des parties (2) et (3) que se calcule l'enthalpie libre de micellisation (21) : $\Delta G^{\circ}_{mic} = RT \ln CMC$,

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = 2,3RT \log CMC$$

avec : ΔG°_{mic} : enthalpie libre de micellisation en kJ.mol^{-1} , $R = 8,31.10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,
 $T = 318 \text{ K}$, CMC : concentration micellaire critique en mol.L^{-1} .

Chacun des galactosides synthétisés a fait l'objet d'une étude. Les mesures ont été effectuées à 45°C . Cette température est la plus haute qu'on puisse utiliser ; au delà, l'évaporation est trop importante et entraîne une erreur dans les mesures. Pour les composés ω -undécényl α -D-galactopyranoside, undécyl α -D-galactopyranoside et undécyl β -D-galactopyranoside, la température de Krafft, à partir de laquelle peuvent se former les micelles, est supérieure à 45°C . Nous n'avons donc pas observé la formation de micelles. On observe toutefois un équilibre entre les molécules en surface, les monomères et le solide. On appellera donc la concentration limite entre les parties (2) et (3) de la courbe (figure 105) CAC (concentration d'agrégation critique).

Les résultats des mesures faites sur le galactoside insaturé α sont compilés dans l'annexe 1 et la courbe résultante est tracée sur la figure 106.

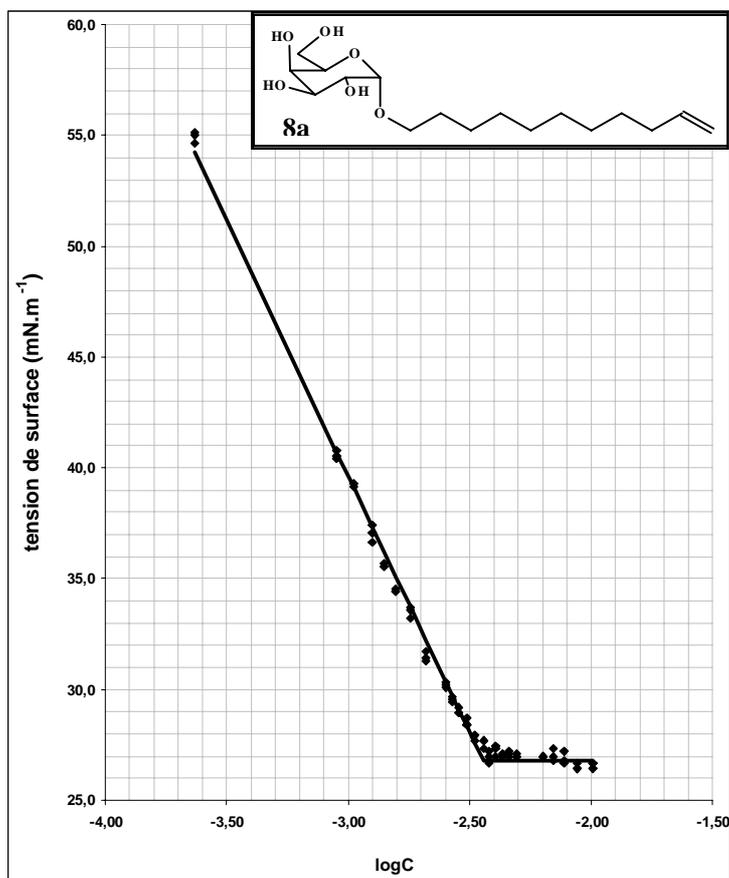


Figure 106 : Courbe de CAC du ω -undécényl α -D-galactopyranoside **8a**.

Sur la courbe, on peut lire directement la pente de la partie linéaire, $(\frac{d\gamma}{d\log C})$, et les coordonnées du point d'intersection des droites ($\log CAC$ et γ_{CMC}) :

- $\frac{d\gamma}{d\log C} = -23,1 \text{ mN.m}^{-1}$,
- $\log CAC = -2,42$,
- $\gamma_{CAC} = 26,8 \text{ mN.m}^{-1}$.

De même, les résultats des mesures de tension de solutions du galactoside insaturé β sont dans l'annexe 1 et la figure 107.

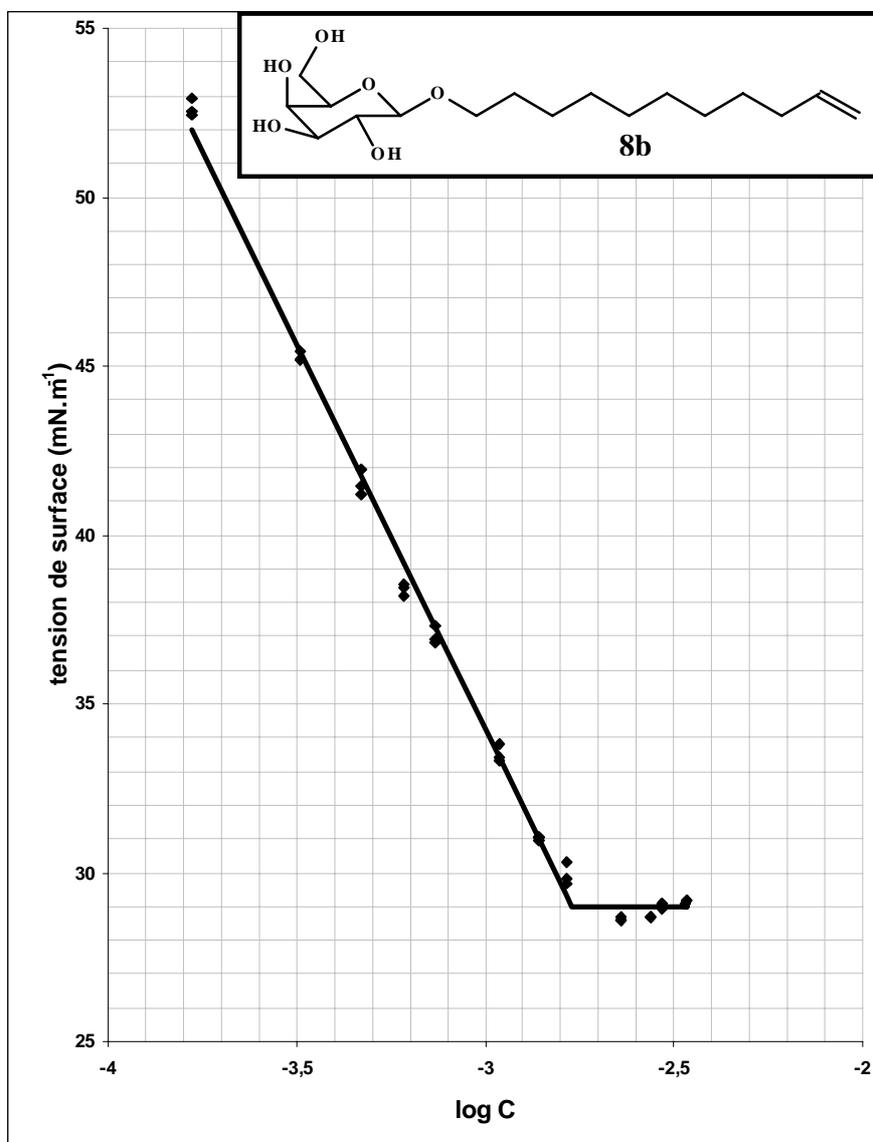


Figure 107 : Courbe de CMC du ω -undécényl- β -D-galactopyranoside **8b**.

- $\frac{d\gamma}{d\log C} = -22,8 \text{ mN.m}^{-1}$,
- $\log \text{CMC} = -2,77$,
- $\gamma_{\text{CMC}} = 29,0 \text{ mN.m}^{-1}$.

Pour le α -galactoside saturé, les résultats sont compilés dans l'annexe 1 et la figure 108.

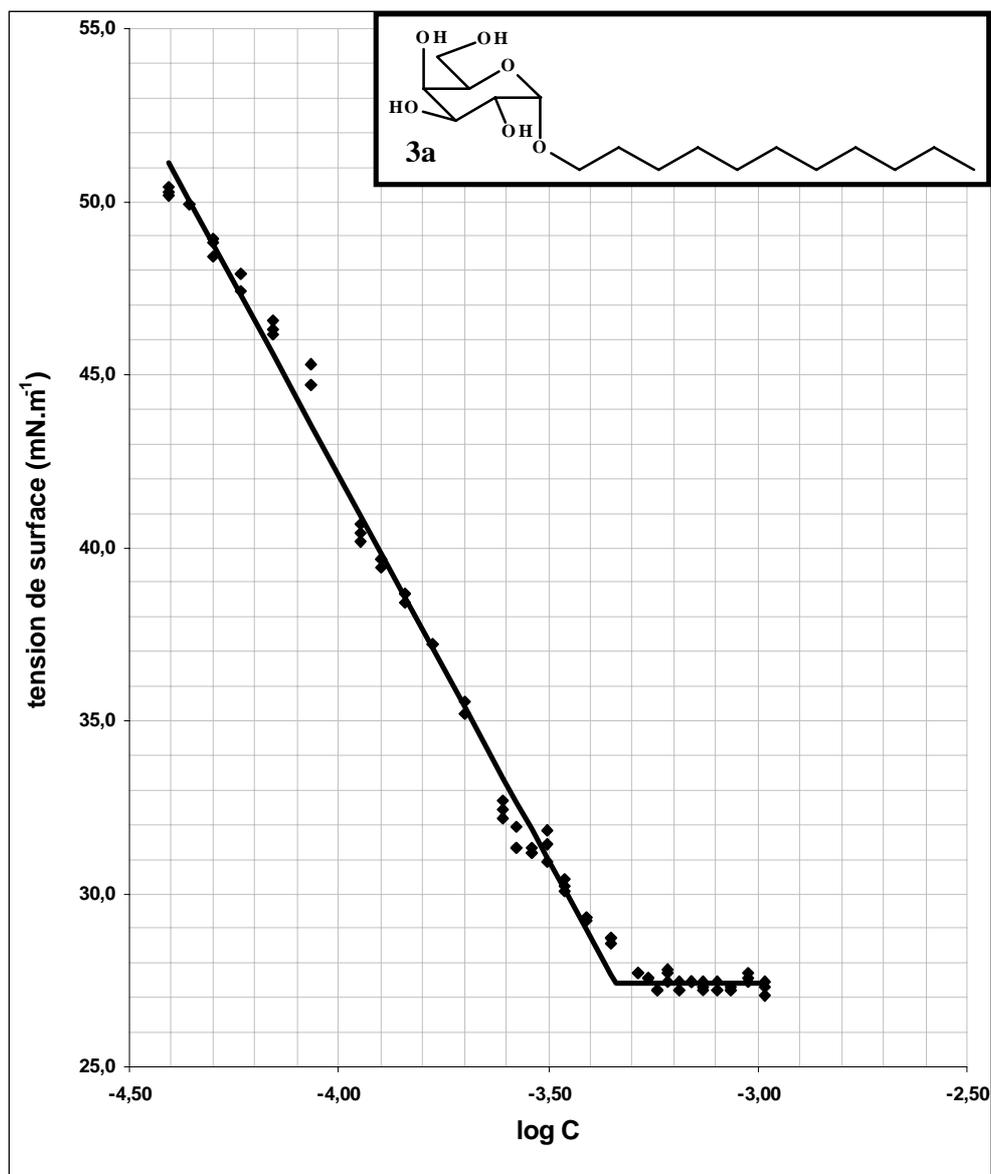


Figure 108 : Courbe de CMC du undécyl- α -D-galactopyranoside **3a**.

- $\frac{d\gamma}{d\log C} = -22,2 \text{ mN.m}^{-1}$,
- $\log \text{CAC} = -3,34$,
- $\gamma_{\text{CAC}} = 27,4 \text{ mN.m}^{-1}$.

Le β -galactoside saturé a également été étudié. Les résultats sont compilés dans l'annexe 1 et sur la figure 109.

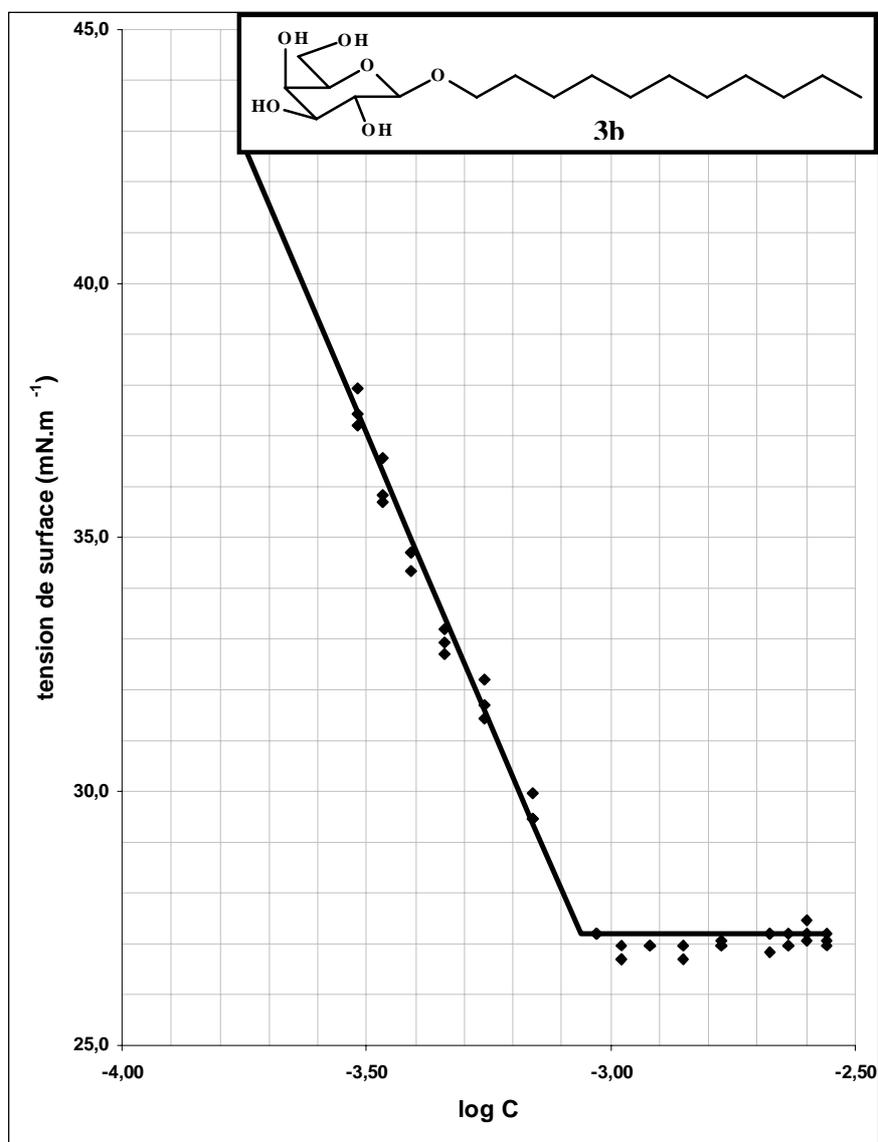


Figure 109 : Courbe de CAC du undécyl- β -D-galactopyranoside **3b**.

- $\frac{d\gamma}{d\log C} = -22,6 \text{ mN.m}^{-1}$,
- $\log \text{CAC} = -3,06$,
- $\gamma_{\text{CAC}} = 27,2 \text{ mN.m}^{-1}$.

Sur la figure 110, on peut observer les courbes que nous avons obtenues pour chacun des galactosides.

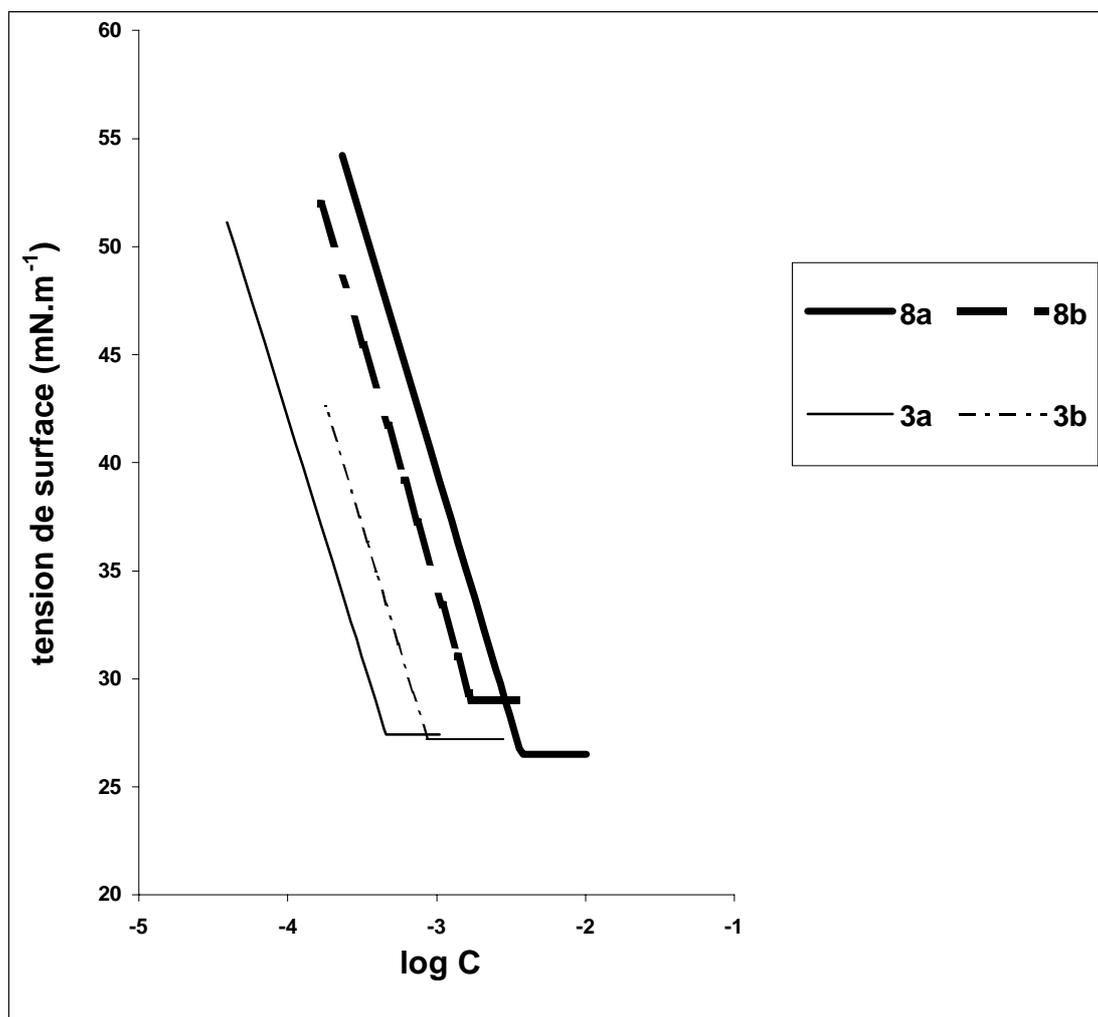


Figure 110 : Récapitulatif des courbes de tension de surface pour le galactosides.

Nous pouvons tout d'abord observer que l'excès de surface Γ et l'aire par molécule A sont sensiblement les mêmes pour chacun des galactosides. Notamment, la conformation du sucre n'a pas d'influence sur ces grandeurs (tableau 24). La tension minimum pouvant être atteinte (γ_{CMC} ou γ_{CAC}) est inférieure à 30 mN.m^{-1} , ce qui est en accord avec la littérature.^{56,122} En effet, Matsumura et coll. ont mesuré la tension de surface à la CMC du décyl- β -D-galactopyranoside ; celle-ci est de 28 mN.m^{-1} à 25°C .

Tableau 24 : Grandeurs calculées à partir des courbes de CMC et de CAC.

	CAC ou CMC (mmol.L ⁻¹)	Excès de surface Γ (mol.m ⁻²)	Aire par molécule (Å ²)
8a	3,80	$3,80 \cdot 10^{-6}$	44
8b	1,70	$3,75 \cdot 10^{-6}$	44
3a	0,46	$3,65 \cdot 10^{-6}$	46
3b	0,87	$3,72 \cdot 10^{-6}$	45

Les concentrations d'agrégation critique des galactosides saturés sont beaucoup plus faibles que celles des produits insaturés. De plus, il n'y a pas de rapport entre la conformation du carbone anomérique du produit et la concentration micellaire critique ; pour les produits saturés, c'est l'anomère β qui a la plus grande CAC (0,93 mmol.L⁻¹ contre 0,52 mmol.L⁻¹ pour l'anomère α) alors que pour le composé insaturé, c'est l'anomère α qui a la CAC la plus importante (3,80 mmol.L⁻¹ contre 1,66 mmol.L⁻¹ pour le composé β). Ce phénomène a déjà été reporté pour des glucosides étudiés à 50°C^{63b} (tableau 25).

Tableau 25 : CMC de quelques glucosides à 50°C.

Glucoside	CMC (mmol.L ⁻¹)
Octyl- α -D-gluco-pyranoside	17,0
Octyl- β -D-gluco-pyranoside	11,2
Décyl- α -D-gluco-pyranoside	1,60
Décyl- β -D-gluco-pyranoside	1,61

Les enthalpies libres d'adsorption (tableau 26) sont toutes du même ordre de grandeur (20 kJ.mol⁻¹) mais sont grandes par rapport a celles des decylglucosides (10 kJ.mol⁻¹).^{63b}

Tableau 26 : Récapitulatif des enthalpies libres d'adsorption, de micellisation et d'agrégation des tensioactifs solubles étudiés.

	$\Delta G^{\circ}_{\text{agr}}$ ou $\Delta G^{\circ}_{\text{mic}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ.mol ⁻¹)
8a	-14,7	-21,8
8b	-16,8	-24,5
3a	-20,3	-27,9
3b	-18,6	-26,0

Nous pouvons également déterminer la température de Krafft du composé **8b** (figure 111), celle-ci correspond à l'ordonnée du point d'abscisse CMC, sur la courbe de solubilité. Cette température de Krafft est de 1°C.

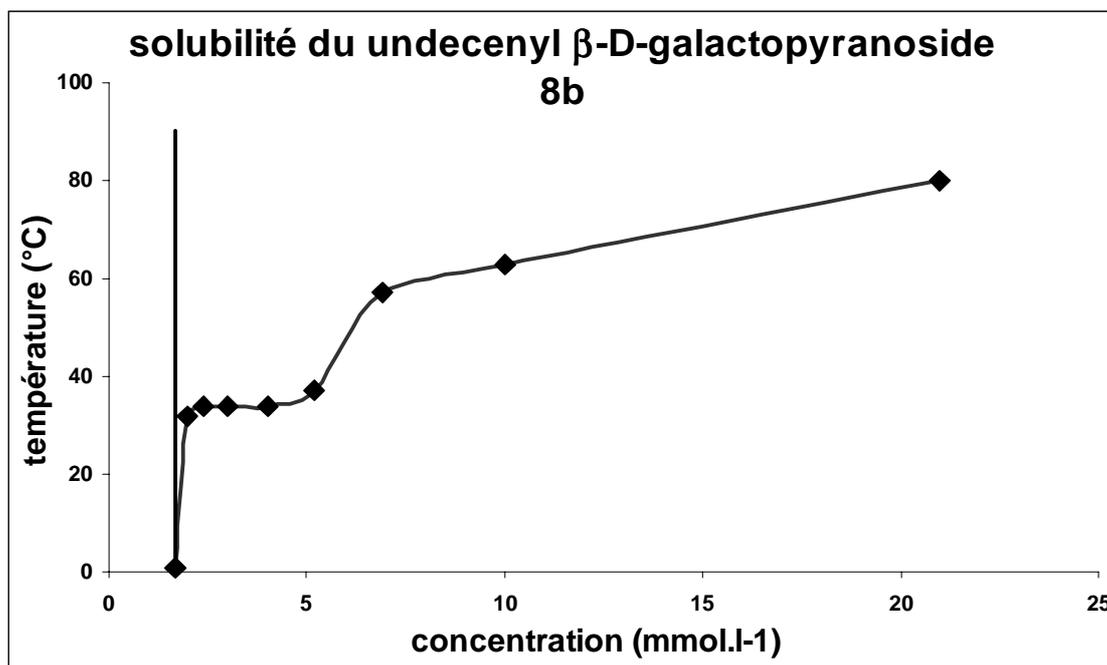


Figure 111 : Température de Krafft du produit **8b**.

III.3.3 Les tensioactifs insolubles dans l'eau

Chacun des quatre tensioactifs bolaformes et géminés a été analysé par compression de monocouche moléculaire. Une cuve en polypropylène (de longueur 13,7 cm), surmontée de deux barrières en téflon dont une mobile est totalement remplie d'eau. On dépose quelques gouttes d'une solution très diluée du produit analysé et on comprime la surface en rapprochant les deux barrières de 0,5 en 0,5 cm (de 12 cm à 2,5 cm). La tension de surface est mesurée à l'aide d'une balance électromagnétique. Les mesures sont faites à une température de 292 K.

Les deux tensioactifs bolaformes sont en solution dans du méthanol. Les solutions ont pour concentration $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le bolaforme α et $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le bolaforme β . La mesure est faite sur de l'eau salée (1 M) de manière à éviter tout risque de solubilisation des tensioactifs.

Les deux tensioactifs géminés sont en solution dans un mélange méthanol/acétate d'éthyle. Les solutions ont pour concentration $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le géminé α et $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le géminé β . Les résultats obtenus sont compilés dans l'annexe 2 et sur les figures ci-dessous (figures 112 à 115).

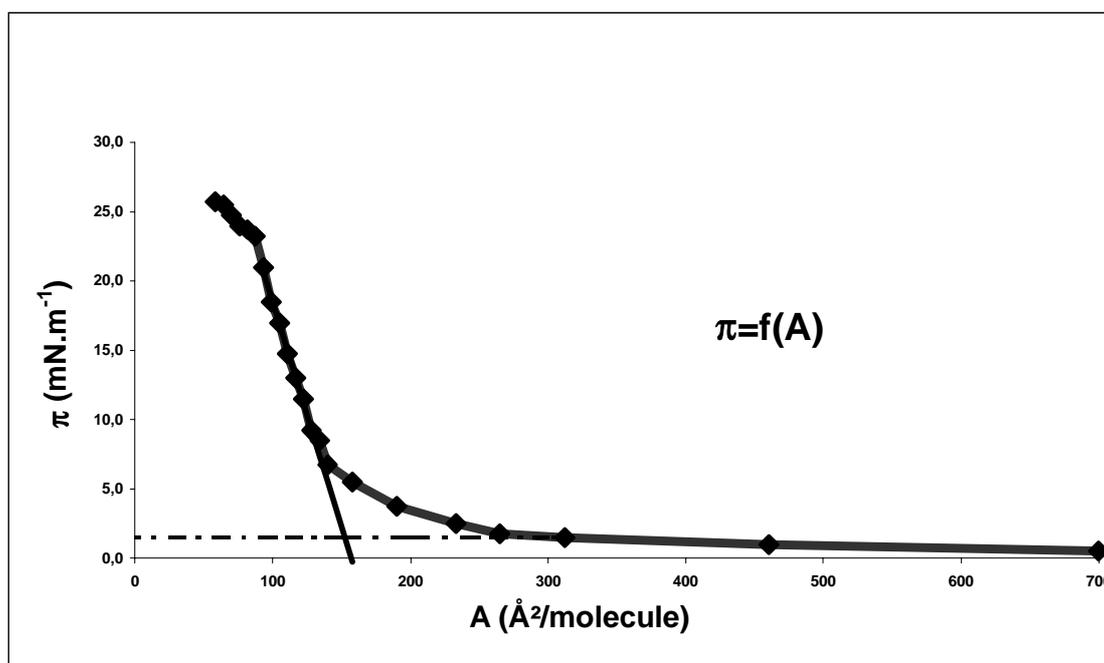


Figure 112 : Isotherme de compression d'une monocouche moléculaire de 1,20-bis-eicosyl- α -D-galactopyranoside.

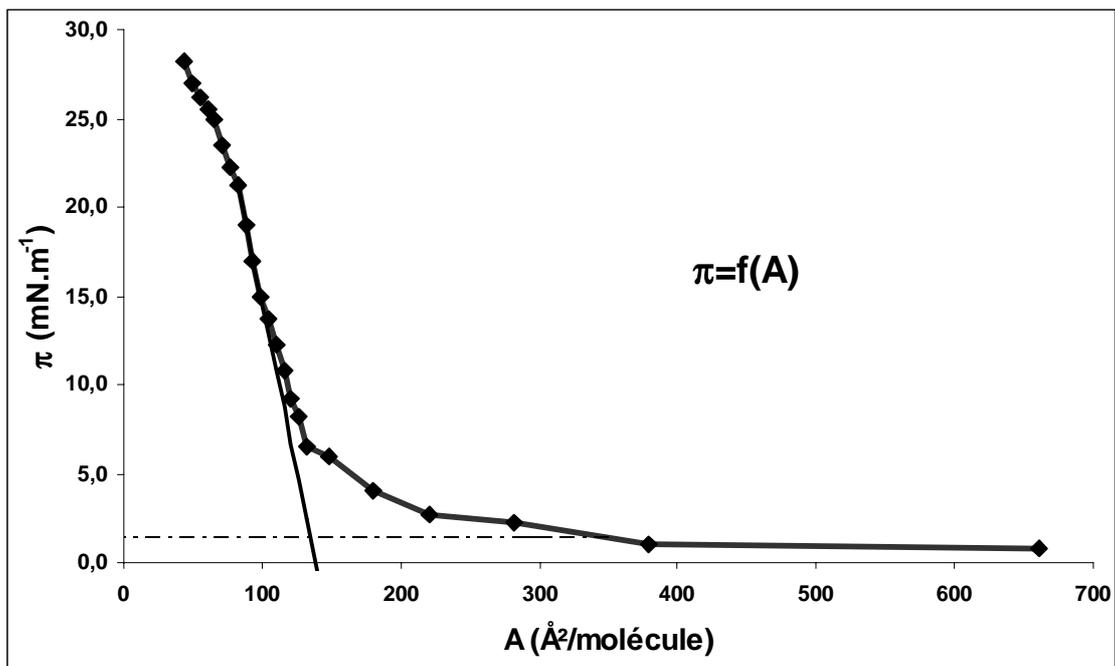


Figure 113 : Isotherme de compression d'une monocouche moléculaire de 1,20-bis-eicosyl-β-D-galactopyranoside.

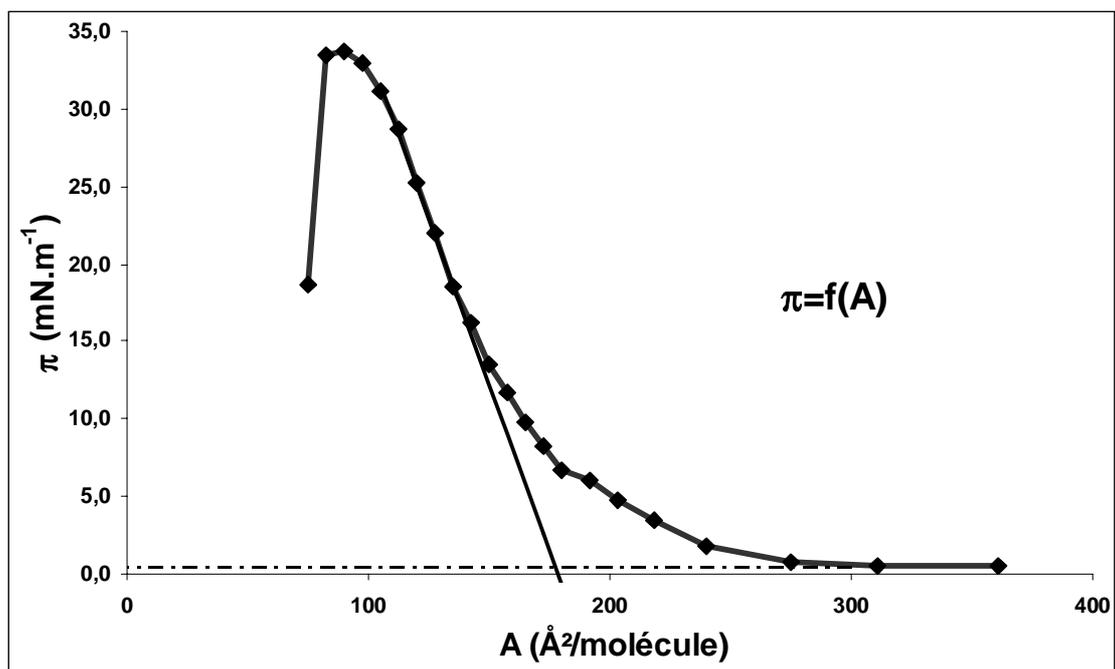


Figure 114 : Isotherme de compression d'une monocouche moléculaire de 1,20-bis-eicosyl-(4'(9-décénylcarbamoyl))-α-D-galactopyranoside.

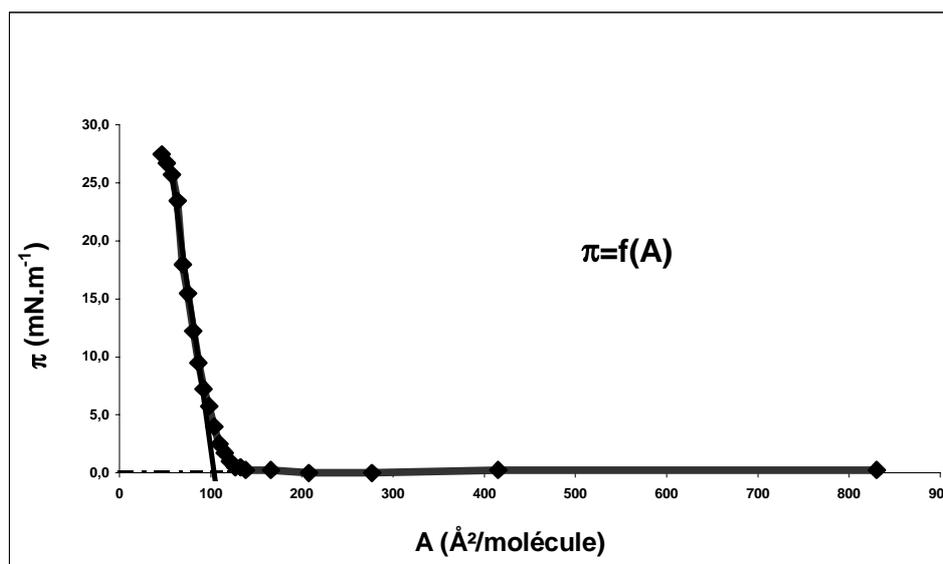


Figure 115 : Isotherme de compression d'une monocouche moléculaire de 1,20-bis-eicosyl-(4'(9-décénylcarbamoyle))-β-D-galactopyranoside.

De ces courbes, nous avons déduit la pression au moment du « collapse » (ou écroulement, la monocouche se rompt et les molécules se chevauchent), l'aire limite par molécule A_0 et le « lift off » ou aire à laquelle il commence à y avoir des interactions entre les molécules (tableau 27).

- L'aire limite est mesurée par extrapolation à pression nulle de la partie linéaire de la courbe.
- Le « lift off » correspond au début de l'augmentation de la pression¹²³.
- Le « collapse » correspond à la fin de la partie linéaire de l'isotherme.

Tableau 27 : Données tirées des isothermes de compression des tensioactifs insolubles.

Composé	Aire limite A_0 (Å ²)	« Lift off » (Å ²)	Pression au « collapse » (mN.m ⁻¹)
7a	156	312	23
7b	138	322	21
15a	178	280	31
15b	104	130	26

Figure 116 : Conformation présumée des tensioactifs dans les films monocouches comprimés.

Sur la figure 116, on peut voir la différence entre les isothermes de compression de toutes les molécules insolubles étudiées. On remarque que les pentes des isothermes de compression du géminé β est plus abrupte que les pentes de celles des bolaformes et du géminé α . On peut en déduire que ces derniers se comportent comme des liquides de surface alors que le géminé β se comporte comme un solide de surface. De plus, les « lift off » des composés bolaformes (de l'ordre de 320 \AA^2) montrent qu'il y a des interactions entre les molécules avant qu'elles se touchent. Ce phénomène montre un comportement de gaz de surface dans le domaine de grandes aires par molécules.

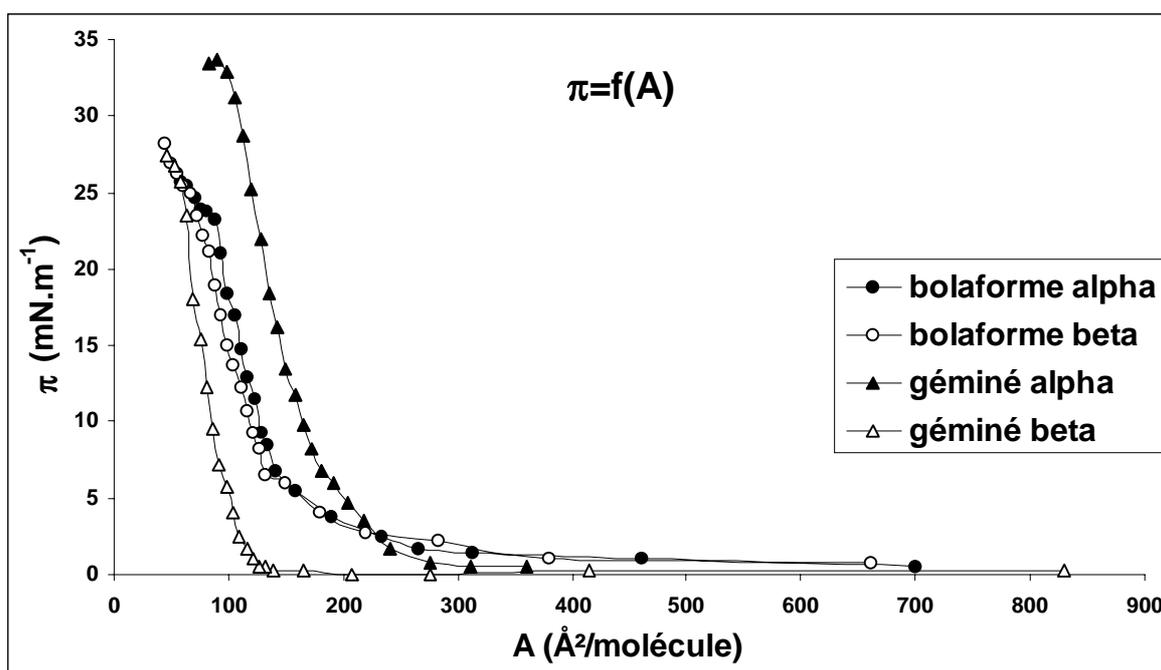


Figure 116 : Isothermes de compression des tensioactifs insolubles étudiés.

A partir de l'aire limite (tableau 27), nous avons déduit la conformation présumée des tensioactifs insolubles dans les monocouches comprimées. Pour les deux composés α , la chaîne hydrocarbonée est désordonnée et les têtes polaires sont éloignées (figure 117). Dans le cas du géminé α , l'addition de deux chaînes supplémentaires entraîne l'étirement de la chaîne principale, et ainsi, augmente l'aire limite.¹²⁴ Le bolaforme β est plus petit à la surface de l'eau que le même composé dans la conformation α . De cette manière, les galactoses sont moins éloignés ($A_0 = 138 \text{ \AA}^2$ au lieu de 156 \AA^2 pour le bolaforme α). Dans ce cas, l'addition de deux chaînes alkyles entraîne l'effet inverse, c'est à dire une diminution de l'aire limite ainsi qu'un comportement de solide de surface que nous avons déjà mentionné.

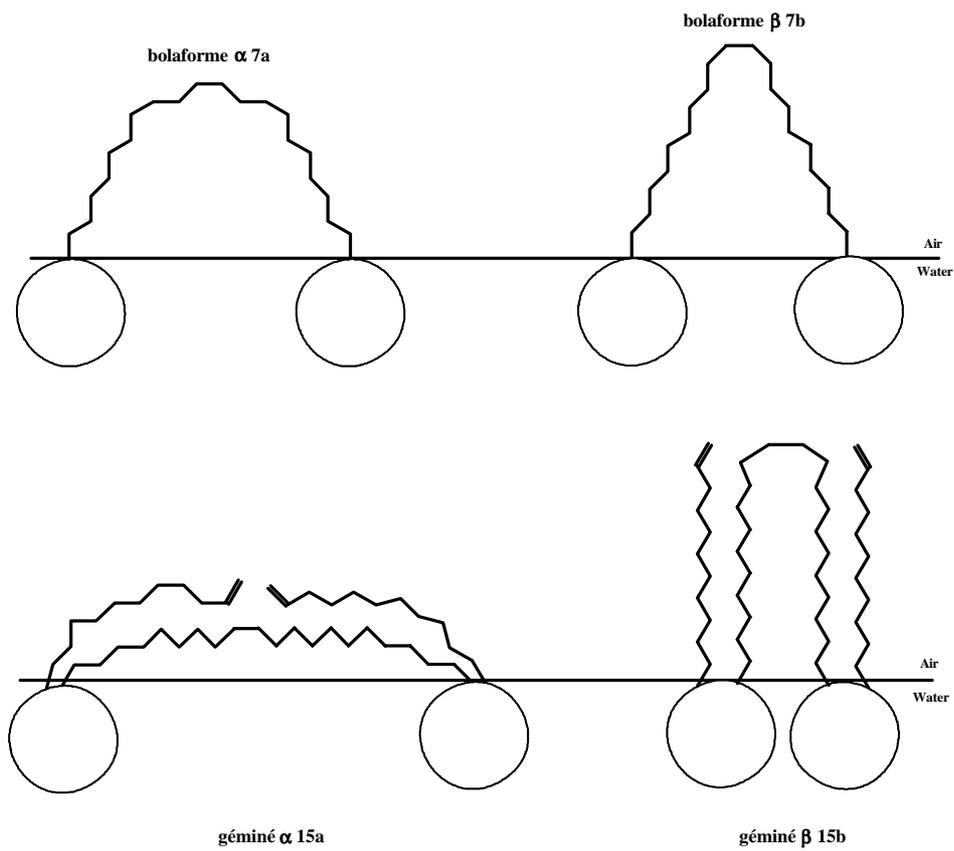


Figure 117 : Conformation présumée des tensioactifs dans les films monocouches comprimés.

IV. Conclusion

Nous avons synthétisé des tensioactifs dérivés du galactose. Pour cela, nous avons utilisé l'activation par rayonnement micro-ondes, qui nous a permis de diminuer les temps de réaction de certaines étapes, notamment la glycosylation. Nous avons utilisé la réaction de métathèse pour effectuer l'homodimérisation de galactosides ω -insaturés. Les dimères sont obtenus avec de bons rendements (de l'ordre de 80%). La structure de chaque molécule a été confirmée par RMN du proton, spectrométrie de masse et spectroscopie IR. Les conformations spatiales de chacune des molécules amphiphiles synthétisées ont été déterminées par modélisation moléculaire. Nous avons également analysé les propriétés de surface de ces molécules. Les concentrations d'agrégation critiques et les aires par molécule à la surface de l'eau des molécules partiellement solubles (galactosides) ont été mesurées. Pour les tensioactifs insolubles (bolaformes et géminés), nous avons mesuré l'aire par molécule à la surface de l'eau et nous avons déterminé les conformations des molécules à l'intérieur des monocouches comprimées.

Par la suite, nous proposons d'optimiser les conditions de certaines réactions telles que la benzylation sélective, la débenzylation et la formation des macrocycles par métathèse. Nous souhaitons aussi appliquer la stratégie utilisée à la synthèse de molécules amphiphiles dérivées de disaccharides. Les tensioactifs ainsi synthétisés seront plus solubles que les dérivés du galactose que nous avons étudiés ici, et, seront ainsi plus faciles à utiliser notamment comme vésicules.

Conclusion générale

Nous avons synthétisé des produits dérivés de la cellulose et du galactose.

Des plastiques ont été fabriqués par estérification de la cellulose en phase homogène. Cette estérification a pu être réalisée en une minute grâce à l'utilisation des micro-ondes. Les esters d'une large gamme de degré de substitution ont été obtenus. Leurs caractéristiques physiques (mécaniques et thermiques) ont été étudiées pour les esters de cellulose. Les meilleures propriétés ont été obtenues pour un ester de cellulose de DS 1,9. Nous avons également commencé l'étude de la biodégradation des esters de cellulose. Les résultats obtenus, bien qu'issus d'une étude préliminaire sont très encourageants. L'étude sera poursuivie, et à terme, les esters de cellulose pourront être synthétisés à l'échelle industrielle et remplacer les plastiques polluants issus des hydrocarbures.

La synthèse des tensioactifs à haute valeur ajoutée à partir du galactose a également été concluante. Nous avons réussi à synthétiser de nouvelles molécules énantiomériquement pures avec des structures et des propriétés diverses ; l'utilisation de la réaction de métathèse nous a permis d'obtenir des structures dimériques : bolaformes et géminés. Les structures synthétisées ont été caractérisées par résonance magnétique nucléaire et par spectrométrie de masse. Nous avons également déterminé les propriétés tensioactives de ces molécules amphiphiles. Nous voulons, par la suite, appliquer cette méthodologie au lactose, ce qui permettra de le valoriser sous forme de tensioactif. L'utilisation d'un disaccharide permettra également d'obtenir des structures plus hydrophiles.

Partie expérimentale

I. Réactifs et solvants

I.1 Réactifs

A l'exception du chlorure de lithium anhydre, conservé au dessiccateur, et du méthylate de sodium, du DABCO, et des catalyseurs de métathèse, conservés à 4°C, tous les réactifs utilisés sont conservés à température ambiante : soude 98+% (Carlo Erba Reagenti) ; chlorure de lithium anhydre 99% (Prolabo) ; acide sulfurique 95% (Prolabo) ; acide chlorhydrique 0,1M Normadose™ (Prolabo) ; azidure de sodium 99% (Prolabo) ; Célite® 545 (Prolabo) ; Résine H⁺ IRN-77 Amberlite® (Prolabo) ; cellulose microcristalline pure ≈ 20 μ (Aldrich) ; undécanol 99% (Aldrich) ; chlorure de benzoyle 99% (Aldrich) ; bicarbonate de sodium 99% (Aldrich) ; solution de méthanolate de sodium 0,5 M dans le méthanol (Acros) ; 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) 97% (Acros) ; N,N-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP) 99% (Acros) ; chlorure d'acide laurique 98% (Acros) ; undécéno1 99+% (Acros) ; β-D-galactose-pentaacétate 99+% (Acros) ; chlorure de zinc 98% (Acros) ; rhodium sur alumine 5% (Acros) ; anhydride acétique 99+% (Janssen Chimica) ; sulfate de magnésium 1% H₂O maximum (SDS) ; bis(tricyclohexylphosphine)benzylidènedichlororuthénium(IV) (catalyseur de Grubbs) (Strem Chemicals) ; tricyclohexylphosphine[1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidène]benzylidènedichlororuthénium(IV) (Strem Chemicals) ; Argon (L'Air Liquide) ; dihydrogène (L'Air Liquide) ; chlorure d'acide 10-undécylénique 97+% (Fluka) et alumine GFSC 1,6 mm broyée (aimablement fournie par Dr. Joël Barrault du CNRS Poitiers).

I.2 Solvants

Sauf indication contraire, tous les solvants sont utilisés sans purification complémentaire : chloroforme 99,9%, dichlorométhane 99,8%, éther de pétrole 40-65°C, acétate d'éthyle 99% (SDS), méthanol 99,99%, acétone (Fisher), N,N-diméthylacétamide (DMA) 99% (Aldrich), éthanol absolu (Prolabo).

Les solvants anhydres sont conservés en présence de chlorure de calcium : toluène anhydre 99,8% (Aldrich), pyridine anhydre 99,8+% (Fluka).

Les solvants deutérés sont conservés à 4°C :CDCl₃ 99,8% 0,03%TMS (Eurisotop) ; CD₃OD 99,8% 0,03% TMS (Eurisotop) ; Pyridine d₅ 99,5% (Eurisotop).

II. Activation micro-ondes

II.1 Four micro-ondes domestique

Il s'agit d'un four micro-ondes de puissance 750 W (Goldstar).

II.2 Réacteur micro-ondes de laboratoire

Le réacteur utilisé est un Synthewave® 402 (Prolabo) d'une puissance maximum de 300 W. L'appareil est piloté par ordinateur et l'asservissement peut être fait en température ou en puissance. La température est lue avec une sonde infra rouge placée sous l'échantillon.

III. Chromatographie

Les chromatographies sur couche mince analytiques sont réalisées sur des plaques d'aluminium Merck recouverte d'un gel de silice 60F₂₅₄ pour la phase directe ou RP-18F₂₅₄ pour la phase inverse. La révélation se fait par UV ou par pulvérisation d'une solution à 1% d'orcinol sulfurique dans du méthanol suivie du brûlage de la plaque.

Les chromatographies sur couche mince préparatives sont réalisées sur des plaques de verre sur lesquelles est étalé un gel de silice Merck 60F₂₅₄. La révélation se fait par UV ou sous atmosphère de diiode.

Les colonnes chromatographiques phase directe sont réalisées avec un gel de silice Merck MCL-CHROM de granulométrie : 15 à 40 μm .

Les colonnes chromatographiques phase inverse moyenne pression sont réalisées sur un appareil Jobin Yvon Miniprep LC avec une phase Merck Li Chrosorb® RP-18 10 μm .

IV. Mesures physiques

Les températures de fusion des produits solides sont mesurées sur un banc Leica VM HB system Kofler.

La spectroscopie RMN est réalisée dans le Service Commun de l'Université de Limoges par le Docteur Yves Champavier sur un appareil Bruker DPX-400 fonctionnant à une fréquence de 400,13 MHz pour le proton et 100,62 MHz pour le carbone 13. La référence utilisée est le TMS. Les déplacements δ sont mesurés en ppm et les constantes de couplage J sont mesurées en Hz.

La spectrométrie IR est réalisée sur un FT-IR Spectrometer SPECTRUM 1000. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} .

Les mesures de polarité sont réalisées sur un appareil JASCO DIP-370 Digital polarimeter à 20°C dans une cuve longue de 10 cm.

V. Caractérisation des esters de cellulose

V.1 Mise en forme des films plastiques (Casting)

L'ester de cellulose est dissout dans 30 mL de chloroforme puis le solvant est évaporé à l'air libre.

V.2 Calcul du degré de substitution par dosage en retour

Une prise de 100 mg d'ester de cellulose est mise en présence de 5 mL d'une solution éthanolique de soude à 0,25 M pendant une nuit à 40°C. La solution résultante est dosée par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Le premier volume équivalent (soude restante) est déterminé avec de la phénolphtaléine. Le second volume équivalent (laurate de sodium formé) est déterminé avec du rouge de méthyle.

$$n_{ag} = (V_2 - V_1) \times [HCl]$$

$$DS = \frac{M_{ug}}{\frac{m_e}{n_{ag}} (M_{ag} - M_{H_2O})}$$

avec

- n_{ag} = quantité d'acide gras
- V_1 = premier volume équivalent
- V_2 = deuxième volume équivalent
- $[HCl]$ = concentration de la solution d'acide chlorhydrique = 0,1 M
- M_{ug} = masse molaire d'une unité anhydroglucose = 162,14 g.mol⁻¹
- M_{ag} = masse molaire de l'acide laurique = 200,32 g.mol⁻¹
- M_{H_2O} = masse molaire de l'eau = 18,02 g.mol⁻¹
- m_e = masse de la prise d'ester.

V.3 Calcul du degré de substitution par RMN du proton

Le spectre est réalisé sur l'ester dissout dans du chloroforme deutéré. Le spectre se divise en trois parties : les protons des glucoses entre 2,75 et 5,50 ppm, les protons des CH₃ terminaux des chaînes à 0,89 ppm et les autres protons des chaînes entre 1,20 et 2,32 ppm.

$$DS = \frac{10 \times I_{CH_3}}{3 \times I_g + I_{CH_3}}$$

avec

- I_{CH_3} = intégration des protons des CH₃ terminaux
- I_g = intégration des protons des glucoses.

V.4 Essais mécaniques en traction

Les tests de tension uniaxiale ont été réalisés à l'IUT génie civile d'Egletons sur une dizaine d'échantillons identiques. L'appareillage utilisé est une machine comprenant deux mors, l'un fixe, l'autre mobile dont le mouvement vertical a une vitesse de traction constante de 500 mm.min⁻¹.

Les échantillons ont une largeur homogène (l). La mesure de l'épaisseur a été effectuée à l'aide d'un Palmer en neuf points. La largeur entre les mors est notée h.

V.5 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été menées au laboratoire SPCTS (Sciences et Procédés Céramiques et Traitements de Surface). L'expérience a été effectuée à l'aide d'une microbalance Sétaram B85 d'une précision de $\pm 10 \mu\text{g}$. La masse initiale de l'échantillon est de l'ordre de 10 mg. La vitesse de chauffe a été de 5°C.min⁻¹ jusqu'à ce qu'une température de 300°C soit atteinte.

V.6 Analyse thermique différentielle

Les analyses thermiques différentielles ont été menées au laboratoire SPCTS (Sciences et Procédés Céramiques et Traitements de Surface). L'expérience a été effectuée à l'aide d'un DTA 1600 Labsys. La vitesse de chauffe a été de 5°C.min⁻¹ jusqu'à ce qu'une température de 300°C soit atteinte.

V.7 Screening bactérien

Des prises d'esters de l'ordre de 500 mg sont mises en présence de 20 milieux naturels différents puis on y ajoute 40 mL de milieu synthétique minimum sans glucose ((NH₄)₂SO₄, K₂HPO₄, KH₂PO₄, citrate trisodique, MnCl₂ et vitamine B₁). On laisse à température extérieure en agitant chaque semaine. Après 1 an, on conserve 3 échantillons dans lesquels le plastique est devenu plus souple. On isole les bactéries de ces trois échantillons et on remet les plastiques en présence des microorganismes isolés pendant plusieurs mois en agitant régulièrement.

V.8 Biodégradabilité

Pour chaque valeur de DS, une prise d'ester est mise dans un flacon contenant 10 mL de tampon phosphate. Le milieu est inoculé avec une souche bactérienne Gram négative isolée par Gourson et Coll.⁴⁵: *Chromobacterium violaceum*. Les flacons sont incubés à température ambiante dans un agitateur planétaire (150 tours par minute) pendant 6 mois. Après centrifugation et dessiccation, le résidu solide est pesé et la perte de masse est convertie en taux de biodégradation.

VI. Caractérisation des tensioactifs

Avant que nous ne déterminions leurs propriétés de surface, les galactosides et les bolaformes ont été purifiés sur une colonne de chromatographie en phase inversée greffée C18 (RP18) à moyenne pression avec des éluants composés de méthanol et d'eau. Les gémisés ont été purifiés sur colonne de chromatographie en phase normale avec des éluants composés de chloroforme et d'éthanol.

VI.1 Etude de la solubilité dans l'eau

On ajoute petit à petit de l'eau à une quantité connue de tensioactif et on détermine la température de dissolution de la molécule à différentes concentrations. Le thermostat utilisé est un Grant Y6.

VI.2 Mesure de tension de surface

Les mesures de tension de surface ont été faites avec un tensiomètre Dognon Abribat Prolabo ; pour cela on utilise une lame de platine dont la longueur est 1,955 cm et l'épaisseur est 0,01 cm.

VI.3 Modélisation moléculaire

Les calculs de modélisation moléculaire ont été réalisés avec le logiciel Hyperchem® 4. Le champ de force utilisé est MM⁺. Chaque calcul dure 1500 itérations. Plusieurs calculs sont faits pour chaque molécule.

VI.4 Spectrométrie de masse

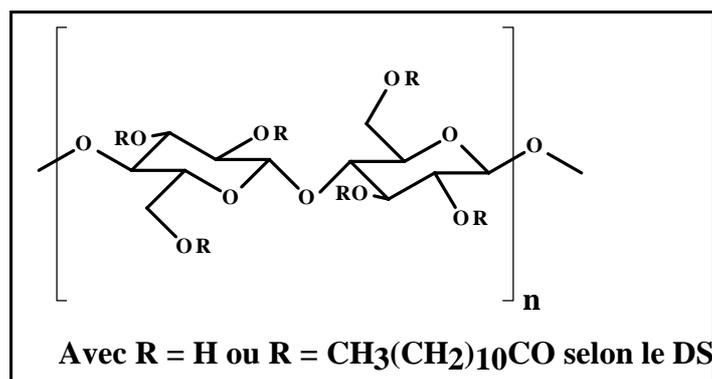
Les spectres de masse ont été effectués au Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (ESA 8041 CNRS) du Muséum National d'Histoire Naturelle sur un appareil Q TOF SCIEX de Perkin Elmer.

VII. Synthèses

VII.1 Activation de la cellulose

Une masse de cellulose (environ 10 g) est immergée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 3% pendant une minute puis filtrée sous vide jusqu'à ce que le gâteau pèse environ 3 fois sa masse de départ. L'échantillon est ensuite mis à sécher dans un bain-marie à 30°C jusqu'à ce que son poids ne varie plus (environ une semaine).

VII.2 Estérification de la cellulose en phase hétérogène



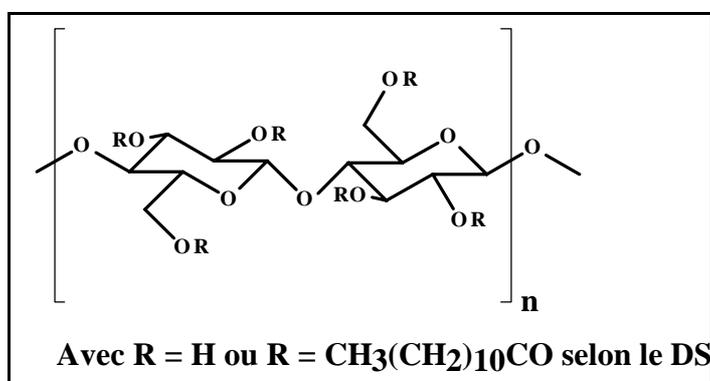
La cellulose préalablement activée (0,52 g ; 3,2 mmol) est broyée avec de l'alumine (0,51 g ; 4,8 mmol ; 1,5 éq) et du DMAP (0 à 2,3 g ; 0 à 19 mmol ; 0 à 6 éq). Le chlorure d'acide laurique (7,1 mL ; 29 mmol ; 9 éq) est ajouté et le mélange est irradié dans un four micro-ondes domestique (600 W) pendant 2 à 30 séquences de 1 min entrecoupées par des passages dans une cuve à ultrasons. Le produit de réaction est dissout dans du chloroforme (50 mL) et filtré sous vide. Il est ensuite précipité avec du méthanol (250 mL) et filtré sur papier. Le solide résultant subit alors une série de dissolution (dans le chloroforme) / précipitation (avec du méthanol) jusqu'à ce que l'odeur d'acide laurique ait disparu.

RMN ¹H (CDCl₃) : chaînes : 0,89 (t) CH₃, 1,20 à 2,32 (m) CH₂, 2,75 à 5,50 (m) squelette cellulosique. IR : 3345 cm⁻¹ (OH), 2893 cm⁻¹ (CH₂), 1741 cm⁻¹ (C=O).

VII.3 Dissolution de la cellulose dans le système LiCl / DMA

On dissout 80 g de chlorure de lithium dans 1 L de DMA à 50°C (1 h). La cellulose (20 g) est immergée dans de l'eau bidistillée et laissée à 4°C pendant 1 h. elle est ensuite filtrée et lavée 3 fois avec du méthanol à 99,99% pendant 30 min puis 3 fois au DMA pendant 30 min. Après cet échange de solvant, la cellulose est ajoutée au mélange LiCl / DMA. La dissolution se fait à chaud (50°C) pendant 12 h.

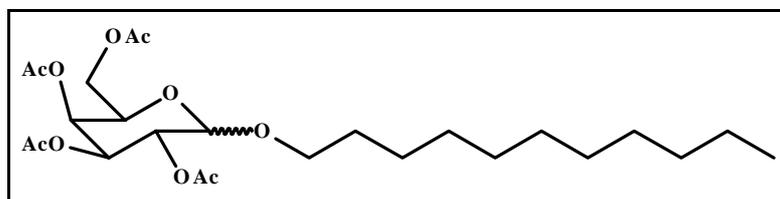
VII.4 Estérification de la cellulose en phase homogène



On dissout le DMAP (0,7 à 5,3 g, 0,6 à 43 mmol ; 0,1 à 7 éq) dans 50 mL de solution de cellulose (1 g, 6,2 mmol). On ajoute 2,8 à 20 mL (12 à 87 mmol ; 2 à 14 éq) de chlorure d'acide laurique et on active entre 1 min à 120 W et 2 min à 300 W avec le réacteur monomode S402. Le produit de réaction est précipité avec de l'eau (100 mL) et du méthanol (250 mL) puis filtré sous vide. Le solide résultant subit alors soit une série de dissolution (dans le chloroforme) / précipitation (avec du méthanol) jusqu'à ce que l'odeur d'acide laurique ait disparu soit une extraction de Soxhlet au méthanol.

RMN ¹H (CDCl₃) : chaînes : 0,89 (t) CH₃, 1,20 à 2,32 (m) CH₂, 2,75 à 5,50 (m) squelette cellulosique. IR : 3345 cm⁻¹ (OH), 2893 cm⁻¹ (CH₂), 1741 cm⁻¹ (C=O).

VII.5 2',3',4',6'-tetraacétyl-undecyl-D-galactopyranoside (2a,b)



Le galactose pentaacétate (2,2 g, 5,8 mmol) et le chlorure de zinc (1,7 g, 12 mmol ; 2,1 éq) sont broyés ensemble et on y ajoute le undécanol (3 mL, 14 mmol ; 2,5 éq). On active par les micro-ondes pendant 2 min à 90 W. Le brut réactionnel est alors dilué dans de l'acétate d'éthyle puis filtré sous vide et évaporé. On ajoute du DMAP (0,06 g, 1,7 mmol ; 0,3 éq) et de l'anhydride acétique (3 mL, 203 mmol ; 35 éq) et on active 1 min à 15 W puis 14 min à 6 W par les micro-ondes. On fait une extraction chloroforme (2x30 mL) / eau (50 mL) puis chloroforme (60 mL) / solution saturée de bicarbonate de sodium (50 mL) et enfin chloroforme (60 mL) / eau (50 mL). On sèche la phase organique sur sulfate de magnésium, on filtre et on évapore. La séparation des deux anomères se fait sur colonne de silice moyenne pression, éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle 80 / 20. On obtient 2,6 g (Rdt = 89%) d'une huile jaune.

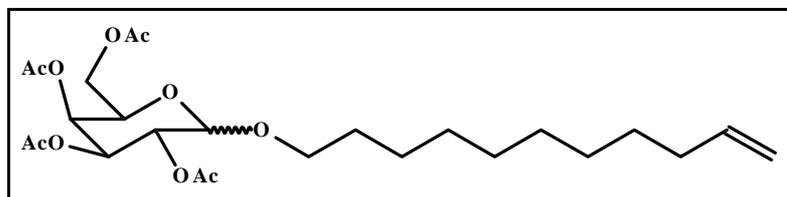
Composé α (2a) :

- Rdt = 60 %.
- Rf = 0,33 (éther de pétrole/acétate d'éthyle 70/30).
- $[\alpha]_D^{20} = 86,0^\circ$ (CHCl₃, c = 3,44).
- IR : 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1748 cm⁻¹ (C=O).
- RMN ¹H : 5,45 (dd, 1H, J = 1,00 ; 3,24 Hz) H-4', 5,36 (m, 1H) H-2', 5,12 (m, 1H) H-1', 5,10 (m, 1H) H-3', 4,22 (te, 1H, J = 6,84 Hz) H-5', 4,11 (m, 2H) H-6', 3,68 (dt, 1H, J = 6,56 ; 9,80 Hz) H-1a, 3,42 (dt, 1H, J = 6,60 ; 9,80 Hz), H-1b, 1,9 à 2,2 (s, 12H) acétyles, 1,59 (m, 2H) H-2, 1,27 (m, 16H) H-3 à H-10, 0,88 (t, 3H, J = 6,56 Hz) H-11.

Composé β (2b) :

- Rdt = 29%.
- Rf = 0,24 (éther de pétrole/acétate d'éthyle 70/30).
- $[\alpha]_D^{20} = 2,6^\circ$ (CHCl₃, c = 0,80).
- IR : 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1753 cm⁻¹ (C=O).
- RMN ¹H : 5,39 (dd, 1H, J = 0,76 ; 3,32 Hz) H-4', 5,20 (dd, 1H, J = 7,96 ; 10,44 Hz) H-2', 5,02 (dd, 1H, J = 3,40 ; 10,44 Hz) H-3', 4,45 (d, 1H, J = 7,92 Hz) H-1', 4,15 (m, 2H) H-6', 3,88 (m, 2H) H-5' et H-1b, 3,47 (dt, 1H, J = 6,84 ; 9,56 Hz) H-1a, 1,9 à 2,2 (s, 12H) acétyles, 1,59 (m, 2H) H-2, 1,26 (m, 16H) H-3 à H-10, 0,88 (t, 3H, J = 6,64 Hz) H-11.

VII.6 2',3',4',6'-tetraacétatyl-1-(undec-10-enyl)-D-galactopyranoside (4a,b)



Le galactose pentaacétate (2,2 g, 5,8 mmol) et le chlorure de zinc (1,6 g, 12 mmol ; 2,1 éq) sont broyés ensemble et on y ajoute le undécénol (2,9 mL, 14 mmol ; 2,5 éq). On active par les micro-ondes pendant 2 min à 60 W. Le brut réactionnel est alors dilué dans de l'acétate d'éthyle puis filtré sous vide et évaporé. On ajoute du DMAP (0,06 g, 1,7 mmol ; 0,3 éq) et de l'anhydride acétique (3 mL, 203 mmol ; 35 éq) et on active 15 min à 6 W par les micro-ondes. On fait une extraction chloroforme (2x30 mL) / eau (50 mL) puis chloroforme (60 mL) / solution saturée de bicarbonate de sodium (50 mL) et enfin chloroforme (60 mL) / eau (50 mL). On sèche la phase organique sur sulfate de magnésium, on filtre et on évapore. La séparation des deux anomères se fait sur colonne de silice moyenne pression, éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle 80 / 20. On obtient 2,6 g (Rdt = 92%) d'une huile jaune.

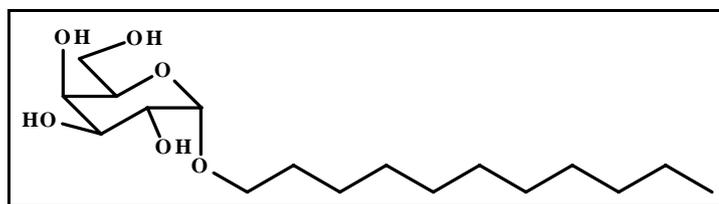
Composé α (4a) :

- Rdt = 46%.
- Rf = 0,31 (éther de pétrole/acétate d'éthyle 70/30).
- $[\alpha]_D^{20} = 64,3^\circ$ (CHCl₃, c = 1,12).
- IR : 3018 cm⁻¹ (CH=CH₂) ; 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1748 cm⁻¹ (C=O).
- RMN ¹H : 5,81 (m, 1 H) H-10, 5,45 (de, 1 H, J = 3,16 Hz) H-4', 5,35 (m, 1 H) H-2', 5,11 (m, 1 H) H-1', 5,09 (m, 1 H) H-3', 4,95 (m, 2 H) H-11, 4,22 (te, 1 H, J = 6,44 Hz) H-5', 4,10 (m, 2 H) H-6', 3,68 (dt, 1 H, J = 6,60 ; 9,76 Hz) H-1a, 3,41 (dt, 1 H, J = 6,60 ; 9,76 Hz) H-1b, 1,9 à 2,2 (s, 12 H) acétyles, 1,58 (m, 4 H) H-2 et H-9, 1,29 (m, 12 H) H-3 à H-8.

Composé β (4b) :

- Rdt = 46%.
- Rf = 0,23 (éther de pétrole/acétate d'éthyle 70/30).
- $[\alpha]_D^{20} = -3,9^\circ$ (CHCl₃, c = 1,03).
- IR : 3018 cm⁻¹ (CH=CH₂) ; 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1753 cm⁻¹ (C=O).
- RMN ¹H : 5,81 (m, 1 H) H-10, 5,38 (de, 1 H, J = 3,32 Hz) H-4', 5,20 (dd, 1 H, J = 7,92 ; 10,32 Hz) H-2', 5,01 (m, 1 H) H-3', 4,97 (m, 2 H) H-11, 4,45 (d, 1 H, J = 7,92 Hz) H-1', 4,15 (m, 2 H) H-6', 3,88 (m, 2 H) H-5' et H-1a, 3,47 (dt, 1 H, J = 6,88 ; 9,52 Hz) H-1a, 1,9 à 2,2 (s, 12 H) acétyles, 1,59 (m, 4 H) H-2 et H-9, 1,28 (m, 12 H) H-3 à H-8.

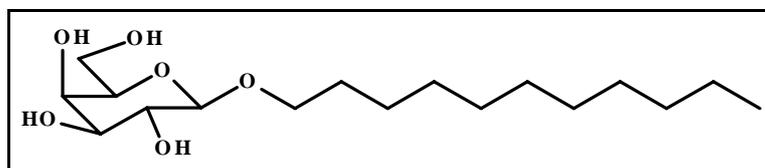
VII.7 Undecyl- α -D-galactopyranoside (3a)



Le 2',3',4',6'-tetraacétatyl-undecyl- α -D-galactopyranoside (1,72 g, 3,4 mmol) est dissout dans 50 mL de dichlorométhane/méthanol 50/50. On ajoute 13,5 mL (6,8 mmol ; 2 éq) d'une solution de méthanolate de sodium dans le méthanol de concentration 0,5 M. On laisse réagir 58 min. On neutralise par ajout de résine H⁺. On filtre et on évapore. On obtient 1,0 g (Rdt = 90%) d'un solide blanc.

- Rf = 0,55 (chloroforme/éthanol 50/50).
- $[\alpha]_D^{20} = 114,0^\circ$ (MeOH, c = 0,88).
- Tf = 55°C
- IR : 3440 cm⁻¹ (OH) ; 2911cm⁻¹ (CH₃) et 2849 cm⁻¹ (CH₂).
- RMN ¹H : 5,80 (d, 1 H, J = 3,2 Hz) H-1', 3,88 (m, 1 H) H-3', 3,80 (m, 1 H) H-5', 3,71 (m, 5 H) H-2', H-4', H-6' et H-1a, 3,43 (dt, 1 H, J = 6,48 ; 9,64 Hz) H-1b, 1,63 (m, 2 H) H-2, 1,29 (m, 16 H) H-3 à H-10, 0,90 (t, 3 H, J = 6,60 Hz) H-11.
- Masse : 335 (M+H)⁺ ; 163 (cycle)⁺ coupure de la liaison anomérique ; 145, 127, 109, 91 perte de molécules d'eau à partir de (cycle)⁺.
- Microanalyse : attendu : C (61,05%), H (10,25%), O (28,70%) ; + 1/2 H₂O : C (59,45%), H (10,27%), O (30,28%) ; déterminée : C (59,12%), H (10,16%), O (30,72%).

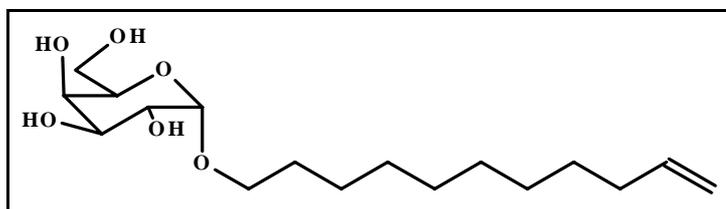
VII.8 Undecyl- β -D-galactopyranoside (3b)



Le 2',3',4',6'-tetraacétatyl-undecyl- β -D-galactopyranoside (0,45 g, 0,90 mmol) est dissous dans 14 mL de dichlorométhane/méthanol 50/50. On ajoute 3,6 mL (1,8 mmol ; 2 équ) d'une solution de méthanolate de sodium dans le méthanol de concentration 0,5 M. On laisse réagir 4 h. On neutralise par ajout de résine H^+ . On filtre et on évapore. On obtient 0,2 g (Rdt = 65%) d'un solide blanc.

- $R_f = 0,57$ (chloroforme/éthanol 50/50).
- $[\alpha]_D^{20} = -10,0^\circ$ (MeOH, $c = 1,02$).
- $T_f = 72^\circ C$
- IR : 3354 cm^{-1} (OH) ; 2920 cm^{-1} (CH_3) ; 2849 cm^{-1} (CH_2).
- RMN 1H : 4,20 (d, 1 H, $J = 7,32\text{ Hz}$) H-1', 3,89 (dt, 1 H, $J = 6,88 ; 9,48\text{ Hz}$) H-1a, 3,82 (d, 1 H, $J = 3,04\text{ Hz}$) H-5', 3,73 (m, 2 H) H-6', 3,53 (dt, 1 H, $J = 6,72 ; 9,36\text{ Hz}$) H-1b, 3,47 (m, 3 H) H-2' à H-4', 1,62 (quint, 2 H, $J = 6,96\text{ Hz}$) H-2, 1,29 (m, 16 H) H-3 à H-10, 0,90 (t, 3 H, $J = 6,60\text{ Hz}$) H-11.
- Masse : 335 (M+H)^+ ; 163 (cycle)^+ coupure de la liaison anomérique ; 145, 127, 109, 91 perte de molécules d'eau à partir de $(\text{cycle})^+$.
- Microanalyse : attendu : C (61,05%), H (10,25%), O (28,70%) ; C (44,81%), H (7,74%), O (46,45%), On observe des traces d'azotes inférieurs à 1%, le produit n'est pas tout à fait pur.

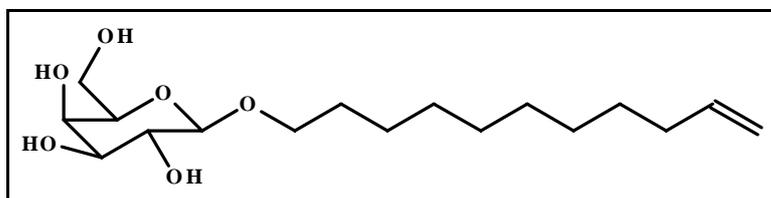
VII.9 Undec-10-enyl- α -D-galactopyranoside (8a)



Le undec-10-enyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- α -D-galactopyranoside (0,29 g, 0,59 mmol) est dissous dans 4 mL de dichlorométhane/méthanol 50/50. On y ajoute 4,8 mL (2,4 mmol ; 4 éq) de méthanolate de sodium en solution à 0,5 M dans du méthanol et laisse réagir pendant 17 min. On neutralise par ajout de résine H⁺, on filtre et on évapore. On obtient 0,14 g (Rdt = 74%) d'une pâte blanche.

- Rf = 0,60 (chloroforme/éthanol 50/50).
- $[\alpha]_D^{20} = 101,0^\circ$ (MeOH, c = 1,10).
- IR : 3336 cm⁻¹(OH) ; 3062 cm⁻¹(CH=CH₂) ; 2858 cm⁻¹(CH₂).
- RMN ¹H : 5,80 (m, 1 H) H-10, 4,95 (m, 2 H) H-11, 4,79 (d, 1 H, J = 3,6 Hz) H-1', 3,88 (m, 1 H) H-3', 3,80 (m, 1 H) H-5', 3,72 (m, 5 H) H-2', H-4', H-6' et H-1a, 3,43 (dt, 1 H, J = 6,40 ; 9,60 Hz) H-1b, 2,04 (q, 2 H, J = 7,20 Hz) H-9, 1,62 (m, 2 H) H-2, 1,31 (m, 12 H) H-3 à H-8.
- Masse : 333 (M+H)⁺ ; 315, 297, 279, 261 perte de molécules d'eau à partir de (M+H)⁺ ; 163 (cycle)⁺ coupure de la liaison anomérique ; 145, 127, 109, 91 perte de molécules d'eau à partir de (cycle)⁺.
- Microanalyse : attendu : C (61,42%), H (9,70%), O (28,88%) ; + 1/2 H₂O : C (59,80%), H (9,74%), O (30,46%) ; déterminée : C (59,87%), H (9,92%), O (30,21%).

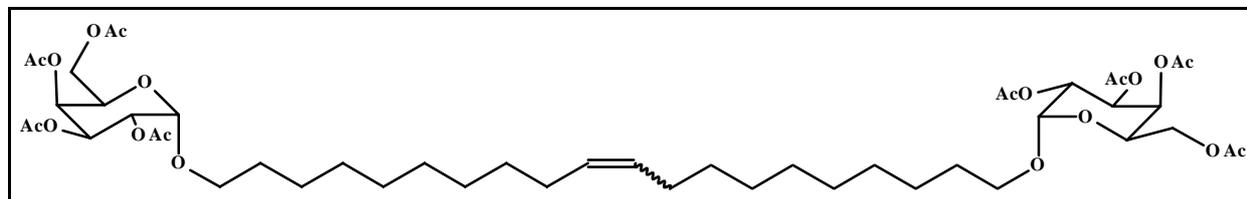
VII.10 Undec-10-enyl- β -D-galactopyranoside (8b)



Le undec-10-enyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- β -D-galactopyranoside (0,63 g, 1,3 mmol) est dissout dans 8 mL de dichlorométhane/méthanol 50/50. On y ajoute 10 mL (5,2 mmol ; 4 éq.) de méthanolate de sodium en solution à 0,5 M dans du méthanol et laisse réagir pendant 17 min. On neutralise par ajout de résine H⁺, on filtre et on évapore. On obtient 0,3 g (Rdt = 79%) d'une pâte blanche.

- Rf = 0,55 (chloroforme/éthanol 50/50).
- $[\alpha]_D^{20} = -16,6^\circ$ (MeOH, c = 0,75).
- IR : 3566 cm⁻¹ (OH) ; 3062 cm⁻¹ (CH=CH₂) ; 2850 cm⁻¹ (CH₂).
- RMN ¹H : 5,80 (m, 1 H) H-10, 4,94 (m, 2 H) H-11, 4,20 (d, 1 H, 7,60 Hz) H-1', 3,83 (dt, 1 H, J = 7,20 ; 9,20 Hz) H-1a, 3,82 (dd, 1 H, J = 0,80 ; 3,20 Hz) H-5', 3,73 (m, 2 H) H-6', 3,53 (dt, 1 H, J = 6,40 ; 9,60 Hz) H-1b, 3,48 (m, 3 H) H-2' à H-4', 2,04 (quint, 2 H, J = 7,20 Hz) H-9, 1,62 (quint, 2 H, J = 6,80 Hz) H-2, 1,31 (m, 12 H) H-3 à H-8.
- Masse : 333 (M+H)⁺ ; 315, 297, 279, 261 perte de molécules d'eau à partir de (M+H)⁺ ; 163 (cycle)⁺ coupure de la liaison anomérique ; 145, 127, 109, 91 perte de molécules d'eau à partir de (cycle)⁺.
- Microanalyse : attendu : C (61,42%), H (9,70%), O (28,88%) ; + 1/2 H₂O : C (59,80%), H (9,74%), O (30,46%) ; déterminée : C (59,59%), H (9,75%), O (30,66%).

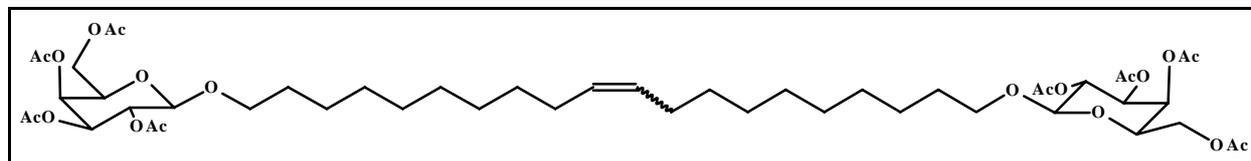
VII.11 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- α -D-galactopyranoside (5a)



Le 2',3',4',6'-tetraacétatyl-1-(undec-10-enyl)- α -D-galactopyranoside (0,20 g, 0,39 mmol) est dissout dans 2 mL de dichlorométhane dégazé puis mis sous argon. Le dichlorobis(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium (0,04 g, 0,05 mmol ; 12%) est dissous dans 10 mL du même solvant puis est injecté dans la solution par un goutte à goutte lent (5 h). Au bout de 5 h de réaction, on chauffe le mélange à reflux. Après 21 h on arrête la réaction et on évapore le dichlorométhane. Le produit est purifié sur une colonne de silice avec l'éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle 80/20 puis 50/50. On obtient 0,3 g (Rdt = 83%) d'une huile jaune.

- Rf = 0,44 (éther de pétrole/acétate d'éthyle 50/50).
- RMN ^1H : 5,45 (dd, 2 H, J = 1,08 ; 3,36 Hz) H-4', 5,36 (m, 4 H) H-2' et H-10, 5,12 (m, 2 H) H-1', 5,10 (m, 2 H) H-3', 4,22 (te, 2 H, J = 6,20 Hz) H-5', 4,10 (m, 4 H) H-6', 3,68 (dt, 2 H, J = 6,52 ; 9,80 Hz) H-1a, 3,42 (dt, 2 H, J = 6,56 ; 9,80 Hz) H-1b, 1,9 à 2,2 (s, 24 H) acétyles, 1,58 (m, 8 H) H-2 et H-9, 1,28 (m, 24 H) H-3 à H-8.

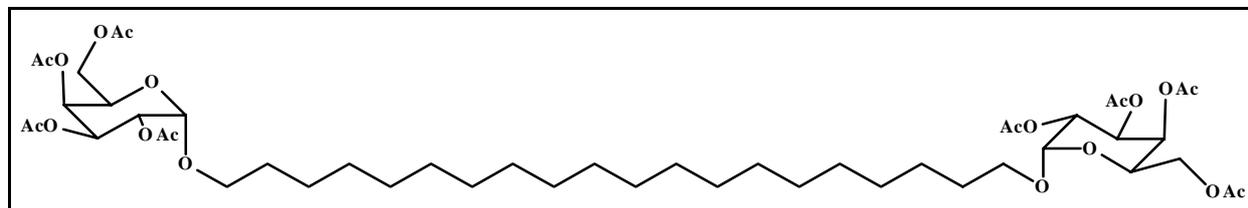
VII.12 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- β -D-galactopyranoside (5b)



Le 2',3',4',6'-tetraacétatyl-1-(undec-10-enyl)- β -D-galactopyranoside (1,38 g ; 2,76 mmol) est dissous dans 10 mL de dichlorométhane dégazé puis mis sous argon, à reflux du dichlorométhane. Le dichlorobis(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium (0,09 g ; 0,11 mmol ; 4%) est dissout dans 15 mL du même solvant puis est injecté dans la solution par un goutte à goutte lent (2 h 30). Au bout de 23 h de réaction, on rajoute du catalyseur (0,13 g ; 0,2 mmol ; 6%) par un goutte à goutte lent. Après 71 h on arrête la réaction et on évapore le dichlorométhane. Le produit est purifié sur une colonne de silice avec l'éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle 80/20 puis 50/50. On obtient 2,2 g (Rdt = 83%) d'une huile jaune.

- Rf = 0,38 (éther de pétrole/acétate d'éthyle 50/50).
- IR : 3018 cm^{-1} (CH=CH) ; 2920 cm^{-1} (CH₃) ; 2849 cm^{-1} (CH₂) ; 1748 cm^{-1} (C=O) ; déformation : 962 cm^{-1} (CH=CH trans) ; 755 cm^{-1} (CH=CH cis).
- RMN ¹H : 5,39 (m, 2 H) H-10, 5,34 (m, 2 H) H-4', 5,20 (dd, 2H, J = 7,96 ; 10,44 Hz) H-2', 5,01 (dd, 2 H, 3,40 ; 10,48 Hz) H-3', 4,45 (d, 2 H, J = 7,96 Hz) H-1', 4,16 (m, 4 H) H-6', 3,89 (m, 2 H) H-5', 3,88 (m, 2 H) H-1a, 3,47 (dt, 2 H, J = 6,88 ; 9,52 Hz) H-1b, 1,9 à 2,2 (s, 24 H) acétyles, 1,56 (m, 8 H) H-2 et H-9, 1,26 (m, 24 H) H-3 et H-8.

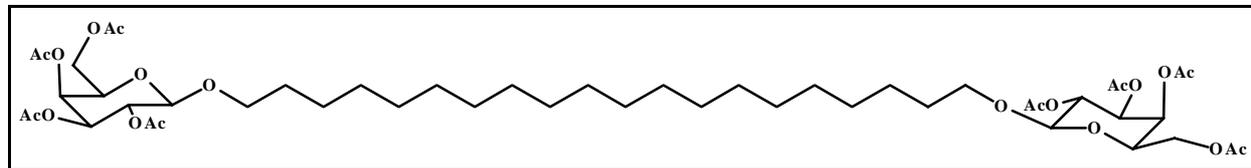
VII.13 1,20-bis-eicosyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- α -D-galactopyranoside (6a)



On dissout le 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- α -D-galactopyranoside (0,53 g, 0,54 mmol) dans 50 mL d'éthanol absolu et on y ajoute du rhodium sur alumine et on met sous atmosphère de dihydrogène pendant 5 h. On filtre sous vide et on évapore. On obtient 0,53 g (Rdt = 100%) d'une huile jaune.

- Rf = 0,44 (éther de pétrole/acétate d'éthyle 50/50).
- $[\alpha]_D^{20} = 69,1^\circ$ (CHCl₃, c = 0,30).
- IR : 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1748 cm⁻¹ (C=O).
- RMN ¹H : 5,45 (de, 2 H, J = 2,36 Hz) H-4', 5,36 (m, 2 H) H-2', 5,12 (m, 2 H) H-1', 5,10 (m, 2 H) H-3', 4,22 (t, 2 H, J = 6,44 Hz) H-5', 4,10 (m, 4 H) H-6', 3,67 (dt, 2 H, J = 6,56 ; 9,64 Hz), H-1a, 3,42 (dt, 2 H, J = 6,64 ; 9,64 Hz) H-1b, 1,9 à 2,2 (s, 24 H) acétyles, 1,55 (m, 4 H) H-2, 1,26 (m, 32 H) H-3 à H-10.

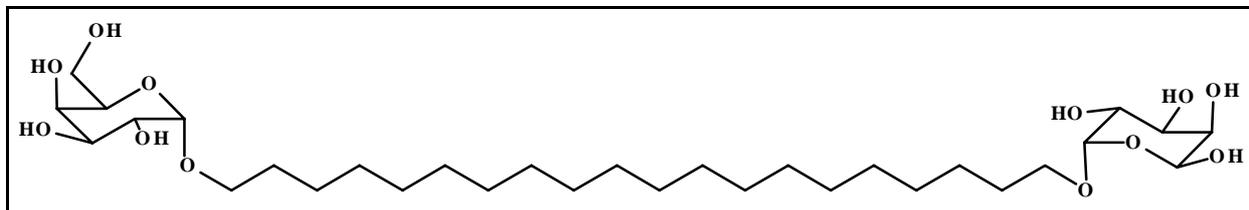
VII.14 1,20-bis-ecosyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- β -D-galactopyranoside (6b)



On dissout le 1,20-bis-ecosyl-10-enyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- β -D-galactopyranoside (0,06 g, 0,07 mmol) dans 10 mL d'éthanol absolu et on y ajoute du rhodium sur alumine et on met sous atmosphère de dihydrogène pendant 5 h. On filtre sous vide et on évapore. On obtient 0,06 g (Rdt = 95%) d'une huile jaune.

- Rf = 0,38 (éther de pétrole/acétate d'éthyle 50/50).
- $[\alpha]_D^{20} = -10,6^\circ$ (CHCl₃, c = 0,74).
- IR : 2923 cm⁻¹ (CH₃) ; 2846 cm⁻¹ (CH₂) ; 1752 cm⁻¹ (C=O).
- RMN ¹H : 5,38 (d, 2 H, J = 2,96 Hz) H-4', 5,20 (dd, 2 H, J = 8,04 ; 10,32 Hz) H-2', 5,01 (dd, 2 H, J = 3,32 ; 10,44 Hz) H-3', 4,45 (d, 2 H, J = 7,96 Hz) H-1', 4,15 (m, 4 H) H-6', 3,89 (m, 4 H) H-5' et H-1a, 3,47 (dt, 2 H, J = 6,84 ; 9,36 Hz) H-1b, 1,9 à 2,2 (s, 24 H) acétyles, 1,56 (m, 4 H) H-2, 1,25 (m, 32 H) H-3 et H-10.

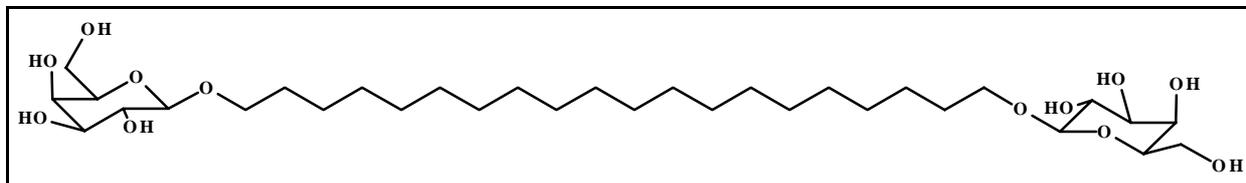
VII.15 1,20-bis-eicosyl- α -D-galactopyranoside (7a)



Le 1,20-bis-eicosyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- α -D-galactopyranoside (0,04 g ; 0,04 mmol) est dissous dans 2 mL de dichlorométhane/méthanol 50/50. On y ajoute 0,1 mL (0,04 mmol ; 1,1 équ) de méthanolate de sodium en solution à 0,5 M dans du méthanol et laisse réagir pendant 26 min. On neutralise par ajout de résine H⁺, on filtre et on évapore. On obtient 0,03 g (Rdt = 98%) d'un solide blanc.

- Rf = 0,54 (chloroforme/éthanol 50/50).
- $[\alpha]_D^{20} = 111,6^\circ$ (MeOH, c = 0,32).
- T_f = 106°C
- IR : 3376 cm⁻¹ (OH) ; 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂).
- RMN ¹H : 4,80 (d, 2 H, J = 3,20 Hz) H-1', 3,88 (m, 2 H) H-3', 3,80 (m, 2 H) H-5', 3,72 (m, 10 H) H-2', H-4', H-6' et H-1a, 3,43 (dt, 2 H, J = 6,48 ; 9,64 Hz) H-1b, 1,63 (m, 4 H) H-2, 1,29 (m, 32 H) H-3 à H-10.
- Masse : 639 (M+H)⁺ ; 477 (cycle-chaîne+2H)⁺ rupture d'une liaison anomérique et création d'une fonction alcool ; 315 (chaîne+3H)⁺ rupture de la 2° liaison anomérique et création d'une nouvelle fonction alcool (chaîne-2OH+H)⁺ ; 297, 279 perte de molécules d'eau à partir de (chaîne+3H)⁺ ; 265, 251, 237, 223, 209, 195, 181, 167, 153, 139, 125, 111, 97, 83, 69 perte de CH₂ à partir de (chaîne-2OH+H)⁺.
- Microanalyse : attendu : C (60,16%), H (9,78%), O (30,06%) ; + 1 H₂O : C (58,51%), H (9,82%), O (31,67%) ; déterminée : C (58,15%), H (9,62%), O (32,23%).

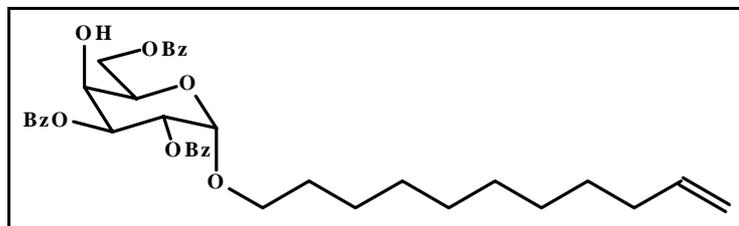
VII.16 1,20-bis-eicosyl- β -D-galactopyranoside (7b)



Le 1,20-bis-eicosyl-(2',3',4',6'-tetra-O-acétyl)- β -D-galactopyranoside (0,32 g ; 0,32 mmol) est dissous dans 12 mL de dichlorométhane/méthanol 50/50. On y ajoute 2,5 mL (1,28 mmol ; 4 équ) de méthanolate de sodium en solution à 0,5 M dans du méthanol et laisse réagir pendant 50 min. On neutralise par ajout de résine H⁺, on filtre et on évapore. On obtient 0,19 g (Rdt = 95%) d'un solide blanc.

- Rf = 0,45 (chloroforme/éthanol 50/50).
- $[\alpha]_D^{20} = -10,4^\circ$ (pyridine, c = 0,85).
- T_f = 110-117°C
- IR : 3336 cm⁻¹ (OH) ; 2911 cm⁻¹ (CH₃) ; 2841 cm⁻¹ (CH₂).
- RMN ¹H : 4,18 (d, 2 H, J = 7,28 Hz) H-1', 3,87 (dt, 2 H, J = 6,96 ; 9,60 Hz) H-1a, 3,81 (de, 2 H, J = 2,56 Hz) H-5', 3,70 (m, 4 H) H-6', 3,55 (m, 2 H) H-1b, 3,48 (m, 6 H) H-2' à H-4', 1,60 (quint, 4 H, J = 6,96 Hz) H-2, 1,26 (m, 32 H) H-3 à H-10.
- Masse : 639 (M+H)⁺ ; 477 (cycle-chaîne+2H)⁺ rupture d'une liaison anomérique et création d'une fonction alcool ; 315 (chaîne+3H)⁺ rupture de la 2^o liaison anomérique et création d'une nouvelle fonction alcool (chaîne-2OH+H)⁺ ; 297, 279 perte de molécules d'eau à partir de (chaîne+3H)⁺ ; 265, 251, 237, 223, 209, 195, 181, 167, 153, 139, 125, 111, 97, 83, 69 perte de CH₂ à partir de (chaîne-2OH+H)⁺.
- Microanalyse : attendu : C (60,16%), H (9,78%), O (30,06%) ; + 3/2 H₂O : C (57,72%), H (9,84%), O (32,44%) ; déterminée : C (57,89%), H (9,47%), O (32,64%).

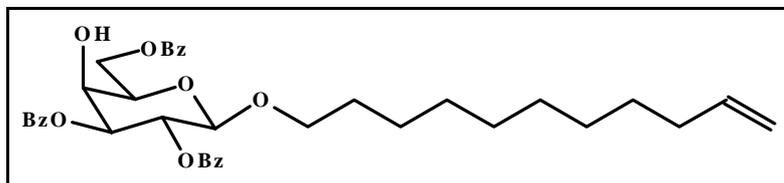
VII.17 2',3',6'-tri-O-benzoyl-10-undécényl- α -D-galactopyranoside (9a)



Le 10-undécényl- α -D-galactopyranoside (0,16 g ; 0,48 mmol) est dissout dans 3,1 mL de pyridine anhydre et mis sous argon à -30°C . On ajoute le chlorure de benzoyle (0,235 mL ; 2,0 mmol ; 4,2 éq) par un goutte à goutte lent (20 min) et on ouvre aussitôt le milieu réactionnel en laissant à -30°C . On évapore un maximum de pyridine en n'excédant pas 40°C . On dissout dans 30 mL de chloroforme et on lave avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 M (15 mL), une solution de bicarbonate de sodium à 5% (15 mL) et de l'eau (15 mL). On sèche sur sulfate de magnésium, on filtre et on évapore. On purifie sur colonne de silice avec l'éluant chloroforme pur. On obtient 0,20 g (Rdt = 66%) d'une pâte jaune.

- Rf = 0,65 (chloroforme/éthanol 95/5).
- $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 93,7^{\circ}$ (CHCl_3 , $c = 1,41$).
- IR : 3487 cm^{-1} (OH) ; 3062 cm^{-1} (aromatiques) ; 3018 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 2920 cm^{-1} (CH_3) ; 2849 cm^{-1} (CH_2) ; 1717 cm^{-1} (C=O).
- RMN ^1H : 7,2 à 8,1 (m, 15 H) benzoyles, 5,80 (m, 1 H) H-10, 5,76 (dd, 1 H, $J = 2,72$; 10,64 Hz) H-3', 5,66 (dd, 1 H, $J = 3,68$; 10,60 Hz) H-2', 5,30 (d, 1 H, $J = 3,64$ Hz) H-1', 4,96 (m, 2H) H-11, 4,67 (dd, 1 H, $J = 5,84$; 11,36 Hz) H-6'a, 4,54 (dd, 1 H, $J = 6,72$; 11,32 Hz) H-6'b, 4,39 (m, 2 H) H-4' et H-5', 3,75 (dt, 1 H, $J = 6,40$; 9,80 Hz) H-1a, 3,45 (dt, 1 H, $J = 6,60$; 9,80 Hz) H-1b, 2,01 (q, 2 H, $J = 7,52$ Hz) H-9, 1,57 (m, 2 H) H-2, 1,18 (m, 12 H) H-3 à H-8.

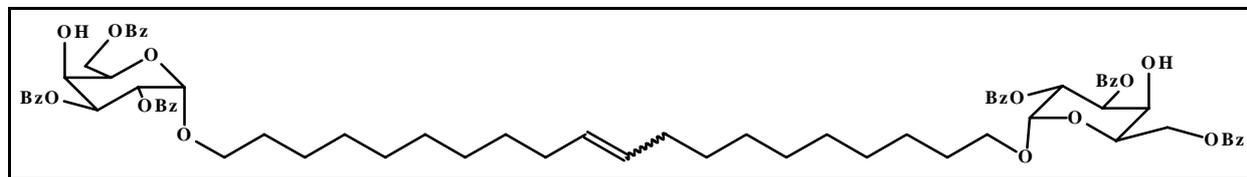
VII.18 2',3',6'-tri-O-benzoyl-10-undécényl- β -D-galactopyranoside (9b)



Le 10-undécényl- β -D-galactopyranoside (1,27 g ; 3,8 mmol) est dissous dans 24,5 mL de pyridine anhydre et mis sous argon à -31°C . On ajoute le chlorure de benzoyle (1,86 mL ; 16 mmol ; 4,2 équ) par un goutte à goutte lent (20 min) et on ouvre aussitôt le milieu réactionnel en laissant à -31°C . On évapore un maximum de pyridine en n'excédant pas 40°C . On dissout dans 100 mL de chloroforme et on lave avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 M (60 mL), une solution de bicarbonate de sodium à 5% (60 mL) et de l'eau (60 mL). On sèche sur sulfate de magnésium, on filtre et on évapore. On purifie sur colonne de silice avec l'éluant chloroforme/éther de pétrole 90/10. On obtient 0,86 g (Rdt = 35%) d'une pâte jaune.

- Rf = 0,47 (chloroforme/éthanol 98/2).
- $[\alpha]_D^{20} = 33,4^{\circ}$ (CH_2Cl_2 , c = 0,99).
- IR : 3487 cm^{-1} (OH) ; 3062 cm^{-1} (aromatiques) ; 3018 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 2920 cm^{-1} (CH_3) ; 2849 cm^{-1} (CH_2) ; 1717 cm^{-1} (C=O).
- RMN ^1H : 7,3 à 8,1 (m, 15 H) benzoyles, 5,80 (m, 1 H) H-10, 5,75 (dd, 1 H, J = 7,96 ; 10,20 Hz) H-2', 5,35 (dd, 1 H, J = 3,24 ; 10,32 Hz), 4,96 (m, 2 H) H-11, 4,71 (d, 1 H, J = 7,92 Hz) H-1', 4,69 (dd, 1 H, J = 6,64 ; 11,44 Hz) H-6'a, 4,61 (dd, 1 H, J = 6,36 ; 11,36 Hz) H-6'b, 4,35 (d, 1 H, J = 3,24 ; 5,20 Hz) H-4', 4,07 (te, 1 H, J = 6,48 Hz) H-5', 3,91 (dt, 1 H, J = 6,20 ; 9,68 Hz) H-1a, 3,52 (dt, 1 H, J = 6,64 ; 9,64 Hz) H-1b, 2,01 (q, 2 H, J = 6,88 Hz) H-9, 1,51 (m, 2 H) H-2, 1,17 (m, 12 H) H-3 à H-8.
- Masse : 645 ($\text{M}+\text{H}$)⁺ ; 475 (cycle)⁺ rupture d'une liaison anomérique ; 353, 335, 231, 213, 109 perte de molécules d'eau et d'acide benzoïque ; 105 (PhCO)⁺.

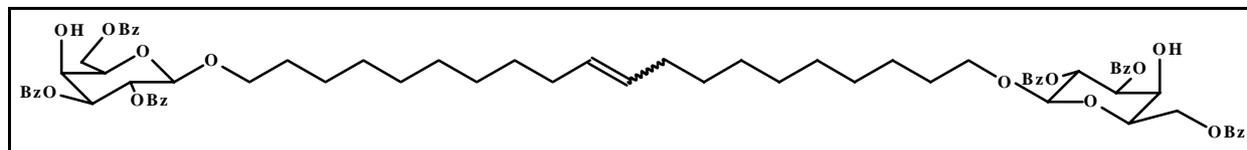
VII.19 1,20-bis-ecos-10-enyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)- α -D-galactopyranoside (10a)



Le 2',3',6'-tribenzoyl-1-(undec-10-enyl)- α -D-galactopyranoside (0,25 g, 0,39 mmol) est dissous dans 1,8 mL de dichlorométhane dégazé puis mis sous argon. Le dichlorobis(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium (0,03 g ; 0,04 mmol ; 9%) est dissous dans 10 mL du même solvant puis est injecté dans la solution par un goutte à goutte lent (5 h 30). Après 21 h 30 on arrête la réaction et on évapore le dichlorométhane. Le produit est purifié sur une colonne de silice avec l'éluant chloroforme pur puis chloroforme/éthanol 98/2. On obtient 0,39 g (Rdt = 80%) d'une pâte jaune.

- Rf = 0,21 (chloroforme/éthanol 98/2).
- IR : 3487 cm^{-1} (OH) ; 3062 cm^{-1} (aromatiques) ; 3018 cm^{-1} (CH=CH) ; 2920 cm^{-1} (CH_3) ; 2849 cm^{-1} (CH_2) ; 1721 cm^{-1} (C=O) ; déformation : 971 cm^{-1} (CH=CH trans) ; 711 cm^{-1} (CH=CH cis).
- RMN ^1H : 7,3 à 8,1 (m, 30 H) benzoyles, 5,75 (dd, 2 H, J = 3,04 ; 10,64 Hz) H-3', 5,67 (dd, 2 H, J = 3,64 ; 10,64 Hz) H-2', 5,37 (m, 2 H) H-10, 5,30 (d, 2 H, J = 3,64 Hz) H-1', 4,67 (dd, 2 H, J = 5,84 ; 11,40 Hz) H-6'a, 4,54 (dd, 2 H, J = 6,72 ; 11,32 Hz) H-6'b, 4,39 (m, 4 H) H-4' et H-5', 3,75 (dt, 2 H, J = 6,44 ; 9,80 Hz) H-1a, 3,44 (dt, 2 H, J = 6,48 ; 9,72 Hz) H-1b, 1,93 (m, 4 H) H-9, 1,55 (m, 4 H) H-2, 1,18 (m, 24 H) H-3 à H-8.

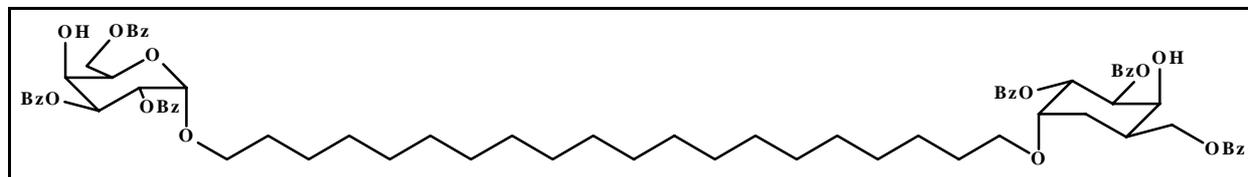
VII.20 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)- β -D-galactopyranoside (10b)



Le 2',3',6'-tribenzoyl-1-(undec-10-enyl)- β -D-galactopyranoside (0,25 g ; 0,39 mmol) est dissous dans 1,8 mL de dichlorométhane dégazé puis mis sous argon. Le dichlorobis(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium (0,03 g ; 0,04 mmol ; 9%) est dissous dans 10 mL du même solvant puis est injecté dans la solution par un goutte à goutte lent (5 h 30). Après 21 h 30 on arrête la réaction et on évapore le dichlorométhane. Le produit est purifié sur une colonne de silice avec l'éluant chloroforme pur puis chloroforme/éthanol 98/2. On obtient 0,38 g (Rdt = 77%) d'une pâte jaune.

- Rf = 0,33 (chloroforme/éthanol 98/2).
- IR : 3487 cm^{-1} (OH) ; 3062 cm^{-1} (aromatiques) ; 3031 cm^{-1} (CH=CH) ; 2920 cm^{-1} (CH_3) ; 2849 cm^{-1} (CH_2) ; 1722 cm^{-1} (C=O) ; déformation : 988 cm^{-1} (CH=CH trans) ; 706 cm^{-1} (CH=CH cis).
- RMN ^1H : 7,3 à 8,1 (m, 30 H) benzoyles, 5,75 (dd, 2 H, J = 8,00 ; 10,28 Hz) H-2', 5,36 (m, 2 H) H-10, 5,35 (dd, 2 H, J = 3,16 ; 10,44 Hz) H-3', 4,72 (d, 2 H, J = 7,84 Hz) H-1', 4,69 (dd, 2 H, J = 6,60 ; 11,44 Hz) H-6'a, 4,61 (dd, 2 H, J = 6,36 ; 11,36 Hz) H-6'b, 4,35 (se, 2 H) H-4', 4,07 (te, 2 H, J = 6,40 Hz) H-5', 3,91 (dt, 2 H, J = 6,20 ; 9,68 Hz) H-1a, 3,52 (dt, 2 H, J = 6,68 ; 9,60 Hz) H-1b, 1,93 (m, 4 H) H-9, 1,51 (m, 4 H) H-2, 1,23 (m, 24 H) H-3 à H-8.

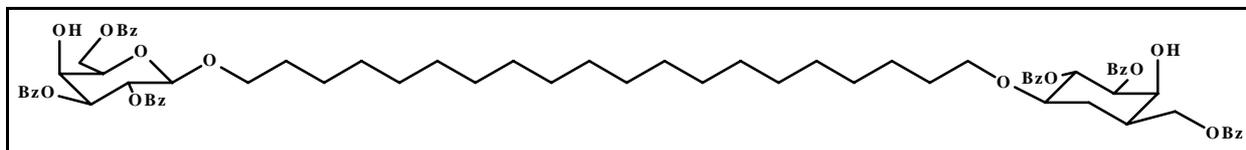
VII.21 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)- α -D-galactopyranoside (11a)



On dissout le 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)- α -D-galactopyranoside (0,15 g ; 0,12 mmol) dans 16 mL d'éthanol absolu et on y ajoute du rhodium sur alumine et on met sous atmosphère de dihydrogène pendant 5 h. On filtre sous vide et on évapore. On obtient 0,13 g (Rdt = 86%) d'une pâte jaune.

- Rf = 0,21 (chloroforme/éthanol 98/2).
- $[\alpha]_D^{20} = 122,7^\circ$ (CHCl₃, c = 0,42).
- IR : 3442 cm⁻¹ (OH) ; 3070 cm⁻¹ (aromatiques) ; 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1717 cm⁻¹ (C=O).
- RMN ¹H : 7,3 à 8,1 (m, 30 H) benzoyles, 5,76 (dd, 2 H, J = 3,04 ; 10,64 Hz) H-3', 5,67 (dd, 2 H, J = 3,64 ; 10,60 Hz) H-2', 5,30 (d, 2 H, J = 3,64 Hz) H-1', 4,67 (dd, 2 H, J = 5,80 ; 11,64 Hz) H-6'a, 4,54 (dd, 2 H, J = 6,76 ; 11,32 Hz) H-6'b, 4,39 (m, 4 H) H-4' et H-5', 3,76 (dt, 2 H, J = 6,44 ; 9,80 Hz) H-1a, 3,45 (dt, 2 H, J = 6,56 ; 9,76 Hz) H-1b, 1,56 (m, 4 H) H-2, 1,23 (m, 32 H) H-3 à H-10.

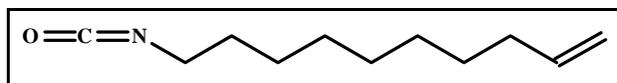
VII.22 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzyl)- β -D-galactopyranoside (11b)



On dissout le 1,20-bis-eicos-10-enyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)- β -D-galactopyranoside (0,16 g, 0,13 mmol) dans 20 mL d'éthanol absolu et on y ajoute du rhodium sur alumine et on met sous atmosphère de dihydrogène pendant 8 h. On filtre sous vide et on évapore. On obtient 0,14 g (Rdt = 88%) d'une huile jaune.

- Rf = 0,33 (chloroforme/éthanol 98/2).
- $[\alpha]_D^{20} = -121,1^\circ$ (CHCl₃, c = 1,43).
- IR : 3452 cm⁻¹ (OH) ; 3068 cm⁻¹ (aromatiques) ; 2923 cm⁻¹ (CH₃) ; 2836 cm⁻¹ (CH₂) ; 1718 cm⁻¹ (C=O).
- RMN ¹H : 7,3 à 8,1 (m, 30 H) benzoyles, 5,75 (dd, 2 H, J = 7,92 ; 10,28 Hz) H-2', 5,35 (dd, 2 H, J = 3,20 ; 10,32 Hz) H-3', 4,71 (d, 2 H, J = 7,88 Hz) H-1', 4,69 (dd, 2 H, J = 6,60 ; 11,52 Hz) H-6'a, 4,61 (dd, 2 H, J = 3,36 ; 11,32 Hz) H-6'b, 4,35 (dd, 2 H, J = 3,24 ; 5,29 Hz) H-4', 4,07 (t, 2 H, J = 6,44 Hz) H-5', 3,91 (dt, 2 H, J = 6,20 ; 9,68 Hz) H-1a, 3,52 (dt, 2 H, J = 6,68 ; 9,60 Hz) H-1b, 1,51 (m, 4 H) H-2, 1,20 (m, 32 H) H-3 à H-10.

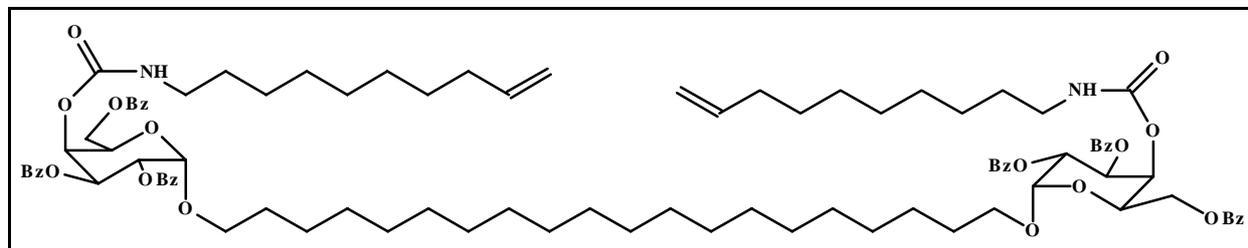
VII.23 9-décénylisocyanate (13)



On dissout du chlorure d'acide 10-undécylénique (2,5 mL, 18 mmol) dans 100 mL d'acétone. On dissout de l'azidure de sodium (3,1 g ; 49 mmol ; 2,7 éq) dans un minimum d'eau (10 mL) à une température inférieure à 10°C et on ajoute le chlorure d'acide goutte à goutte. On laisse réagir 2 h entre 10 et 15°C. On ajoute 300 mL d'éther de pétrole froid et on agite jusqu'à ce que tout le sel formé soit dissous. On récupère et on sèche la phase organique. On distille sous vide. On obtient 1,47 g (Rdt = 45%) d'un liquide incolore de densité 0,82.

- IR : 3080 cm^{-1} (CH=CH₂) ; 2920 cm^{-1} (CH₃) ; 2849 cm^{-1} (CH₂) ; 2265 cm^{-1} (N=C=O).
- RMN ¹H : 5,81 (m, 1 H) H-9, 4,97 (m, 2 H) H-10, 3,29 (t, 2 H, J = 6,72 Hz) H-1, 2,04 (q, 2 H, J = 7,44 Hz) H-8, 1,61 (quint, 2 H, J = 6,96 Hz) H-2, 1,37 (m, 2 H) H-7, 1,3 (m, 8 H) H-3 à H-6. RMN ¹³C : 139,3 C-9, 122,0 N=C=O, 114,4 C-10, 43,6 C-8, 33,8 C-1, 26 à 30 C-2 à C-7.
- Masse : 182 (M+H)⁺ ; 199 (M+NH₄)⁺ , 337 (urée+H)⁺.

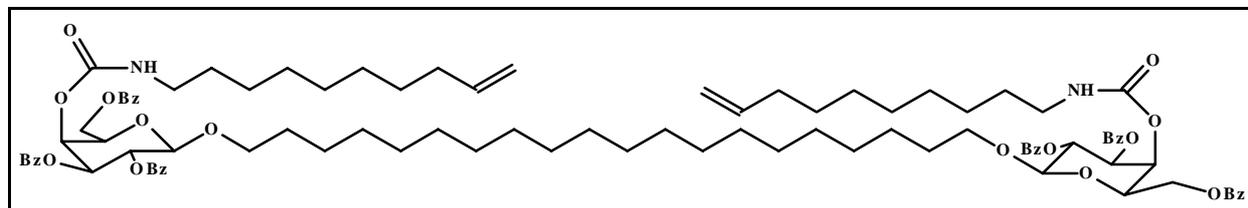
VII.24 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl,4'(9-décénylcarbamoyl))- α -D-galactopyranoside (14a)



Le 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)- α -D-galactopyranoside (0,04 g ; 0,03 mmol) est dissout dans 2 mL de toluène anhydre. On ajoute le 10-décénylisocyanate (0,035 mL ; 0,14 mmol ; 4,8 éq) et du DABCO (0,01 g ; 0,08 mmol ; 2,7 éq Dissout dans 0,05 mL de toluène anhydre). On chauffe à reflux du toluène pendant 4 h. On évapore, on dissout dans 20 mL de chloroforme et on lave avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 M (3 fois 10 mL) puis avec une solution de bicarbonate de sodium saturée (3 fois 10 mL). On sèche sur sulfate de magnésium, on filtre et on évapore. On purifie sur plaques de silice préparatives, éluant : le chloroforme/éthanol 99/1. On obtient 0,04 g (Rdt = 79%) de pâte blanche.

- Rf = 0,56 (chloroforme/éthanol 98/2).
- $[\alpha]_D^{20} = 128,8^\circ$ (CH₂Cl₂, c = 0,51).
- IR : 3452 cm⁻¹ (NH) ; 3062 cm⁻¹ (aromatiques) ; 3031 cm⁻¹ (CH=CH₂) ; 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1726 cm⁻¹ (C=O).
- RMN ¹H : 7,3 à 8,2 (m, 30 H) benzoyles, 5,86 (dd, 2 H, J = 3,32 ; 10,72 Hz) H-3', 5,78 (m, 2 H) H-9'', 5,67 (m, 2 H) H-4', 5,56 (dd, 2 H, J = 3,64 ; 10,68 Hz) H-2', 5,28 (d, 2 H, J = 3,52 Hz) H-1', 4,96 (m, 4 H) H-10'', 4,56 (m, 2 H) H-6'a, 4,53 (m, 2 H) H-5', 4,37 (m, 2 H) H-6'b, 3,73 (m, 2 H) H-1a, 3,43 (m, 2 H) H-1b, 3,07 (m, 4 H) H-8'', 2,02 (t, 4 H, J = 7,28 Hz) H-1'', 1,56 (m, 4 H) H-2, 1,34 (m, 4 H) H-2'', 1,22 (m, 52 H) H-3 à H-10 et H-3'' à H-7''. RMN ¹³C : 165 à 166 esters, 155,2 carbamate, 139,2 C-9'', 128 à 134 aromatiques, 114,2 C-10'', 96,4 C-1', 69,3 C-2', 69,1 C-4', 68,7 C-1, 68,4 C-3', 67,0 C-5', 62,9 C-6', 41,2 C-8'', 33,8 C-1'', 26 à 30 C-2 à C-10 et C-2'' à C-7''.

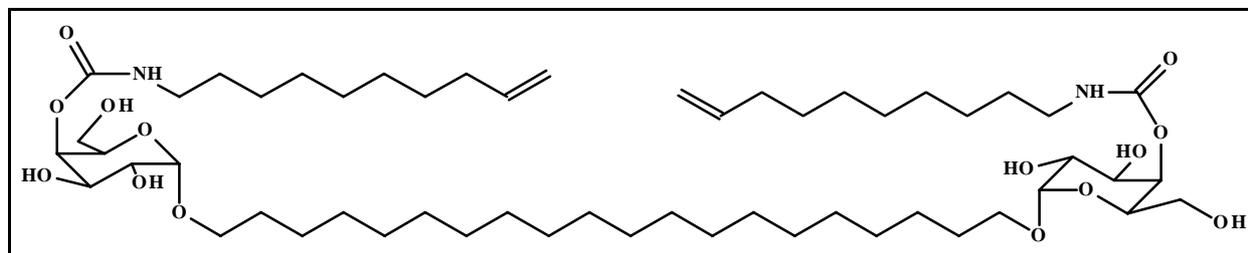
VII.25 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzyl,4'(9-décénylcarbamoyl))-β-D-galactopyranoside (14b)



Le 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl)-β-D-galactopyranoside (0,14 g ; 0,11 mmol) est dissous dans 7 mL de toluène anhydre. On ajoute le 10-décénylisocyanate (0,12 mL ; 0,56 mmol ; 5,1 éq) et du DABCO (0,006 g ; 0,05 mmol ; 0,5 éq dissous dans 0,03 mL de toluène anhydre). On chauffe à reflux du toluène pendant 23 h. On évapore, on dissout dans 30 mL de chloroforme et on lave avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 M (3 fois 15 mL) puis avec une solution de bicarbonate de sodium saturée (3 fois 15 mL). On sèche sur sulfate de magnésium, on filtre et on évapore. On purifie sur plaques de silice préparatives, éluant : dichlorométhane pur, on procède à deux migrations successives. On obtient 0,13 g (Rdt = 70%) d'une pâte blanche.

- Rf = 0,35 (chloroforme/éthanol 99/1).
- $[\alpha]_D^{20} = 42,7^\circ$ (CHCl₃, c = 1,22).
- IR : 3434 cm⁻¹ (NH) ; 3071 cm⁻¹ (aromatiques) ; 3037 cm⁻¹ (CH=CH₂) ; 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1726 cm⁻¹ (C=O) ; 1638 cm⁻¹ (C=O + liaisonH).
- RMN ¹H : 7,3 à 8,2 (m, 30 H) benzoyles, 5,81 (m, 2 H) H-9'', 5,69 (dd, 2 H, J = 8,04 ; 10,36 Hz) H-2', 5,63 (d, 2 H, J = 2,96 Hz) H-4', 5,45 (dd, 2 H, J = 3,32 ; 10,40 Hz) H-3', 4,96 (m, 4 H) H-10'', 4,72 (d, 2 H, J = 7,92 Hz) H-1', 4,62 (m, 2 H) H-6'a, 4,32 (m, 2 H) H-6'b, 4,20 (m, 2 H) H-5', 3,91 (m, 2 H) H-1a, 3,51 (m, 2 H) H-1b, 3,02 (m, 4 H) H-8'', 2,02 (m, 4 H) H-1'', 1,60 (m, 4 H) H-2, 1,36 (m, 4 H) H-2'', 1,23 (m, 52 H) H-3 à H-10 et H-3'' à H-7''.
RMN ¹³C : 165 à 167 esters, 155,1 carbamates, 139,2 C-9'', 128 à 131 aromatiques, 114,2 C-10'', 101,5 C-1', 72,0 C-3', 71,3 C-5', 70,5 C-1, 69,9 C-2', 68,0 C-4', 62,1 C-6', 41,2 C-8'', 33,8 C-1'', 25 à 30 C-2 à C-10 et C-2'' à C-7''.

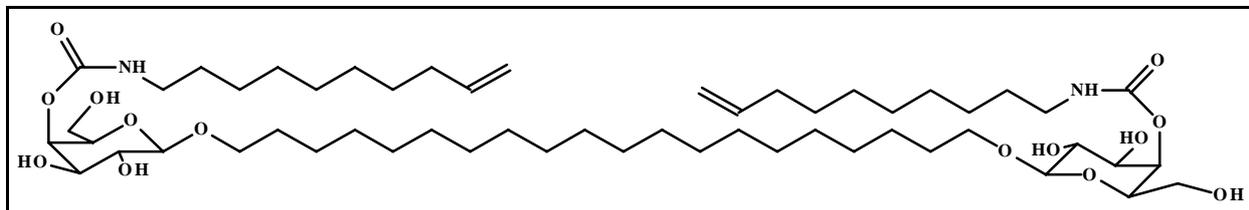
VII.26 1,20-bis-eicosyl-(4'(9-décénylcarbamoyl))- α -D-galactopyranoside (15a)



Le 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl,4'(9-décénylcarbamoyl))- α -D-galactopyranoside (0,16 g ; 0,10 mmol) est dissout dans 10 mL (5 mmol ; 50 éq) d'une solution à 0,5 M de méthanolate de sodium dans du méthanol. On ajoute 2 mL de dichlorométhane pour favoriser la dissolution. On laisse réagir 16 h 30 puis on arrête la réaction par ajout de résine H⁺, on filtre et on évapore. On purifie sur colonne de silice, éluant : le chloroforme/éthanol 90/10 puis 85/15. On obtient 0,03 g (Rdt = 31%) d'un solide blanc.

- R_f = 0,39 (chloroforme/éthanol 80/20).
- T_f = 80°C
- $[\alpha]_D^{20} = 43,4^\circ$ (CHCl₃/MeOH 8/2, c = 0,31).
- IR : 3434 cm⁻¹ (NH et OH) ; 3031 cm⁻¹ (CH=CH₂) ; 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1726 cm⁻¹ (C=O) ; 1638 cm⁻¹ (C=O + liaisonH).
- RMN ¹H : 5,81 (m, 2 H) H-9'', 4,95 (m, 4 H) H-10'', 4,89 (d, 2 H, J = 2,56 Hz) H-1', 4,33 (dd, 2 H, J = 5,40 ; 11,24 Hz) H-6'a, 4,16 (m, 2 H) H-6'b, 3,80 et 3,94 (m, 8 H) H-2' à H-4', 3,67 (dt, 2 H, J = 6,96 ; 9,28 Hz) H-1a, 3,45 (dt, 2 H, J = 6,52 ; 9,56 Hz) H-1b, 3,14 (t, 4 H, J = 7,00 Hz) H-1'', 2,03 (q, 4 H, J = 6,84 Hz) H-8'', 1,60 (m, 4 H) H-2, 1,48 (m, 4 H) H-2'', 1,27 (m, 52 H) H-3 à H-10 et H-3'' à H-7''. RMN ¹³C : 156,6 carbamates, 139,1 C-9'', 114,1 C-10'', 98,5 C-1', 68,3 69,0 et 70,3 C-2' à C-5', 68,4 C-1, 63,5 C-6', 40,9 C-1'', 33,7 C-8'', 22 à 31 C-2 à C-10 et C-2'' à C-7''.
- Masse : 1002 (M+H)⁺ ; 988, 974, 960, 946, 932, 918, 904, 890 perte de molécules d'eau ; 803 rupture de la liaison C-O 4' ; 658 (chaîne-cycle-chaîne+2H)⁺ rupture d'une liaison anomérique et formation d'une fonction alcool, 315 (chaîne+3H)⁺ rupture de la 2° liaison anomérique et formation d'une fonction alcool ; 344 (chaîne+cycle)⁺ rupture de la liaison anomérique.

VII.27 Synthèse du 1,20-bis-eicosyl(4'(9-décénylcarbamoyle))-β-D-galactopyranoside (15b)



Le 1,20-bis-eicosyl-(2',3',6'-tri-O-benzoyl,4'(9-décénylcarbamoyle))-β-D-galactopyranoside (0,11 g ; 0,07 mmol) est dissous dans 2 mL (0,1 mmol ; 14 éq) d'une solution à 0,5 M de méthanolate de sodium dans du méthanol. On ajoute 1 mL de dichlorométhane pour favoriser la dissolution. On laisse réagir 16 h puis on arrête la réaction par ajout de résine H⁺, on filtre et on évapore. On purifie sur colonne de silice, éluant : le chloroforme/éthanol 90/10 puis 80/20. On obtient 0,03 g (Rdt = 44%) d'un solide blanc.

- R_f = 0,37 (chloroforme/éthanol 80/20).
- T_f = 90°C
- [α]_D²⁰ = 23,8° (CHCl₃/MeOH 5/5, c = 0,29).
- IR : 3434 cm⁻¹ (NH et OH) ; 3080 cm⁻¹ (CH=CH₂) ; 2920 cm⁻¹ (CH₃) ; 2849 cm⁻¹ (CH₂) ; 1726 cm⁻¹ (C=O) ; 1642 cm⁻¹ (C=O + liaisonH).
- RMN ¹H : 5,81 (m, 2 H) H-9'', 4,95 (m, 4 H) H-10'', 4,28 (m, 4 H) H-6', 4,21 (d, 2 H, J = 7,12 Hz) H-1', 3,88 (dt, 2 H, J = 6,96 ; 9,40 Hz) H-1a, 3,84 (de, 2 H, J = 2,40 Hz) H-4', 3,65 (m, 2 H) H-5', 3,53 (m, 6 H) H-2', H-3' et H-1b, 3,13 (t, 4 H, J = 7,08 Hz) H-8'', 2,04 (q, 4 H, J = 6,84 Hz) H-1'', 1,62 (quint, 4 H, J = 6,88 Hz) H-2, 1,49 (quint, 4 H, J = 6,04 Hz) H-2'', 1,26 (m, 52 H) H-3 à H-10 et H-3'' à H-7''. RMN ¹³C : 156,9 carbamate, 139,3 C-9'', 114,2 C-10'', 103,3 C-1', 71,5 et 73,4 C-2' et C-3', 72,7 C-5', 70,3 C-1, 68,4 C-4', 63,0 C-6', 41,1 C-8'', 33,9 C-1'', 28 à 30 C-2 à C-10 et C-2'' à C-7''.
- Masse : 1002 (M+H)⁺ ; 988, 974, 960, 946, 932, 918, 904, 890 perte de molécules d'eau ; 803 rupture de la liaison C-O 4' ; 658 (chaîne-cycle-chaîne+2H)⁺ rupture d'une liaison anomérique et formation d'une fonction alcool, 315 (chaîne+3H)⁺ rupture de la 2° liaison anomérique et formation d'une fonction alcool ; 344 (chaîne+cycle)⁺ rupture de la liaison anomérique.

VII.28 Métathèse sur le 1,20-bis-icosyl(4'(9-décénylcarbamoyl))- α -D-galactopyranoside

Le 1,20-bis-icosyl(4'(9-décénylcarbamoyl))- α -D-galactopyranoside (26 mg ; 0,026 mmol) et le dodécylsulfate de sodium (265 mg ; 0,92 mmol ; 35 éq) sont dissous dans 5 mL d'eau dégazée et 400 μ l de toluène anhydre. On ajoute le catalyseur de Grubbs de seconde génération (43 mg ; 0,051 mmol ; 2 éq). La réaction a lieu sous argon pendant 114 h. On ajoute 100 mL d'éthanol et 20 mL de toluène pour casser l'émulsion et on évapore. On obtient 323 mg de brut réactionnel.

Il s'est formé un grand nombre de produits qui n'ont pu être séparés, l'analyse par spectrométrie de masse a été faite sur le mélange brut réactionnel.

VII.29 Métathèse sur le 1,20-bis-icosyl(4'(9-décénylcarbamoyl))-β-D-galactopyranoside

Le 1,20-bis-icosyl(4'(9-décénylcarbamoyl))-β-D-galactopyranoside (26 mg ; 0,026 mmol) est dissous dans 90 mL d'un mélange dégazé de dichlorométhane/méthanol dans les proportions 8/1. On dissout 16 mg (0,021 mmol ; 0,8 équ) de catalyseur de Grubbs de seconde génération dans 20 mL de dichlorométhane dégazé et on l'ajoute par un goutte à goutte lent. Au bout de 22 h, on rajoute 8 mg (0,008 mmol ; 0,3 équ) de catalyseur dissout dans 10 mL de solvant. Au bout de 51 h, on rajoute 4 mg (0,005 mmol ; 0,2 équ) de catalyseur. On arrête la réaction au bout de 69 h et on laisse à l'air libre pendant 2 h avant d'évaporer. On sépare les deux produits majoritaires sur colonne de silice avec un gradient de l'éluant chloroforme/éthanol.

- Produit A
- Rdt = 33%, m = 8 mg.
- Rf = 0,30 (chloroforme/éthanol 80/20).
- Spectrométrie de masse en cours
- Produit B
- Rdt = 28%, m = 7 mg.
- Rf = 0,17 (chloroforme/éthanol 80/20).
- Spectrométrie de masse en cours
- Les deux produits isolés présentent le même spectre RMN ¹H : 5,32 (m, 2H) H-9'', 4,28 (m, 4 H) H-6', 4,21 (d, 2 H, J = 7,12 Hz) H-1', 3,88 (dt, 2 H, J = 6,96 ; 9,40 Hz) H-1a, 3,84 (de, 2 H, J = 2,40 Hz) H-4', 3,65 (m, 2 H) H-5', 3,53 (m, 6 H) H-2', H-3' et H-1b, 3,13 (t, 4 H, J = 7,08 Hz) H-8'', 2,04 (q, 4 H, J = 6,84 Hz) H-1'', 1,62 (quint, 4 H, J = 6,88 Hz) H-2, 1,49 (quint, 4 H, J = 6,04 Hz) H-2'', 1,26 (m, 52 H) H-3 à H-10 et H-3'' à H-7''.

Nouveau chapitre de la thèse

I. Place et enjeux de la thèse

Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides.

La cellulose est un polymère renouvelable issu des végétaux et présent dans les coproduits agricoles et forestiers. Son estérification par des acides gras permet l'obtention de films plastiques. Nous avons optimisé la synthèse de tels matériaux avec des méthodes de chimie propre puis nous en avons étudié les propriétés mécaniques et thermiques ainsi que la biodégradabilité. Parallèlement nous avons étudié la valorisation du galactose en élaborant des tensioactifs non ioniques en vue de leur utilisation en temps que détergents ou émulsifiants. Ces produits pourront également être utilisés dans le domaine thérapeutique pour l'encapsulage et la vectorisation de molécules actives. Nous avons ainsi étudié la synthèse de nombreux tensioactifs dérivés du galactose. L'enjeu scientifique de ce projet permet, d'une part, sur le plan académique d'apporter une contribution intéressante dans le domaine de la Chimie des sucres, et d'autre part, sur le plan technologique, d'élaborer de nouvelles voies de valorisation de substrats qui sont largement en surproduction. De plus, nous avons axé nos recherches sur l'utilisation de méthodes de chimie douces permettant d'une part une économie d'énergie lors des synthèses et d'autre part la préservation de l'environnement. Nous attendons de ce projet la mise en évidence de nouvelles conditions expérimentales pour la valorisation de glucides et des déchets agricoles.

Le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) s'intéresse depuis de nombreuses années à la valorisation des glucides et de la partie polysaccharidique de la biomasse. Le programme de cette thèse apporte en particulier de nouvelles voies de valorisation et de nouvelles méthodes d'élaboration de molécules à haute valeur ajoutée. Dans le domaine public, peu de laboratoires travaillent sur ce type de stratégie au niveau national ou européen. L'optimisation économique constitue une voie extrêmement prometteuse, nouvelle et innovante. Créé en 1991, le LCSN est un laboratoire jeune en plein développement, dont les activités sont en phase avec les problèmes régionaux tout en s'obligeant à une recherche de haut niveau et il maintient une proportion raisonnable de recherches fondamentales et finalisées. Cependant, il doit faire face à des problèmes de sécurité dus à un manque de locaux. De plus, le récent développement du LCSN au sein de l'Université de Limoges a entraîné une trop importante balkanisation. En effet il est implanté sur trois sites : la Faculté des Sciences et Techniques, l'IUT et la Faculté de Pharmacie. Parallèlement, ce développement a permis à cette structure

d'entreprendre des recherches pluridisciplinaires innovantes, notamment dans les domaines de la Chimie, de la Biochimie et de la Microbiologie. De mon point de vue, l'atout le plus important du LCSN est son équipe. En effet, l'ambiance qui a été créée par l'ensemble du personnel du laboratoire et des doctorants m'a permis de travailler efficacement et dans un contexte agréable. Le laboratoire de Chimie des Substances Naturelles collabore avec de nombreuses industries ; cependant mon projet de thèse n'a occasionné que des collaborations ponctuelles.

J'ai choisi de faire ma thèse dans le LCSN suite à deux stages effectués au sein de l'équipe : l'un dans le cadre de la maîtrise de Chimie (Analyse et Contrôle de la Qualité de l'Environnement, option substances naturelles) en 1997, l'autre étant un stage volontaire d'un mois durant l'été 1998. Ces deux expériences ont défini mon intérêt pour la Chimie des polysaccharides, c'est pourquoi mes encadrants m'ont confié l'optimisation de la synthèse de plastiques par estérification de la cellulose. Enfin, pour me permettre d'élargir le champ de mes connaissances dans le domaine de la Chimie des glucides, nous avons décidé que le projet de thèse concernerait aussi la synthèse de tensioactifs dérivés de monosaccharides. Une fois le sujet défini, mon rôle dans l'organisation et dans la recherche de documents sur lesquels s'appuyer a été beaucoup plus actif.

II. Gestion du projet et moyens mis en œuvre

L'évaluation des besoins, des facteurs de succès et de risques liés à mon sujet de thèse a été faite avant mon arrivée au laboratoire par l'équipe encadrante. Celle-ci a fait une étude bibliographique poussée avant de me proposer le sujet. Les financements qui m'ont permis de mener à bien ce projet sont, tout d'abord, une bourse qui m'a été attribuée par le Conseil Régional du Limousin puis un demi-poste d'ATER (Attaché Temporaire d'Etude et de Recherche) à l'IUT HSE (Hygiène Sécurité Environnement) de Tulle. Le matériel a été financé par le laboratoire d'accueil sur des fonds privés et publics. Bien que nous n'ayons pas eu de partenaires financiers associés directement à ce projet, nous avons eu de nombreux partenaires scientifiques : le Docteur Eric Champion (laboratoire SPCTS) nous a permis de réaliser des tests thermogravimétriques, les Docteurs Christophe Petit et Jacques Rozier (IUT Génie Civile d'Egletons) nous ont aidé à réaliser des tests mécaniques, et le Docteur Olivier Tantot (IRCOM) nous a prêté son matériel et expliqué le fonctionnement des micro-ondes. N'ayant pas l'intention, à court terme, de déposer de brevet, nous avons pu publier sur le sujet de cette thèse

dans des revues internationales. Cependant, les travaux sur la valorisation des coproduits agricoles poursuivis par d'autres doctorants du laboratoire devraient déboucher sur le dépôt de brevets. Du point de vue éthique, nous nous sommes attachés à utiliser le plus possible des méthodes douces non nuisibles à l'environnement.

Le sujet de ma thèse est divisé en deux grandes parties. Ces deux parties ont été étudiées de front. La planification du projet a été plutôt intuitive. En effet, bien que les objectifs et les étapes de la recherche aient été bien définis et que, chaque semaine, l'emploi du temps de la semaine suivante ait été préparé comprenant une demi-journée consacrée à la recherche bibliographique, il n'y avait pas de planification à long terme. Il y avait trois types de réunions :

- Les réunions de laboratoire ; chaque semaine, deux ou trois thésards exposent l'avancement des travaux devant l'ensemble du laboratoire, ce qui permet une discussion de tous sur chaque projet (passage de chacun en moyenne tous les deux mois).
- Les réunions formelles ; demandées par l'étudiant, elles réunissent toute l'équipe du projet et servent à résoudre un problème précis (modification de l'axe de recherche, suivi de rédaction). Leur périodicité dépend de la conjoncture.
- Les réunions informelles ; elles ont lieu avec l'encadrant, tous les jours au début de la thèse puis se sont espacées au fur et à mesure de l'affirmation de mon autonomie.

Les outils de suivi ont été, outre ces réunions, des tableaux compilant les étapes de l'avancement des travaux. Lorsque des problèmes mineurs étaient rencontrés tels que la mise au point problématique d'une réaction, la plupart du temps il m'appartenait de les résoudre. Je peux citer la mise au point d'un système d'injection goutte à goutte permettant le bon déroulement d'une réaction. Cependant, pour des problèmes plus importants la solution était apportée lors de réunions formelles. L'affirmation de mon assurance m'a permis de gérer de plus en plus par moi-même les relations avec les partenaires scientifiques du projet. La publication de mon travail lui a apporté une dimension internationale.

Quatre personnes sont directement associées à ce projet. Il s'agit du Docteur Robert Granet (encadrant), des Professeurs Pierre Krausz et Bernard Verneuil (directeurs de thèse) et de moi-même. Un grand nombre de permanents du laboratoire y sont plus ou moins directement associés (quatre maîtres de conférence, un professeur, une technicienne et un secrétaire) ainsi

que les partenaires scientifiques cités précédemment et les neufs stagiaires qui m'ont été confiés tout au long de ma thèse. A ceux-ci peuvent être ajoutés les deux personnes qui m'ont aidée à mettre au point l'enseignement que j'ai dispensé dans le cadre de mon demi-poste d'ATER. Enfin, mentionnons le personnel administratif de la Faculté des Sciences et Techniques et de l'IUT du Limousin ainsi que les enseignants et les responsables de l'Ecole Doctorale Sciences, Technologie, Santé (ED 258).

Tableau 28 : Détail des dépenses associées au projet de thèse.

Ressources humaines	Encadrants	58 000 €
	Bourse et salaire	33 000 €
	Permanents du laboratoire	14 000 €
	Partenaires scientifiques	2 000 €
	Personnel de l'IUT de Tulle	4 000 €
	Administration	600 €
	Ecole doctorale	600 €
	Sous total	112 200 €
Matériel	Consommable	13 000 €
	Gros matériel	4 000 €
Infrastructures	Loyer	2 000 €
	Fluides et énergie	1 000 €
Sous-traitance		2 000 €
Documentation		500 €
Déplacements		300 €
Total		135 000 €

Le coût de ma thèse est d'environ 135 000 €.

III. Compétences développées dans le cadre du projet

Les compétences et connaissances acquises dans les domaines scientifiques et techniques étant développées dans l'ensemble du manuscrit, nous allons décrire les autres compétences que j'ai développées durant mon doctorat. La gestion de ce projet m'a permis d'acquérir le goût du travail d'équipe et la persévérance. Elle m'a aussi permis de développer mes capacités d'analyse ainsi que ma rigueur et ma curiosité tant dans le domaine scientifique que dans d'autres

domaines tels que les langues (formation en anglais dans le cadre de l'école doctorale, discussion avec des doctorants étrangers en stage au laboratoire). Il est à noter également que dans le cadre de mon projet de thèse, je me suis intéressée à des disciplines telles que la mécanique et la microbiologie qui ont apporté une mesure pluridisciplinaire à mon doctorat. Celui-ci m'a également permis de développer mon sens de la communication et d'établir ainsi des contacts avec différents chercheurs français et étrangers afin d'élargir mon point de vue. De plus, on m'a donné la possibilité d'acquérir de l'expérience dans le domaine de l'encadrement lors de stages au laboratoire d'étudiants en maîtrise. Parallèlement la formation au sein de l'école doctorale m'a permis de mieux connaître le monde de l'entreprise. La dernière année de mon doctorat m'a permis de développer d'autres compétences :

- Organisation et démarches administratives grâce à la préparation du SyCOCAL, congrès de 4 jours regroupant 80 personnes.
- Dans le cadre de mon poste d'ATER à l'IUT Hygiène, Sécurité, Environnement de Tulle, initiatives pédagogiques avec mise en place de nouveaux travaux pratiques et de nouveaux cours axés sur la sécurité adaptés à ce type d'enseignement.

IV. Evaluation des retombées de la thèse

Ce doctorat aura permis, d'une part, un développement significatif des recherches du LCSN dans un domaine clef de la Chimie de l'environnement et d'autre part, sur le plan personnel, l'acquisition et le développement d'un ensemble de compétences et de connaissances qui me seront nécessaires pour entrer dans le monde du travail. De plus, cette expérience professionnelle m'a permis d'être confrontée au monde économique.

Cette formation rentre tout à fait dans le cadre de mon projet professionnel : être enseignante-chercheur dans le milieu Universitaire. Dans ce cadre, je prévois de faire un stage post-doctoral à l'étranger, qui me permettra de m'ouvrir à de nouveaux sujets de recherche ainsi qu'à d'autres méthodes de travail.

Annexe 1 : Tableaux de résultats. Tension de surface des solutions de tensioactifs.

ω -undécényl α -D-galactopyranoside

C (mol.L ⁻¹)	Masse lue (mg)	logC	Tension (mN.m ⁻¹)
1,01E-02	107	-2,00	26,7
1,01E-02	107	-2,00	26,7
1,01E-02	106	-2,00	26,5
8,79E-03	106	-2,06	26,5
8,79E-03	106	-2,06	26,5
8,79E-03	107	-2,06	26,7
7,76E-03	107	-2,11	26,7
7,76E-03	109	-2,11	27,2
7,76E-03	107	-2,11	26,8
6,97E-03	107	-2,16	26,8
6,97E-03	108	-2,16	27,0
6,97E-03	109	-2,16	27,3
6,31E-03	108	-2,20	27,0
6,31E-03	108	-2,20	27,0
6,31E-03	108	-2,20	27,0
4,93E-03	108	-2,31	27,0
4,93E-03	108	-2,31	27,1
4,93E-03	108	-2,31	27,0
4,59E-03	108	-2,34	27,0
4,59E-03	108	-2,34	27,1
4,59E-03	109	-2,34	27,2
4,30E-03	108	-2,37	27,1
4,30E-03	108	-2,37	27,0
4,30E-03	108	-2,37	27,0
4,04E-03	110	-2,39	27,5
4,04E-03	108	-2,39	27,0
4,04E-03	109	-2,39	27,3
3,81E-03	107	-2,42	26,7
3,81E-03	108	-2,42	27,0
3,81E-03	109	-2,42	27,2
3,60E-03	109	-2,44	27,3
3,60E-03	111	-2,44	27,7
3,60E-03	111	-2,44	27,7
3,32E-03	111	-2,48	27,7
3,32E-03	112	-2,48	28,0
3,32E-03	112	-2,48	28,0
3,08E-03	114	-2,51	28,5
3,08E-03	115	-2,51	28,7
3,08E-03	114	-2,51	28,5
2,86E-03	116	-2,54	29,0

2,86E-03	116	-2,54	29,0
2,86E-03	117	-2,54	29,2
2,68E-03	118	-2,57	29,5
2,68E-03	119	-2,57	29,7
2,68E-03	119	-2,57	29,6
2,52E-03	122	-2,60	30,3
2,52E-03	121	-2,60	30,2
2,52E-03	121	-2,60	30,1
2,10E-03	126	-2,68	31,5
2,10E-03	127	-2,68	31,7
2,10E-03	125	-2,68	31,3
1,80E-03	134	-2,75	33,6
1,80E-03	133	-2,75	33,2
1,80E-03	135	-2,75	33,7
1,57E-03	138	-2,80	34,4
1,57E-03	139	-2,80	34,6
1,57E-03	138	-2,80	34,4
1,40E-03	143	-2,85	35,7
1,40E-03	143	-2,85	35,6
1,40E-03	143	-2,85	35,6
1,26E-03	150	-2,90	37,4
1,26E-03	149	-2,90	37,1
1,26E-03	147	-2,90	36,6
1,05E-03	157	-2,98	39,2
1,05E-03	157	-2,98	39,3
1,05E-03	157	-2,98	39,3
8,99E-04	164	-3,05	40,8
8,99E-04	163	-3,05	40,6
8,99E-04	162	-3,05	40,4
2,33E-04	221	-3,63	55,2
2,33E-04	221	-3,63	55,0
2,33E-04	219	-3,63	54,7

ω-undécényl β-D-galactopyranoside

C (mol.L⁻¹)	Masse lue (mg)	log C	Tension (mN.m⁻¹)
1,67E-04	210	-3,78	52,4
1,67E-04	212	-3,78	52,9
1,67E-04	211	-3,78	52,5
3,23E-04	181	-3,49	45,2
3,23E-04	181	-3,49	45,2
3,23E-04	182	-3,49	45,4
4,70E-04	168	-3,33	41,9
4,70E-04	165	-3,33	41,2
4,70E-04	166	-3,33	41,4
6,08E-04	154	-3,22	38,4
6,08E-04	155	-3,22	38,6
6,08E-04	153	-3,22	38,2
7,38E-04	150	-3,13	37,3
7,38E-04	148	-3,13	36,8
7,38E-04	148	-3,13	36,9
1,09E-03	136	-2,96	33,8
1,09E-03	134	-2,96	33,4
1,09E-03	134	-2,96	33,3
1,39E-03	124	-2,86	31,0
1,39E-03	125	-2,86	31,1
1,39E-03	125	-2,86	31,1
1,64E-03	122	-2,78	30,3
1,64E-03	119	-2,78	29,7
1,64E-03	120	-2,78	29,8
2,30E-03	115	-2,64	28,6
2,30E-03	115	-2,64	28,6
2,30E-03	115	-2,64	28,7
2,74E-03	115	-2,56	28,7
2,74E-03	115	-2,56	28,7
2,74E-03	115	-2,56	28,7
2,94E-03	116	-2,53	29,0
2,94E-03	117	-2,53	29,1
2,94E-03	117	-2,53	29,1
3,41E-03	117	-2,47	29,2
3,41E-03	117	-2,47	29,2
3,39E-03	117	-2,47	29,1

Undécyl α -D-galactopyranoside

C (mol.L ⁻¹)	Masse lue (mg)	log C	Tension (mN.m ⁻¹)
1,04E-03	110	-2,98	27,5
1,04E-03	109	-2,98	27,1
1,04E-03	110	-2,98	27,3
9,45E-04	110	-3,02	27,5
9,45E-04	111	-3,02	27,6
9,45E-04	111	-3,02	27,7
8,66E-04	109	-3,06	27,2
8,66E-04	109	-3,06	27,2
8,66E-04	110	-3,06	27,3
7,99E-04	109	-3,10	27,2
7,99E-04	109	-3,10	27,2
7,99E-04	110	-3,10	27,5
7,42E-04	110	-3,13	27,3
7,42E-04	110	-3,13	27,5
7,42E-04	109	-3,13	27,2
6,93E-04	110	-3,16	27,5
6,93E-04	110	-3,16	27,5
6,93E-04	110	-3,16	27,5
6,49E-04	109	-3,19	27,2
6,49E-04	109	-3,19	27,2
6,49E-04	110	-3,19	27,5
6,11E-04	112	-3,21	27,8
6,11E-04	110	-3,21	27,5
6,11E-04	111	-3,21	27,7
5,77E-04	109	-3,24	27,2
5,77E-04	109	-3,24	27,2
5,77E-04	109	-3,24	27,2
5,47E-04	111	-3,26	27,6
5,47E-04	111	-3,26	27,6
5,47E-04	111	-3,26	27,6
5,20E-04	111	-3,28	27,7
5,20E-04	111	-3,28	27,7
5,20E-04	111	-3,28	27,7
4,45E-04	115	-3,35	28,7
4,45E-04	115	-3,35	28,6
4,45E-04	115	-3,35	28,7
3,90E-04	118	-3,41	29,3
3,90E-04	118	-3,41	29,3
3,90E-04	117	-3,41	29,2
3,46E-04	122	-3,46	30,5
3,46E-04	121	-3,46	30,1
3,46E-04	121	-3,46	30,2
3,15E-04	128	-3,50	31,8
3,15E-04	126	-3,50	31,4

3,15E-04	124	-3,50	31,0
2,89E-04	126	-3,54	31,3
2,89E-04	125	-3,54	31,2
2,89E-04	125	-3,54	31,2
2,66E-04	128	-3,57	31,9
2,66E-04	126	-3,57	31,3
2,66E-04	126	-3,57	31,3
2,47E-04	131	-3,61	32,7
2,47E-04	130	-3,61	32,4
2,47E-04	129	-3,61	32,2
2,00E-04	143	-3,70	35,6
2,00E-04	141	-3,70	35,2
2,00E-04	141	-3,70	35,2
1,68E-04	149	-3,78	37,2
1,68E-04	149	-3,78	37,2
1,68E-04	149	-3,78	37,2
1,44E-04	155	-3,84	38,7
1,44E-04	154	-3,84	38,4
1,44E-04	155	-3,84	38,7
1,27E-04	159	-3,90	39,7
1,27E-04	158	-3,90	39,4
1,27E-04	159	-3,90	39,7
1,13E-04	162	-3,95	40,4
1,13E-04	161	-3,95	40,2
1,13E-04	163	-3,95	40,7
8,60E-05	182	-4,07	45,3
8,60E-05	179	-4,07	44,7
8,60E-05	179	-4,07	44,7
6,95E-05	187	-4,16	46,6
6,95E-05	185	-4,16	46,2
6,95E-05	186	-4,16	46,3
5,83E-05	192	-4,23	47,9
5,83E-05	192	-4,23	47,9
5,83E-05	190	-4,23	47,4
5,02E-05	196	-4,30	48,8
5,02E-05	194	-4,30	48,4
5,02E-05	196	-4,30	48,9
4,41E-05	200	-4,36	49,9
4,41E-05	200	-4,36	49,9
4,41E-05	200	-4,36	49,9
3,93E-05	202	-4,41	50,4
3,93E-05	201	-4,41	50,2
3,93E-05	202	-4,41	50,3

Undécyl β -D-galactopyranoside

C (mol.L⁻¹)	Masse lue (mg)	log C	Tension (mN.m⁻¹)
2,76E-03	109	-2,56	27,1
2,76E-03	109	-2,56	27,2
2,76E-03	108	-2,56	27,0
2,51E-03	110	-2,60	27,5
2,51E-03	109	-2,60	27,2
2,51E-03	109	-2,60	27,1
2,30E-03	109	-2,64	27,2
2,30E-03	108	-2,64	27,0
2,30E-03	108	-2,64	27,0
2,12E-03	109	-2,67	27,2
2,12E-03	109	-2,67	27,2
2,12E-03	108	-2,67	26,8
1,69E-03	108	-2,77	27,0
1,69E-03	109	-2,77	27,1
1,69E-03	108	-2,77	27,0
1,40E-03	108	-2,85	27,0
1,40E-03	107	-2,85	26,7
1,40E-03	108	-2,85	27,0
1,20E-03	108	-2,92	27,0
1,20E-03	108	-2,92	27,0
1,20E-03	108	-2,92	27,0
1,05E-03	108	-2,98	27,0
1,05E-03	107	-2,98	26,7
1,05E-03	107	-2,98	26,7
9,31E-04	109	-3,03	27,2
9,31E-04	109	-3,03	27,2
9,31E-04	109	-3,03	27,2
6,92E-04	120	-3,16	30,0
6,92E-04	118	-3,16	29,5
6,92E-04	118	-3,16	29,5
5,51E-04	129	-3,26	32,2
5,51E-04	127	-3,26	31,7
5,51E-04	126	-3,26	31,4
4,57E-04	133	-3,34	33,2
4,57E-04	132	-3,34	32,9
4,57E-04	131	-3,34	32,7
3,91E-04	139	-3,41	34,7
3,91E-04	139	-3,41	34,7
3,91E-04	138	-3,41	34,3
3,42E-04	147	-3,47	36,6
3,42E-04	143	-3,47	35,7
3,42E-04	144	-3,47	35,8
3,03E-04	152	-3,52	37,9
3,03E-04	150	-3,52	37,4

3,03E-04	149	-3,52	37,2
1,79E-04	173	-3,75	43,2
1,79E-04	173	-3,75	43,2
1,79E-04	172	-3,75	42,9

Annexe 2 : Résultats des mesure de pressions lors de la compression des monocouches moléculaires

1,20-bis-eicosyl- α -D-galactopyranoside

l (cm)	m (mg)	Δm (μg)	V (μl)	n ($\times 10^{-16}$)	S (cm^2)	A/molec (\AA^2)	π ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
12	293	2	5	0,235	164,4	700	0,5
12	291	4	7,6	0,357	164,4	460	1,0
12	289	6	11,2	0,526	164,4	312	1,5
12	288	7	13,2	0,620	164,4	265	1,7
12	285	10	15	0,705	164,4	233	2,5
12	280	15	18,4	0,865	164,4	190	3,7
12	273	22	22,2	1,043	164,4	158	5,5
12	268	27	25	1,175	164,4	140	6,7
11,5	261	34	25	1,175	157,6	134	8,5
11	258	37	25	1,175	150,7	128	9,2
10,5	249	46	25	1,175	143,9	122	11,5
10	243	52	25	1,175	137,0	117	13,0
9,5	236	59	25	1,175	130,2	111	14,7
9	227	68	25	1,175	123,3	105	17,0
8,5	221	74	25	1,175	116,5	99	18,5
8	211	84	25	1,175	109,6	93	21,0
7,5	202	93	25	1,175	102,8	87	23,2
7	200	95	25	1,175	95,9	82	23,7
6,5	199	96	25	1,175	89,1	76	24,0
6	196	99	25	1,175	82,2	70	24,7
5,5	193	102	25	1,175	75,4	64	25,5
5	192	103	25	1,175	68,5	58	25,7

1,20-bis-eicosyl- β -D-galactopyranoside

l (cm)	M (mg)	$\Delta\mu$ (mg)	V (μ l)	n ($\times 10^{-16}$)	S (cm^2)	A/molec (\AA^2)	π ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
12	291	3	5	0,249	164,4	660	0,7
12	290	4	8,7	0,433	164,4	379	1,0
12	285	9	11,7	0,583	164,4	282	2,2
12	283	11	15	0,747	164,4	220	2,7
12	278	16	18,4	0,916	164,4	179	4,0
12	270	24	22,2	1,106	164,4	149	6,0
12	268	26	25	1,245	164,4	132	6,5
11,5	261	33	25	1,245	157,6	127	8,2
11	257	37	25	1,245	150,7	121	9,2
10,5	251	43	25	1,245	143,9	116	10,7
10	245	49	25	1,245	137,0	110	12,2
9,5	239	55	25	1,245	130,2	105	13,7
9	234	60	25	1,245	123,3	99	15,0
8,5	226	68	25	1,245	116,5	94	17,0
8	218	76	25	1,245	109,6	88	19,0
7,5	209	85	25	1,245	102,8	83	21,2
7	205	89	25	1,245	95,9	77	22,2
6,5	200	94	25	1,245	89,1	72	23,5
6	194	100	25	1,245	82,2	66	25,0
5,5	192	102	25	1,245	75,4	61	25,5
5	189	105	25	1,245	68,5	55	26,2
4,5	186	108	25	1,245	61,7	50	27,0
4	181	113	25	1,245	54,8	44	28,2

1,20-bis-eicosyl-(4' (9-décénylcarbamoyl))- α -D-galactopyranoside

l (cm)	m (mg)	$\Delta\mu$ (mg)	V (μl)	n ($\times 10^{-16}$)	S (cm²)	A/molec (Å^2)	π (mN.m⁻¹)
12	288	2	20	0,456	164,4	361	0,5
12	288	2	23,2	0,529	164,4	311	0,5
12	287	3	26,2	0,597	164,4	275	0,7
12	283	7	30	0,684	164,4	240	1,7
12	276	14	33	0,752	164,4	219	3,5
12	271	19	35,5	0,809	164,4	203	4,7
12	266	24	37,6	0,857	164,4	192	6,0
12	263	27	40	0,912	164,4	180	6,7
11,5	257	33	40	0,912	157,6	173	8,2
11	251	39	40	0,912	150,7	165	9,7
10,5	243	47	40	0,912	143,9	158	11,7
10	236	54	40	0,912	137,0	150	13,5
9,5	225	65	40	0,912	130,2	143	16,2
9	216	74	40	0,912	123,3	135	18,5
8,5	202	88	40	0,912	116,5	128	22,0
8	189	101	40	0,912	109,6	120	25,2
7,5	175	115	40	0,912	102,8	113	28,7
7	165	125	40	0,912	95,9	105	31,2
6,5	158	132	40	0,912	89,1	98	32,9
6	155	135	40	0,912	82,2	90	33,7
5,5	156	134	40	0,912	75,4	83	33,4
5	215	75	40	0,912	68,5	75	18,7

1,20-bis-eicosyl-(4'(9-décénylcarbamoyle))-β-D-galactopyranoside

l (cm)	m (mg)	Δμ (mg)	V (μl)	n (x 10⁻¹⁶)	S (cm²)	A/molec (Å²)	π (mN.m⁻¹)
12	291	1	10	0,198	164,4	830	0,2
12	291	1	20	0,396	164,4	415	0,2
12	292	0	30	0,594	164,4	277	0,0
12	292	0	40	0,792	164,4	208	0,0
12	291	1	50	0,990	164,4	166	0,2
12	291	1	60	1,188	164,4	138	0,2
11,5	290	2	60	1,188	157,6	133	0,5
11	290	2	60	1,188	150,7	127	0,5
10,5	288	4	60	1,188	143,9	121	1,0
10	285	7	60	1,188	137,0	115	1,7
9,5	282	10	60	1,188	130,2	110	2,5
9	276	16	60	1,188	123,3	104	4,0
8,5	269	23	60	1,188	116,5	98	5,7
8	263	29	60	1,188	109,6	92	7,2
7,5	254	38	60	1,188	102,8	86	9,5
7	243	49	60	1,188	95,9	81	12,2
6,5	230	62	60	1,188	89,1	75	15,5
6	220	72	60	1,188	82,2	69	18,0
5,5	198	94	60	1,188	75,4	63	23,5
5	189	103	60	1,188	68,5	58	25,7
4,5	185	107	60	1,188	61,7	52	26,7
4	182	110	60	1,188	54,8	46	27,5

Références bibliographiques

-
- ¹ B Monties, *Les polymères Végétaux. Polymères pariétaux et alimentaires non azotés*, (1980), Gauthier-Villars (éd.), Paris, 66-288.
- ² LMK Kroon-Batenburg, B Bouma, J Kroon, *Macromol.*, (1996), **29**, 5695-5699.
- ³ RJ Marhoefer, S Reiling, J Brickmann, *Ber. Bunsen-Ges.*, (1996), **100**, 1350-1354.
- ⁴ BB Sithole, *Can. Appita J.*, (1992), **45**, 260-264.
- ⁵ RC Sun, XF Sun, SH Zhang, *J. Agric. Food Chem.*, (2001), **49**, 5122-5129.
- ⁶ RC Sun, JM Fang, J Tomkinson, *Ind. Crops Prod.*, (2000), **12**, 71-83.
- ⁷ C Gourson, R Benhaddou, R Granet, P Krausz, B Verneuil, P Branland, G Chauvelon, JF Thibault, L Saulnier, *J. Appl. Polym. Sci.*, (1999), **74**, 3040-3045.
- ⁸ GA Adams, *Carbohydrate Chemistry*, (1965), RL Whistler (éd.), New York-San Fransisco-London, 170-175.
- ⁹ B Monties, *Methods in Enzymology*, (1988), WA Woods-ST Kellog (éd.), 31-35.
- ¹⁰ AM Regiani, E Frollini, GA Marson, OA El Seoud, *Second International Symposium on Natural Polymers and composites*, (1998), 235-239.
- ¹¹ A Girard, *Ann. Chim. Phys.*, (1881), **24**, 333.
- ¹² TR Dawsey, *Applications and Limitations of LiCl/N,N-dimethylacetamide*, (1994), 157-171.
- ¹³ AF Turbak, RB Hammer, RE Davies, HL Hergert, *Chemtech*, (1980), 51-57.
- ¹⁴ T Heinze, T Liebert, P Klüfers, F Meister, *Cellulose*, (1999), **6**, 153-165.
- ¹⁵ T Röder, B Morgenstern, *Polym.*, (1999), **40**, 4143-4147.
- ¹⁶ DC Johnson, MD Nicholson, FC Haigh, *Appl. Polym. Symp.*, (1976), 931-943.
- ¹⁷ Y Shigemasa, Y Kishimoto, H Sashiwa, H Saimoto, *Polym. J.*, (1990), **22**, 1101-1103.
- ¹⁸ T Heinze, R Dicke, A Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, (2000), **201**, 627-631.
- ¹⁹ TL Vigo, N Sschinvala, *Polym. Adv. Technol.*, (1999), **10**, 311-320.
- ²⁰ L Petrus, DG Gray, JN BeMiller, *Carbohydr. Res.*, (1995), **268**, 319-323.
- ²¹ A Takaragi, M Minoda, T Miyamoto, HQ Liu, LN Zhang, *Cellulose*, (1999), **6**, 93-102.
- ²² E Sjöholm, K Gustafsson, B Eriksson, W Brown, A Colmsjö, *Carbohydr. Polym.*, (2000), **41**, 153-161.
- ²³ C Vaca-Garcia, S Thiebaud, ME Borredon, G Gozzelino, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (1998), **75**, 315-319.
- ²⁴ B Tosh, CN Saikia, NN Dass, *Carbohydr. Res.*, (2000), **327**, 345-352.
- ²⁵ T Kubota, C Yamamoto, Y Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), **122**, 4056-4059.
- ²⁶ a U Erler, D Klemm, *Makromol. Chem.*, (1992), **13**, 195-201.

b AM Regiani, E Frollini, GA Marson, GM Arantes, OA El Seoud, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, (1999), **37**, 1357-1363.

c GA Marson, OA El Seoud, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, (1999), **37**, 3738-3744.

d GA Marson, OA El Seoud, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2001), **74**, 1355-1360.

²⁷ a JE Sealey, CE Frazier, G Samaranyake, WG Glasser, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, (2000), **38**, 486-494.

b N Joly, R Granet, P Krausz, *J. Carbohydr. Chem.*, soumis.

c C Satgé, B Verneuil, P Branland, R Granet, P Krausz, J Rozier, C Petit, *Carbohydr. Polym.*, (2002), **49**, 373-376.

²⁸ H Pionteck, W Berger, B Morgenstern, D Fengel, *Cellulose*, (1996), **3**, 127-139.

²⁹ H Brocannot, *Ann.*, (1833), **1**, 242-245.

³⁰ JH Jeong, (2000), brevet n° KR 2000012231, application n° KR 1999-43928. CAN 136:327153.

³¹ VS Goncharov, AS Mashikhina, AN Ovchinnikov, AA Vinokurov, VP Tverdokhlebov, IS Garifullin, (2000), brevet n° RU 2148606, application n° RU 1998-120227. CAN 136:103939.

³² T Heinze, *Macromol. Chem. Phys.*, (1998), **199**, 2341-2364.

³³ E Fredon, *Obtention de films plastiques hydrophobes à partir de polysaccharides contenus dans des co-produits agricoles*, (2001), Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

³⁴ D Klemm, T Heinze, B Philipp, W Wagenknecht, *Acta Polymer.*, (1997), **48**, 277-297.

³⁵ U Heinze, T Heinze, D Klemm, *Macromol. Chem. Phys.*, (1999), **200**, 896-902.

³⁶ AA Sioumis, AFA Wallis, VP Puri, *Polym. Int.*, (1991), **25**, 203-209.

³⁷ WG Glasser, BK McCartney, G Samaranyake, *Biotechnol. Prog.*, (1994), **10**, 214-219.

³⁸ a T Liebert, M Schnabelrauch, D Klemm, U Erler, *Cellulose*, (1994), **1**, 249-258.

b CJ Malm, JW Mench, DL Kendall, GD Hiatt, *Ind. Eng. Chem.*, (1951), **43**, 684-688.

³⁹ a JE Sealey, G Samaranyake, JG Todd, WG Glasser, *J. Polym. Sci. B : Polym. Physics*, (1996), **34**, 1613-1620.

b WG Glasser, U Becker, JG Todd, *Carbohydr. Polym.*, (2000), **42**, 393-400.

⁴⁰ P Talaba, I Sroková, P Hodul, A Ebringerová, *Chem. Papers*, (1996), **50**, 365-368.

⁴¹ CQ Yang, X Wang, *Textile Res. J.*, (1996), **66**, 595-603.

⁴² a G Chauvelon, L Saulnier, A Buleon, JF Thibault, C Gourson, R Benhaddou, R Granet, P Krausz, *J. Appl. Polym. Sci.*, (1999), **74**, 1933-1940.

b P Wang, BY Tao, *J. Environmental Polym. Degradation*, (1995), **3**, 115-119.

⁴³ C Gourson, R Benhaddou, R Granet, P Krausz, L Saulnier, JF Thibault, *C.R. Acad. Sci. Paris*, (1999), 75-78.

⁴⁴ J Xie, YL Hsieh, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (2000), **82**, 406-407.

⁴⁵ LB Genung, RC Mallatt, *Ind. Eng. Chem.*, (1941), **13**, 369-374.

-
- ⁴⁶ A Senso, P Franco, L Oliveros, C Minguillon, *Carbohydr. Res.*, (2000), **329**, 367-376.
- ⁴⁷ J Heinrich, P Mischnick, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, (1999), **37**, 3011-3016.
- ⁴⁸ WG Glasser, G Ravindran, RK Jain, G Samaranayake, J Todd, *Biotechnol. Prog.*, (1995), **11**, 552-557.
- ⁴⁹ A Loupy, A Haudrechy, *Effets de milieu en synthèse organique. Des effets de solvants aux méthodes d'activation non classiques*, (1996), Masson (éd.), Paris, 277-305.
- ⁵⁰ L Perreux, A Loupy, *Tetrahedron*, (2001), **57**, 9199-9223.
- ⁵¹ G Majetich, R Hicks, *Radiat. Phys. Chem.*, (1995), **45**, 567-579.
- ⁵² A Loupy, A Petit, J Hamelin, F Texier-Boullet, P Jacquault, D Mathé, *Synthesis*, (1998), 1213-1234.
- ⁵³ M Larhed, A Hallberg, *DDT*, (2001), **6**, 406-416.
- ⁵⁴ a M Gelo-Pujic, E Guibé-Jampel, A Loupy, SA Galema, D Mathé, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1996), 2777-2780.
- b M Gelo-Pujic, E Guibé-Jampel, A Loupy, A Trincone, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1997), 1001-1002.
- c G Lin, WY Lin, *Tetrahedron Lett.*, (1998), **39**, 4333-4336.
- d M Porcelli, G Cacciapuoti, S Fusco, R Massa, G d'Ambrosio, C Bertoldo, M De Rosa, V Zappia, *FEBS Lett.*, (1997), **402**, 102-106.
- ⁵⁵ <http://www.statistik.admin.ch/stat-ch/bero7/f-vieh/f-milch3.htm>.
- ⁵⁶ S Matsumura, K Imai, S Yoshikawa, K Kawada, T Uchirobi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (1990), **67**, 996-1001.
- ⁵⁷ T Heis, *Chimie Physique des Surfaces*, (1952), Dunod (éd.), Paris, 24-165.
- ⁵⁸ F Krafft, H Wiglow, *Ber. Otsch. Chem. Ces.*, (1895), **28**, 2566.
- ⁵⁹ I Rico-Lattes, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, (1997), **83**, 83-92.
- ⁶⁰ GH Escamilla, GR Newkome, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1994), **33**, 1937-1940.
- ⁶¹ JN Bertho, A Coué, DF Ewing, JW Goodby, P Letellier, G Mackenzie, D Plusquellec, *Carbohydr. Res.*, (1997), **300**, 341-346.
- ⁶² FM Menger, JS Keiper, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2000), **39**, 1906-1920.
- ⁶³ a F Caussanel, C André-Barrès, S Lesieur, I Rico-Lattes, *Colloids Surf. B : Biointerfaces*, (2001), **22**, 193-203.
- b BJ Boyd, CJ Drummond, I Krodkiewska, F Grieser, *Langmuir*, (2000), **16**, 7359-7367.
- c B Havlinova, M Kosik, P Kovac, A Blazej, *Tenside Deterg.*, (1978), **15**, 72-74.
- d B Havlinova, J Zemanovic, M Kosik, A Blazej, *Tenside Deterg.*, (1978), **15**, 119-121.
- e W von Rybinski, K Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1998), **37**, 1328-1345.
- f K Shinoda, T Yamaguchi, R Hori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1961), **34**, 237-241.
- ⁶⁴ C Dupuy, X Auvray, C Petipas, I Rico-Lattes, A Lattes, *Langmuir*, (1997), **13**, 3965-3967.

-
- ⁶⁵ P Boullanger, Y Chevalier, MC Croizier, D Lafont, MR Sancho, *Carbohydr. Res.*, (1995), **278**, 91-101.
- ⁶⁶ A Lubineau, J Augé, B Drouillat, *Carbohydr. Res.*, (1995), **266**, 211-219.
- ⁶⁷ V Maunier, P Boullanger, D Lafont, Y Chevalier, *Carbohydr. Res.*, (1997), **299**, 49-57.
- ⁶⁸ a F Costes, M El Ghouli, M Bon, I Rico-Lattes, A Lattes, *Langmuir*, (1995), **11**, 3644-3647.
b P Latge, I Rico, R Garelli, A Lattes, *J. Dispersion Sci. Technol.*, (1991), **12**, 227-237.
- ⁶⁹ C Stubenrauch, *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.*, (2001), **6**, 160-170.
- ⁷⁰ L Coppola, A Gordano, A Procopio, G Sindona, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, (2002), **196**, 175-187.
- ⁷¹ I Söderberg, CJ Drummond, DN Furlong, S Godkin, B Matthews, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, (1995), **102**, 91-97.
- ⁷² P Van Roekeghem, MP Savelli-Boukhaled, O Douillet, G Cavé, P Godé, G Ronco, P Villa, *S.T.P. Pharma. Sci.*, (1997), **7**, 354-364.
- ⁷³ P Van Roekeghem, MP Savelli, O Douillet, G Cavé, P Godé, G Ronco, P Villa, *S.T.P. Pharma. Sci.*, (1997), **7**, 164-173.
- ⁷⁴ a M Masuda, T Shimizu, *Carbohydr. Res.*, (2000), **326**, 56-66.
b T Shimizu, M Masuda, *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), **119**, 2812-2818.
c M Masuda, V Vill, T Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), **122**, 12327-12333.
d M Masuda, T Shimizu, *J. Carbohydr. Chem.*, (1998), **17**, 405-416.
e M Masuda, T Shimizu, *Chem. Commun.*, (1996), 1057-1058.
- ⁷⁵ I Rico-Lattes, A Lattes, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*, (1997), **123-124**, 37-48.
- ⁷⁶ R Garelli-Clavet, F Brisset, I Rico, A Lattes, *Synth. Commun.*, (1993), **23**, 35-44.
- ⁷⁷ P Gouéth, A Ramiz, G Ronco, G Mackenzie, P Villa, *Carbohydr. Res.*, (1995), **266**, 171-189.
- ⁷⁸ C Prata, N Mora, A Polidori, JM Lacombe, B Pucci, *Carbohydr. Res.*, (1999), **321**, 15-23.
- ⁷⁹ JH Fuhrhop, J Mathieu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1984), **23**, 100-113.
- ⁸⁰ a MJL Castro, J Kovensky, A Fernandez Cirelli, *Tetrahedron Lett.*, (1997), **38**, 3995-3998.
b MJL Castro, J Kovensky, A Fernandez Cirelli, *Tetrahedron*, (1999), **55**, 12711-12722.
c MJL Castro, J Kovensky, A Fernandez Cirelli, *J. Carbohydr. Chem.*, (2000), **19**, 1175-1184.
d MJL Castro, J Kovensky, A Fernandez Cirelli, *Langmuir*, (2002), **18**, 2477-2482.
- ⁸¹ ML Fielden, C Perrin, A Kremer, M Bergsma, MC Stuart, P Camilleri, JBFN Engberts, *Eur. J. Biochem.*, (2001), **268**, 1269-1279.
- ⁸² M Wathier, A Polidori, K Ruiz, AS Fabiano, B Pucci, *New J. Chem.*, (2001), **25**, 1588-1599.
- ⁸³ E Fischer, *Chem. Ber.*, (1893), **2**, 400.
- ⁸⁴ B Fischer, A Nudelman, M Ruse, J Herzig, HE Gottlieb, *J. Org. Chem.*, (1984), **49**, 4988-4993.

-
- ⁸⁵ A Lubineau, JC Fischer, *Synth. Commun.*, (1991), **21**, 815-818.
- ⁸⁶ W Koenigs, E Knorr, *Chem. Ber.*, (1901), **34**, 957.
- ⁸⁷ a T Ogawa, M Matsui, *Carbohydr. Res.*, (1976), **51**, C13-C18.
b A Lubineau, A Malleron, *Tetrahedron Lett.*, (1985), **26**, 1713-1716.
c S Kobayashi, K Koide, M Ohno, *Tetrahedron Lett.*, (1990), **31**, 2435-2438.
d KC Nicolaou, CW Hummel, Y Iwabuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 3126-3128.
- ⁸⁸ RR Schmidt, J Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1980), **19**, 731-732.
- ⁸⁹ BL Helferich, S Winkler, *Ber.*, (1933), **66B**, 1556-1558.
- ⁹⁰ RU Lemieux, WP Shyluk, *Can. J. Chem.*, (1953), **31**, 528-535.
- ⁹¹ AW Anderson, NG Merckling, (1955), brevet n° US 2721189. CAN 50:14596.
- ⁹² M Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1997), **36**, 2036-2056.
- ⁹³ JL Hérisson, Y Chauvin, *Makromol. Chem.*, (1971), **141**, 161-176.
- ⁹⁴ JC Mol, R Buffon, *J. Braz. Chem. Soc.*, (1998), **9**, 1-11. CAN 129:29327.
- ⁹⁵ RR Schrock, JS Murdzek, GC Bazan, J Robbins, M DiMare, M O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 3875-3886.
- ⁹⁶ RR Schrock, RT DePue, J Feldman, CJ Schaverien, JC Dewan, AH Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), **110**, 1423-1435.
- ⁹⁷ S Nguyen, RH Grubbs, JW Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 9858-9859.
- ⁹⁸ S Nguyen, LK Johnson, RH Grubbs, JW Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 3974-3975.
- ⁹⁹ Z Wu, S Nguyen, RH Grubbs, JW Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1995), **117**, 5503-5511.
- ¹⁰⁰ SJ Miller, SH Kim, ZR Chen, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, (1995), **117**, 2108-2109.
- ¹⁰¹ CM Huwe, S Blechert, *Tetrahedron Lett.*, (1995), **36**, 1621-1624.
- ¹⁰² P Schwab.; RH Grubbs.; JW Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), **118**, 100-110.
- ¹⁰³ a O Brummer, A Ruckert, S Blechert, *Chem. Eur. J.*, (1997), **3**, 441-446.
b RH Grubbs, Chang, *Tetrahedron*, (1998), **54**, 4413-4450.
c SK Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1998), 371-388.
d A Fürstner, *Top. Organomet. Chem.*, (1998), **1**, 37-72.
e ML Randall, ML Snapper, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, (1998), **133**, 29-40.
f R Stragies, S Blechert, *Synlett*, (1998), 169-170.
g SE Gibson, SP Keen, *Top. Organomet. Chem.*, (1998), **1**, 155-181.
h KJ Ivin, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, (1998), **133**, 1-16.
i R Roy, SK Das, *Chem. Commun.*, (2000), 519-529.
j M Jorgensen, P Hadwiger, R Madsen, AE Stutz, TM Wrodnigg, *Curr. Org. Chem.*, (2000), **4**, 565-588.
k A Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (2000), **39**, 3012-3043.

-
- ¹⁰⁴ a A Fürstner, L Ackermann, *Chem. Commun.*, (1999), 95-96.
b A Fürstner, AF Hill, M Liebl, JDET Wilton-Ely, *Chem. Commun.*, (1999), 601-602.
c A Fürstner, M Picquet, C Bruneau, PH Dixneuf, *Chem. Commun.*, (1998), 1315-1316.
d SRandl, S Gessler, H Wakamatsu, S Blechert, *Synlett*, (2001), 430-432.
e SM Hansen, FRominger, M Metz, P Hofmann, *Chem. Eur. J.*, (1999), **5**, 557-566.
f JSKingsbury, JPA Harrity, PJ Bonitatebus, Jr Hoveyda, AH Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, (1999), **121**, 791-799.
- ¹⁰⁵ EL Dias, ST Ngyuen, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), **119**, 3887-3897.
- ¹⁰⁶ M Ulman, RH Grubbs, *Organometallics*, (1998), **17**, 2484-2489.
- ¹⁰⁷ MS Sanford, M Ulman, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), **123**, 749-750.
- ¹⁰⁸ H El Sukkari, JP Gesson, B Renoux, *Tetrahedron Lett.*, (1998), **39**, 4043-4046.
- ¹⁰⁹ YJ Hu, R Roy, *Tetrahedron Lett.*, (1999), **40**, 3305-3308.
- ¹¹⁰ AGM Barrett, JC Beall, DC Braddock, K Flack, VC Gibson, MM Salter, *J. Org. Chem.*, (2000), **65**, 6508-6514.
- ¹¹¹ R Dominique, B Liu, SK Das, R Roy, *Synthesis*, (2000), 862-868.
- ¹¹² CM Huwe, TJ Woltering, J Jiricek, G Weitz-Schmidt, CH Wong, *Bioorg. Med. Chem.*, (1999), **7**, 773-788.
- ¹¹³ a SK Das, R Dominique, C Smith, J Nahra, R Roy, *Carbohydr. Lett.*, (1999), **3**, 361-368.
b R Roy, SK Das, R Dominique, MC Trono, F Fernandez-Mateo, F Santoyo-Gonzalez, *Pure Appl. Chem.*, (1999), **71**, 565-571.
c R Dominique, SK Das, R Roy, *Chem. Commun.*, (1998), 2437-2438.
- ¹¹⁴ SJ Connon, S Blechert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, (2002), **12**, 1873-1876.
- ¹¹⁵ P Hadwiger, AE Stütz, *Synlett*, (1999), 1787-1789.
- ¹¹⁶ a A Kirsching, GW Chen, *Synthesis*, (2000), 1133-1137.
b G Descostes, J Ramza, JM Basset, S Pagano, *Tetrahedron Lett.*, (1994), **35**, 7379-7382.
c A Kirsching, GW Chen, *Tetrahedron Lett.*, (1999), **40**, 4665-4668.
d GW Chen, A Kirsching, *Chem. Eur. J.*, (2002), **8**, 2717-2729.
- ¹¹⁷ R Dominique, R Roy, *Tetrahedron Lett.*, (2002), **43**, 395-398.
- ¹¹⁸ C Limousin, J Cléophax, A Petit, A Loupy, G Lukacs, *J. Carbohydr. Chem.*, (1997), **16**, 327-342.
- ¹¹⁹ E Breitmair, W Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, (1990), VCH (éd.), New York.
- ¹²⁰ JM Williams, AC Richardson, *Tetrahedron*, (1967), **23**, 1369-1378.
- ¹²¹ N De Kimpe, M Boeykens, K Abbaspour Tehrani, *J. Org. Chem.*, (1994), **59**, 8215-8219.
- ¹²² AR van Buuren, HJC Berendsen, *Langmuir*, (1994), **10**, 1703-1713.
- ¹²³ Y Sumida, A Masuyama, T Oki, T Kida, Y Nakatsuji, I Ikeda, M Nojima, *Langmuir*, (1996), **12**, 3986-3990.

¹²⁴ MF Gouzy, B Guidetti, C André-Barres, I Rico-Lattes, C Vidal, *J. Colloid Interface Sci.*, (2001), **239**, 517-521.