

## THÈSE

Pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS  
UFR des sciences fondamentales et appliquées  
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP  
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)  
Secteur de recherche : Chimie appliquée

Présentée par :  
Kévin Louis

### **Synthèse et fonctionnalisation d'aldéhydes issus de la coupure d'esters gras insaturés**

Directeur(s) de Thèse :  
Yannick Pouilloux, Karine De Oliveira Vigier, Laurence Vivier

Soutenue le 15 novembre 2013 devant le jury

#### Jury :

Président	<b>François Jérôme</b>	Directeur de recherche, CNRS, Poitiers
Rapporteur	<b>Michèle Besson</b>	Directrice de recherche, CNRS, Lyon
Rapporteur	<b>Dirk E. De Vos</b>	Professeur, Katholieke Universiteit Leuven, Belgique
Membre	<b>Yannick Pouilloux</b>	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	<b>Karine De Oliveira Vigier</b>	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	<b>Laurence Vivier</b>	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	<b>Jean-Luc Dubois</b>	Directeur scientifique, Société ARKEMA, Pierre Bénite
Membre	<b>Carine Alfos</b>	Directrice innovation, ITERG, Pessac

#### **Pour citer cette thèse :**

Kévin Louis. *Synthèse et fonctionnalisation d'aldéhydes issus de la coupure d'esters gras insaturés* [En ligne]. Thèse Chimie appliquée. Poitiers : Université de Poitiers, 2013. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

# THESE

Pour l'obtention du grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

FACULTE DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

Ecole Doctorale : Gay Lussac - Sciences pour l'Environnement

Secteur de Recherche : Chimie Appliquée

Présentée par :

**Kévin LOUIS**

Maitre ès Sciences

# **Synthèse et fonctionnalisation d'aldéhydes issus de la coupure d'esters gras insaturés.**

Encadré par :

Karine DE OLIVEIRA VIGIER - Laurence VIVIER - Yannick POUILLOUX

Soutenue le 15 Novembre 2013 devant la Commission d'Examen :

## **JURY**

Rapporteurs :

**Michèle BESSON**, Directrice de recherche, CNRS, IRCELYON, Lyon

**Dirk DE VOS**, Professeur, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven

Examineurs :

**Carine ALFOS**, Directrice Innovation, ITERG, Pessac

**Karine DE OLIVEIRA VIGIER**, Maître de conférences, IC2MP, Poitiers

**Jean-Luc DUBOIS**, Directeur Scientifique, ARKEMA, Pierre Bénite

**François JEROME**, Directeur de recherche CNRS, IC2MP, Poitiers

**Yannick POUILLOUX**, Professeur, IC2MP, Poitiers

**Laurence VIVIER**, Maître de conférences, IC2MP, Poitiers



# Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP - UMR CNRS 7285) de l'Université de Poitiers. Il a été réalisé avec l'appui financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du programme Chimie Durable - Industrie - Innovation (CD2I).

Je remercie Madame Michèle BESSON, Directrice de Recherche CNRS à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, UMR CNRS 5256) et Monsieur Dirk DE VOS, Professeur à la Katholieke Universiteit de Leuven d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs.

Je remercie Madame Carine ALFOS, Directrice Innovation à l'ITERG (Institut Technique d'Etude et de Recherche sur les corps Gras, nommé depuis 1950 Institut des Corps Gras) à Pessac, Monsieur Jean-Luc DUBOIS, Directeur Scientifique chez ARKEMA à Pierre-Bénite, Monsieur Cédric FISCHMEISTER, Chargé de recherche CNRS à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226) et Monsieur François JEROME, Directeur de recherche CNRS à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers d'avoir accepté d'être des examinateurs de ce travail.

Je remercie mes trois encadrants pour avoir dirigé ces travaux, pour leurs conseils et leur patience : Madame Laurence VIVIER pour sa rigueur scientifique et littéraire, Madame Karine DE OLIVEIRA VIGIER pour ses conseils avisés, sa bonne humeur et cette soirée d'HDR et Monsieur Yannick POUILLOUX pour sa disponibilité, ses conseils et les nombreuses discussions que l'on a pu avoir au cours de nos déplacements, en France et à l'étranger. Ces trois années de doctorat ne se seraient pas aussi bien dérouler sans un encadrement aussi chaleureux et compétent.

Je n'oublie pas Monsieur Jean-Marc CLACENS, auprès de qui, j'ai pu travailler pendant ma première année de doctorat avant qu'il ne prenne la co-direction du laboratoire E2P2L de Shangaï, dans le cadre de l'EMI Rhodia - CNRS - ENS Lyon - East China Normal University. Merci pour tes conseils, ta disponibilité et ta bonne humeur. Je regrette de ne pas avoir pu continuer à travailler à tes côtés plus longtemps mais j'espère avoir l'occasion de travailler de nouveaux avec toi.

Un grand merci à Madame Solène ROBIN qui m'a accompagné au laboratoire lors de mon arrivée à Poitiers. Le déménagement du laboratoire réalisé tous les deux, les discussions partagées pendant les pauses cafés ou au laboratoire ont été un grand plaisir. Malheureusement, nous n'avons passé qu'un an ensemble mais je suis heureux de ta poursuite de carrière et te souhaite le meilleur personnellement et professionnellement.

Je remercie également Monsieur Joachim KROU avec qui j'ai partagé mon bureau pendant plus de deux ans. Merci pour ton franc-parler, nos discussions, tes conseils, cette passion partagée pour le sport (avec des pronostics pas toujours justes). Finalement, je quitte ce bureau avant toi ! Je te souhaite aussi pleins de bonheur avec ta petite fille.

Une pensée pour les collègues que j'ai pu croiser au cours de ces trois années passées au sein de l'équipe Zéolithe. Madame Irène MAUPIN, Madame Soumaya HAMIEH, Monsieur Nuno BATHALA, Monsieur João Pedro MARTINS et Monsieur Charly MVE MFOUMOU pour les moments partagés au laboratoire (ou à l'extérieur), pour votre bonne humeur, vos conseils sur le doctorat et vos pots de thèses.

Je remercie les membres non-permanents de l'IC2MP de Poitiers de m'avoir élu représentant au conseil de laboratoire de l'Institut au cours de ma deuxième année. Cette activité m'a permis de me rendre compte des enjeux et des difficultés de gérer un institut de recherches regroupant des domaines scientifiques variés mais aussi de porter une attention particulière aux conditions de travail dans les laboratoires.

Je souhaite remercier chaleureusement Madame Christine CANAFF, Madame Isabelle OPALINSKI et Monsieur Mehrad TARIGHI pour leur aide au cours des différentes analyses par spectrométrie de masse. Merci à Madame Sandrine ARRIL-CLACENS, Monsieur Anthony LEVALANT et Monsieur Jean-Dominique COMPAROT pour leur aide dans la mise au point des analyses et le traitement des données des catalyseurs.

Au cours de ce doctorat, j'ai eu la possibilité de réaliser des charges d'enseignements au sein de l'IUT de Poitiers, dans le cadre de travaux pratiques de chimie organique. Je remercie chaleureusement Monsieur Bruno VIOLEAU qui, en tant que responsable de cette formation, m'a accompagné et conseillé dans cette démarche. Un grand merci aux personnes que j'ai pu côtoyer pendant ces deux années de TP, qui m'ont permis d'appréhender dans les meilleures conditions le métier d'enseignant et pour leur disponibilité : Madame Nadège DORLAC, Madame Brigitte RENOUX, Monsieur Fodil BOUAZZA, Monsieur Raphaël BUSSIERE, Monsieur Charles GAUTHIER, Monsieur Alexandre LE DARZ et Monsieur Benoit METAYER. J'espère ne pas avoir traumatisé mes étudiants et leurs souhaitent beaucoup de réussite.

Je remercie les membres de l'association Picta'Sciences que j'ai eue le plaisir de diriger et d'animer pendant deux années. J'espère que le travail mis en place pourra se pérenniser et entraîner plus de participations des doctorants dans l'activité de l'association. Merci à Monsieur Boniface KOKOH et Monsieur Gérard MAUCO, directeur des EDs GayLussac et BioSanté ainsi que Madame Sabrina BIAIS pour leurs disponibilités, écoutes et conseils.

Un remerciement particulier à Monsieur Michel CHAUVEAU pour ses conseils experts, son aide et sa patience dans la réalisation et l'installation des différents

montages/appareils que j'ai eu à réaliser au cours de mon doctorat. Egalement, je souhaite remercier Monsieur Jean-Jacques COLIN et Monsieur Claude ROUVIER, verriers du pôle ingénierie de l'Institut pour la réalisation de différentes pièces de verrerie pour mes expérimentations mais aussi pour leurs aides et conseils dans un domaine que j'ai découvert.

Une pensée pour les stagiaires que j'ai pu encadrer ou côtoyer, Rose-Michelle, Sabrina, Davina, Céline, Modibo, Haffid, Nourredine, Soliu, François, Vittorino et Alex.

Merci à mon coloc' Thomas pour les pauses café-clopes partagées pendant deux ans. Un grand merci de m'avoir dépanné à de nombreuses reprises avec la Polo.

Je remercie chaleureusement Jenny et Wilou sans qui la recherche bibliographique de ces travaux n'aurait pas été aussi riche.

Je remercie ma famille et plus particulièrement mes parents pour leur soutien et leur attention. Mention toute particulière pour Fanny, Stéphane, Leia, Chewbacca et la Dino Box pour ces nombreux retours aux sources au 99 boulevard des anglais. Cela m'a permis de décompresser dans des moments clés de mon doctorat.

Enfin, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué à ces travaux.



*La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information.*

*Albert Einstein (1879 - 1955)*

*A mon grand-père, Maurice.*

*A mon cousin, Amaury.*





---

<b>ABREVIATIONS .....</b>	<b>15</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>21</b>
I. Lipides .....	23
I.1. Histoire des lipides.....	23
I.2. Définition d'un lipide.....	24
I.2.1. Les lipides vrais .....	25
I.2.2. Les lipides complexes .....	25
I.2.3. Les composés à caractère lipidique (lipoides) .....	25
I.2.4. Les associations de lipides.....	25
I.3. Rôles biologiques des lipides .....	25
II. Huiles végétales .....	26
II.1. Production d'huiles végétales .....	26
II.2. Composition d'une huile végétale.....	27
II.3. Caractéristiques d'une huile végétale.....	28
II.3.1. Siccativité .....	28
II.3.2. Indice d'iode .....	28
II.3.3. Indice de séchage .....	29
II.3.4. Indice d'acide.....	29
II.4. Données économiques des huiles végétales .....	30
II.5. Applications alimentaires des huiles végétales .....	33
II.5.1. Hydrogénation .....	33
II.5.2. Interestérisation .....	34
II.5.3. Fractionnement.....	35
II.6. Applications non-alimentaires des huiles végétales.....	35
II.6.1. Hydrolyse.....	37
II.6.2. Transestérisation .....	37
III. Acides gras .....	39
III.1. Définition .....	39
III.2. Nomenclature.....	39
III.3. Les acides gras saturés.....	41
III.4. Les acides gras insaturés .....	42
III.5. Les acides gras atypiques .....	42
III.6. Propriétés physiques .....	43
III.6.1. Le point de fusion .....	43

---

III.6.2. La solubilité des acides gras .....	44
III.7. Teneur en acides gras des huiles végétales .....	44
IV. Réactivité des insaturations des chaînes grasses .....	45
IV.1. Carbonylation .....	46
IV.2. Métathèse .....	47
IV.3. Dimérisation.....	48
IV.4. Epoxydation.....	48
IV.4.1. Hydrogénation des époxydes .....	49
IV.4.2. Acrylation des époxydes .....	50
IV.4.3. Ouverture du cycle oxirane .....	50
IV.4.4. Synthèse d'aziridines ou d'épisulfures à partir d'époxydes .....	51
IV.5. Oxydation sous O <sub>2</sub> .....	51
IV.6. Ozonolyse.....	53
V. Conclusions.....	53
<b>CHAPITRE II : OBJECTIFS DE L'ETUDE STRATEGIE .....</b>	<b>55</b>
<b>CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>61</b>
I. Réactifs.....	63
II. Procédure générale de coupure oxydante .....	65
II.1. Oxydation catalytique par RuO <sub>4</sub> .....	65
II.1.1. NaIO <sub>4</sub> comme oxydant .....	65
II.1.2. N <sub>2</sub> O comme oxydant .....	65
II.1.2.1. Bullage de N <sub>2</sub> O.....	65
II.1.2.2. Pression de N <sub>2</sub> O.....	65
II.2. Ozonolyse .....	66
II.2.1. Production d'ozone et dosage.....	66
II.2.2. A partir de l'oléate de méthyle.....	67
II.2.2.1. Ozonolyse à -78°C avec solvant.....	67
II.2.2.2. Ozonolyse à 0°C ou température ambiante, avec ou sans solvant.....	68
II.2.3. A partir d'esters méthyliques d'huile de colza .....	68
II.2.3.1. Synthèse de l'ester méthylique d'huile de colza .....	68
II.2.3.2. Ozonolyse de l'ester méthylique de colza.....	69
II.3. Réduction sélective des ozonides .....	69
II.3.1. Réducteur homogène.....	69
II.3.2. Réducteur hétérogène.....	69
II.3.2.1. Réduction sous atmosphère de H <sub>2</sub> (bullage) .....	69
II.3.2.2. Réduction sous pression de H <sub>2</sub> .....	70
II.4. Purification du 9-oxononanoate de méthyle .....	70
II.5. Caractérisation du 9-oxononanoate de méthyle.....	71

---

---

III. Procédure générale de réduction sélective du 9-oxononanoate de méthyle .....	72
III.1. Réduction catalytique de l'aldéhyde-ester .....	72
III.2. Caractérisation du 9-hydroxynonanoate de méthyle .....	72
IV. Procédure générale d'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle .....	73
IV.1. Amination réductrice par voie aqueuse .....	73
IV.2. Amination réductrice par voie gazeuse .....	73
IV.3. Caractérisation du 9-aminononanoate de méthyle .....	73
V. Analyse du milieu réactionnel .....	74
V.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	74
V.1.1. Principe .....	74
V.1.2. Appareillage .....	74
V.1.3. Préparation des échantillons .....	75
V.1.4. Analyse quantitative - Etalonnage .....	75
V.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) liquide .....	76
V.2.1. Principe de la RMN .....	76
V.2.2. Appareillage .....	78
V.2.3. Préparation des échantillons .....	79
V.3. Corrélation Analyse CPG et Analyse RMN <sup>1</sup> H .....	79
V.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM) .....	80
V.4.1. Principe de la spectrométrie de masse .....	80
V.4.2. Appareillage .....	81
V.4.3. Préparation des échantillons .....	81
V.5. Chromatographie en phase liquide (CPL) .....	81
V.5.1. Principe de la CPL .....	81
V.5.2. Appareillage .....	82
V.6. Infrarouge (IR) .....	82
V.6.1. Principe .....	82
V.6.2. Appareillage .....	83
VI. Caractérisation de catalyseurs .....	83
VI.1. Diffraction des rayons X .....	83
VI.1.1. Principe .....	83
VI.1.2. Appareillage et Mesure .....	84
VI.1.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites .....	84
VI.2. Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) .....	85
VI.2.1. Principe .....	85
VI.2.2. Mesure de la quantité de métal d'un catalyseur .....	86
VI.2.3. Mesure de lixiviation .....	86
<b>CHAPITRE IV : COUPURE OXYDANTE D'ESTERS GRAS D'HUILE DE COLZA POUR LA SYNTHESE D'UNE MOLECULE PLATEFORME .....</b>	<b>87</b>

---

---

I. Oxydation catalytique [Ru]/N <sub>2</sub> O.....	89
I.1. Etat de l'art.....	89
I.2. Résultats.....	91
I.3. Conclusions.....	94
II. Ozonolyse réductrice.....	95
II.1. Ozone : Généralité.....	96
II.2. Mécanisme d'ozonolyse.....	96
II.3. Ozonolyse réductrice d'un ester gras mono-insaturé modèle : l'oléate de méthyle.....	98
II.3.1. Influence des conditions opératoires (température, solvant).....	99
II.3.1.1. Etat de l'art.....	99
II.3.1.2. Résultats.....	101
II.3.2. Ozonolyse en présence de piègeur d'oxydes d'aldéhydes.....	104
II.3.2.1. Etat de l'art.....	104
II.3.2.2. Résultats.....	105
II.3.3. Réduction sélective des ozonides.....	105
II.3.3.1. Etat de l'art.....	106
II.3.3.2. Réduction en présence de DMS et PPh <sub>3</sub> .....	110
II.3.3.3. Réduction par hydrogénation catalytique.....	112
II.3.4. Conclusions.....	113
II.4. Ozonolyse réductrice d'esters gras d'huile de colza.....	113
II.4.1. Préparation d'ester gras à partir de l'huile de colza.....	113
II.4.2. Ozonolyse des esters gras d'huile de colza.....	114
II.4.3. Hydrogénation catalytique des ozonides d'esters gras d'huile de colza.....	116
II.4.3.1. Influence de la quantité de catalyseur.....	116
II.4.3.2. Recyclage du catalyseur.....	117
II.4.3.3. Lixiviation du métal.....	118
II.4.3.4. Quantité d'hydrogène introduit.....	118
II.4.4. Purification du 9-oxononanoate de méthyle.....	119
II.5. Synthèse d'aldéhyde-ester de longueur de chaîne carbonée variable.....	121
II.6. Conclusions.....	121

## **CHAPITRE V : FONCTIONNALISATION DU 9-OXONONANOATE DE METHYLE POUR LA SYNTHÈSE DE MONOMÈRES..... 123**

I. Hydrogénation sélective de la fonction aldéhyde.....	125
I.1. Etat de l'art.....	125
I.2. Réduction sélective de l'aldéhyde-ester.....	127
I.3. Conclusions.....	129
II. Amination réductrice de la fonction aldéhyde.....	130
II.1. Etat de l'art.....	130
II.2. Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle.....	135

---

II.2.1. Ammoniaque en solution .....	135
II.2.2. Ammoniac en phase gaz .....	139
II.2.2.1. Introduction de NH <sub>3</sub> puis H <sub>2</sub> .....	139
II.2.2.1.1. Formation de l'imine intermédiaire .....	139
II.2.2.1.2. Réduction sélective de l'imine .....	141
II.2.2.2. Introduction simultanée de NH <sub>3(g)</sub> et H <sub>2</sub> .....	147
II.3. Conclusions .....	148
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>149</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>155</b>
Annexe 1 : Montage pour la production et l'introduction d'ozone dans le réacteur.....	157
Annexe 2 : Droite d'étalonnage de l'oléate de méthyle. ....	158
Annexe 3 : Droite d'étalonnage du 9-oxononanoate de méthyle. ....	158
Annexe 4 : Droite d'étalonnage du nonanal. ....	159
Annexe 5 : Droite d'étalonnage du 9-aminononanoate de méthyle. ....	159
Annexe 6 : Spectre RMN <sup>1</sup> H de l'oléate de méthyle.....	160
Annexe 7 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du mélange d'esters méthyliques d'huile de colza. ....	160
Annexe 8 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du brut d'ozonolyse des esters méthyliques d'huile de colza.....	161
Annexe 9 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du 9-oxononanoate de méthyle. ....	161
Annexe 10 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du 9-hydroxynonanoate de méthyle. ....	162
Annexe 11 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du 9-aminononanoate de méthyle.....	162
Annexe 12 : Spectre IR du 9-oxononanoate de méthyle. ....	163
Annexe 13 : Spectre IR du 9-hydroxynonanoate de méthyle.....	163
<b>INDEX DES TABLEAUX.....</b>	<b>165</b>
<b>INDEX DES FIGURES .....</b>	<b>167</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>171</b>



## ABREVIATIONS

Ac	Acétyle ou CH <sub>3</sub> CO-	IOA	International Ozone Association
AcOH	Acide acétique	IR	InfraRouge
ANR	Agence Nationale de la Recherche	IR-TF	InfraRouge à Transformé de Fourier
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation	ISCR	Institut de Sciences Chimiques de Rennes
APPI	Atmospheric Pressure Photo-Ionisation	LCD	Liquid Crystal Display
APTS	Acide paratoluènesulfonique	Me	Méthyle ou CH <sub>3</sub>
ATD	Analyse ThermoDifférentielle	MET	Microscopie Electronique à Transmission
ATG	Analyse ThermoGravimétrique	NMM	N-Methylmorpholine
BET	Modèle de Brunauer, Emmett et Teller	NMMO	N-Methylmorpholine N-Oxide
CCM	Chromatographie sur Couche Mince	ONG	Organisation Non Gouvernementale
CD2I	Chimie Durable - Industrie - Innovation	Pd(5)/C	Pd sur charbon actif avec 5% massique de métal
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme deutéré	PEG	Polyéthylène glycol
CI	Chemical Ionisation	Ph	Phényle ou C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
COV	Composé Organique Volatil	Pt(5)/C	Pt sur charbon actif avec 5% massique de métal
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse	PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
CPL	Chromatographie en Phase Liquide	PTV	Programmed Temperature Vaporization
DMS	Diméthylsulfure	Rf	Rapport frontal
DMSO	Diméthylsulfoxyde	RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
DRX	Diffraction de rayons X	SM	Spectrométrie de Masse
EI	Electronic Impact	SSL	Split-SplitLess
Et	Ethyle ou CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	t.a.	Température ambiante
ESI	ElectroSpray Ionisation	TBHP	Tert-Butyl HydroPéroxyde
FID	Flame Ionization Detector	TEA	Triéthylamine
IC2MP	Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers	TMS	Tétraméthylsilane
ICP	Inductively Coupled Plasma	UV	UltraViolet





# INTRODUCTION GENERALE



Les filières de valorisation des ressources renouvelables jouent un rôle croissant dans la préservation de l'environnement. Limiter la consommation des ressources fossiles, réduire les émissions de gaz à effet de serre et améliorer l'innocuité et la biodégradabilité des produits sont des paramètres déterminants dans l'emploi de ressources renouvelables comme matières premières de l'industrie chimique. L'ouverture de nouveaux débouchés dans les domaines de l'énergie, de la chimie et des matériaux pour les produits d'origine végétale nécessite des moyens de recherche importants et durables. Cette évolution requiert également une coordination active entre les acteurs aussi variés que les équipes de recherche universitaire, les entreprises agro-industrielles et celles des secteurs utilisateurs (chimie, matériaux, etc.). L'objectif de ces travaux est l'utilisation de ressources renouvelables en substitution de celles d'origine fossile pour une large gamme d'applications pour favoriser l'émergence de marchés à haute valeur ajoutée et/ou l'utilisation de volumes conséquents de matières premières agricoles. Les agro-produits recherchés doivent présenter des spécifications en terme de fonctionnalité au moins équivalentes à celles des produits existants et des qualités environnementales supérieures.

L'étude qui suit s'inscrit dans cette démarche et décrit clairement la mise au point d'un procédé de synthèse de monomères à partir de ressources renouvelables telles que l'huile de colza à l'échelle du laboratoire. Ces monomères bio-sourcés pourront ensuite être mis en jeu dans une étape de polymérisation et ainsi fournir des polymères issus de ressources renouvelables.

Ce manuscrit est constitué de la façon suivante : dans un premier chapitre, l'étude bibliographique portera sur une description générale des lipides et plus particulièrement sur les huiles végétales et les acides gras (structures, propriétés, processus de transformation) mais aussi sur les principales voies de synthèse de monomères à partir d'acides (ou d'esters) gras.

Ensuite, la stratégie de cette étude sera présentée dans le second chapitre, notamment l'intérêt pour l'industrie chimique de substituer une partie, ou la totalité, des ressources fossiles, actuellement prédominantes dans le secteur, par des ressources renouvelables.

Pour comprendre au mieux les différentes synthèses, caractérisations et analyses menées au cours de ces travaux, la partie expérimentale sera détaillée au cours du troisième chapitre. Elle regroupe tous les réactifs, les modes opératoires et les différentes techniques de caractérisations et d'analyses utilisés au cours de ces travaux.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit concerne la production d'une molécule plateforme bio-sourcée : le 9-oxononanoate de méthyle (également nommé azélaaldéhydate de méthyle). La production de cette molécule plateforme par coupure oxydante d'esters gras issus d'huile de colza a été étudiée par deux voies de synthèse : en présence d'un système catalytique [Ru]/protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) ou par ozonolyse réductrice. La formation de RuO<sub>4</sub>

comme espèce active et la réaction d'ozonolyse suivie d'une étape de réduction des intermédiaires réactionnels seront détaillées. La mise au point d'un procédé sélectif pour la synthèse du 9-oxononanoate de méthyle, à partir de matières premières renouvelables, sera également reportée.

Après la production de cette molécule plateforme, le cinquième chapitre s'intéresse à la fonctionnalisation de la fonction aldéhyde du 9-oxononanoate de méthyle dans le but de produire des monomères bio-sourcés. Cette fonctionnalisation sera réalisée soit par réduction sélective de l'aldéhyde dans le but de produire un alcool-ester comme monomère, soit par amination réductrice de cette même fonction aldéhyde pour la synthèse d'un amino-ester également monomère bio-sourcé. Ainsi ces monomères pourront entrer en jeu dans la production de polyesters ou de polyamides bio-sourcés. La synthèse du 9-hydroxynonanoate de méthyle et du 9-aminononanoate de méthyle devra respecter les mêmes critères environnementaux et économiques que ceux établis pour la synthèse de la molécule plateforme.

Pour finir la conclusion générale reprendra les résultats marquants issus de ces travaux et les perspectives apporteront des pistes sur les améliorations possibles de ce procédé de synthèse de monomères bio-sourcés.

# CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE



# I. LIPIDES

## I.1. HISTOIRE DES LIPIDES

De tout temps, l'homme s'est intéressé aux lipides : en brûlant des corps gras, l'homme des cavernes savait s'éclairer et l'Égyptien de la haute antiquité savait isoler les huiles et les graisses pour les utiliser aussi bien en cosmétologie qu'en médecine. De nombreuses graines, des graisses d'animaux sont citées dans les textes anciens qui témoignent de la connaissance empirique de nos lointains ancêtres. Ils savaient que l'huile extraite des pieds de bœuf reste liquide et peut donc servir de lubrifiant, au contraire du suif tiré sous forme solide des autres parties de l'animal, sans toutefois pouvoir expliquer ce phénomène. La fabrication du savon était connue du temps des Phéniciens, plusieurs siècles avant notre ère. Depuis des millénaires, les huiles sont employées dans la décoration des murs et des maisons (en mélange avec des couleurs ou comme produits de protection de fresques). Dans l'antiquité, les bateaux étaient rendus étanches par des mélanges de cires, d'huiles et de goudron. Les moulins pour presser les olives étaient connus en Egypte, en Grèce et à Rome. Les usages les plus nobles sont cependant ultérieurs et débutent au Moyen Age dans les domaines médicaux et artistiques.

Ce n'est qu'à la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle, avec les travaux de Otto Tachen, que sont apparus les débuts de la connaissance chimique des corps gras.<sup>1</sup> Il fallut attendre 1815 pour que Michel Eugène Chevreul (1786-1889) prouve la nature chimique exacte d'un corps gras par l'analyse d'un savon préparé à partir de graisse de porc et de potasse. A partir de cette période s'en suivit une décennie de travaux consacrés aux corps gras. En 1823, Chevreul définit le terme « corps gras » comme un ensemble de composés solubles dans l'éthanol mais pas dans l'eau.<sup>2</sup> Il rajoute également l'observation d'une formation de noir de carbone lors de la combustion de ces « corps gras » par une flamme importante. Dans ce document, Chevreul différencie les huiles, les beurres, les graisses solides, les cires, les résines, le suif, les huiles volatiles et les baumes. Ainsi, il décrit « combien l'expression de corps gras est vague et l'impossibilité où l'on est d'en donner une définition scientifique ».

A la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, la constitution et la structure des corps gras devinrent connues mais aucune définition n'a été donnée par le monde scientifique. Dans la plupart des documents de l'époque,<sup>3,4</sup> les lipides sont décrits comme étant solubles dans la plupart des solvants organiques. Toutefois, cette définition pouvait aussi être appliquée aux stéroïdes, caroténoïdes, et autres terpènes. Parallèlement, les travaux de Claude Bernard, dès 1889, ouvrent la voie à la compréhension du rôle des corps gras dans l'organisme, vaste chantier toujours en exploitation, car toutes les actions des différents acides gras ne sont pas encore



exactement connues même si le développement des techniques d'analyse a grandement accéléré la recherche ces dernières années.<sup>1</sup>

## I.2. DEFINITION D'UN LIPIDE

Communément appelés « graisses », les lipides constituent, avec les protéines et les glucides, une des trois grandes familles de macronutriments, c'est-à-dire l'un des constituants des aliments qui contribuent à l'apport énergétique. Dans l'organisme, les lipides jouent deux rôles majeurs. Le premier concerne le stockage de l'énergie. Dans ce cas, les lipides sont sous forme de triglycérides présents notamment dans les tissus adipeux. L'autre rôle majeur est structural. Dans ce cas, ils sont sous forme de phospholipides et entrent dans la composition des membranes des cellules, ils y assurent notamment la fluidité de celles-ci.

Du grec *lipos* (graisse), les lipides sont caractérisés par leur solubilité. Ce sont des composés dont la solubilité est nulle ou faible dans l'eau mais élevée dans les solvants organiques usuels (méthanol, chloroforme, cyclohexane, éther éthylique, acétone...). Parmi les lipides, les termes d'huiles ou de graisses ne représentent que leur état physique (liquide ou solide) à température ambiante.

Un lipide est une molécule soit complètement apolaire (lipide neutre) soit bipolaire, molécule amphiphile, avec une tête polaire liée à une chaîne carbonée fortement apolaire (queue). La classification la plus utilisée est décrite dans la Figure 1.

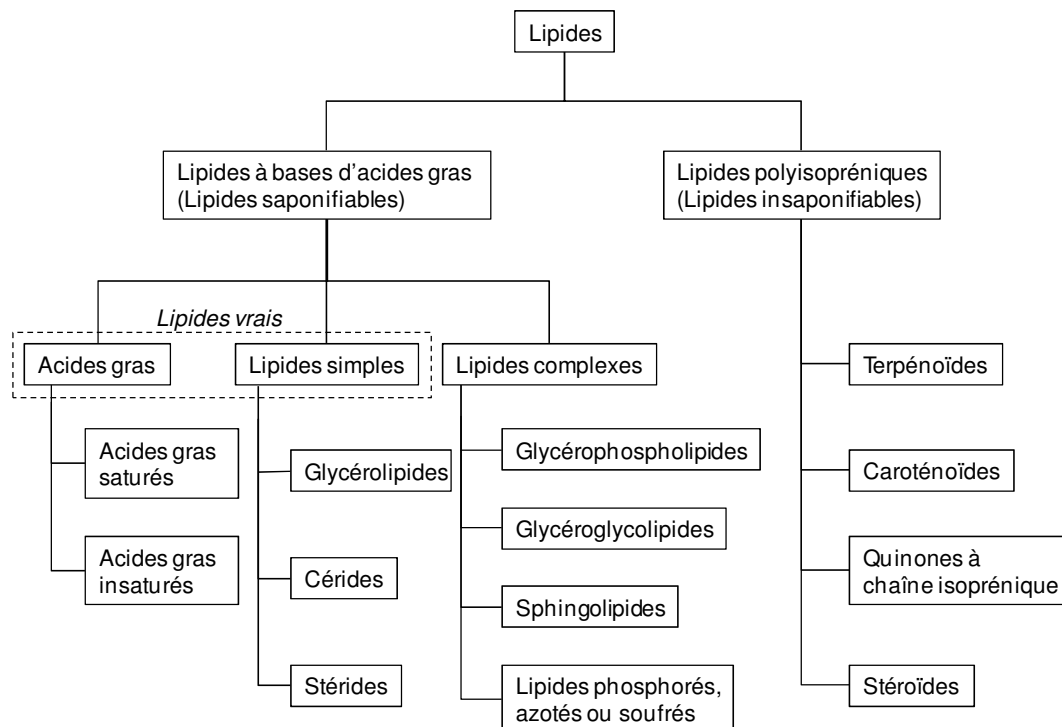


Figure 1 : Classification des lipides.<sup>5</sup>

### *1.2.1. LES LIPIDES VRAIS*

Les lipides vrais résultent de la condensation d'acides gras avec des alcools par une liaison ester et sont subdivisés en acides gras et lipides simples. Ces derniers sont neutres et peuvent être subdivisés en trois catégories différentes : les glycérides ou glycérolipides dont l'alcool est le glycérol, les cérides dont l'alcool est à longue chaîne carbonée et les stérides dont l'alcool est un stérol (polycyclique).

### *1.2.2. LES LIPIDES COMPLEXES*

Les lipides peuvent contenir aussi du phosphore, de l'azote, du soufre ou des monosaccharides et sont appelés les lipides complexes. Ces hétérolipides contiennent des groupements phosphate, sulfate ou glucidique. Ils sont classés par rapport à la molécule qui fixe les acides gras.

On distingue deux grandes familles :

- ❖ soit une base glycérol qui est subdivisée en glycérophospholipides ou glycéroglycolipides ;
- ❖ soit une base sphingoïde (dialcool aminé) qui définit les sphingolipides.

### *1.2.3. LES COMPOSES A CARACTERE LIPIDIQUE (LIPOIDES)*

Les composés naturels dépourvus d'acides gras, mais qui sont apparentés aux lipides vrais par leurs propriétés physiques et en particulier leur solubilité, sont dits des composés à caractère lipidique (lipides insaponifiables). Parmi ces composés se trouvent les eicosanoïdes (dérivés oxydés de l'acide gras polyinsaturé arachidonique) ainsi que les isoprénides (dérivés de l'isoprène).

### *1.2.4. LES ASSOCIATIONS DE LIPIDES*

Les lipides participent à des édifices supramoléculaires non covalents qui incluent des protéines. Dans quelques cas, des protéines peuvent avoir une fraction lipidique liée de manière covalente.

## **1.3. ROLES BIOLOGIQUES DES LIPIDES**

Les lipides naturels jouent de nombreux rôles dans le monde vivant :

- ❖ réserves intracellulaires d'énergie ;
- ❖ matériaux de structure, notamment comme couches de protection des cellules mais aussi comme composants des membranes biologiques ;

❖ précurseurs d'activité biologique (en faible concentration) : hormones stéroïdes, médiateurs extracellulaires et messagers intracellulaires, vitamines liposolubles... mais aussi sensibles à des stimuli comme celles des photorécepteurs.

## II. HUILES VEGETALES

Les huiles végétales sont issues de culture oléagineuse et sont composées à 98% d'un mélange de triglycérides et d'acides gras libres et de 2% de terpènes, de tocophérol, de vitamines et de polyphénols.... Les propriétés d'une huile végétale (texture, stabilité, qualité nutritionnelle,...) sont déterminées par le profil en acides gras saturés et insaturés ainsi que la présence d'impuretés (terpènes, tocophérol,...). Le secteur agroalimentaire constitue le marché principal des huiles végétales mais elles sont également de plus en plus utilisées comme produit de substitution aux ressources fossiles dans l'industrie chimique.

### II.1. PRODUCTION D'HUILES VEGETALES

La production d'huiles à partir des graines végétales nécessite plusieurs étapes (Figure 2). Dans un premier temps, la *trituration* permet d'extraire l'huile des graines. Quatre étapes sont nécessaires à cette opération : le broyage, le malaxage, la séparation solide/liquide et pour finir la séparation huile/eau. Cette première opération permet l'obtention d'une huile végétale brute ainsi que des tourteaux.

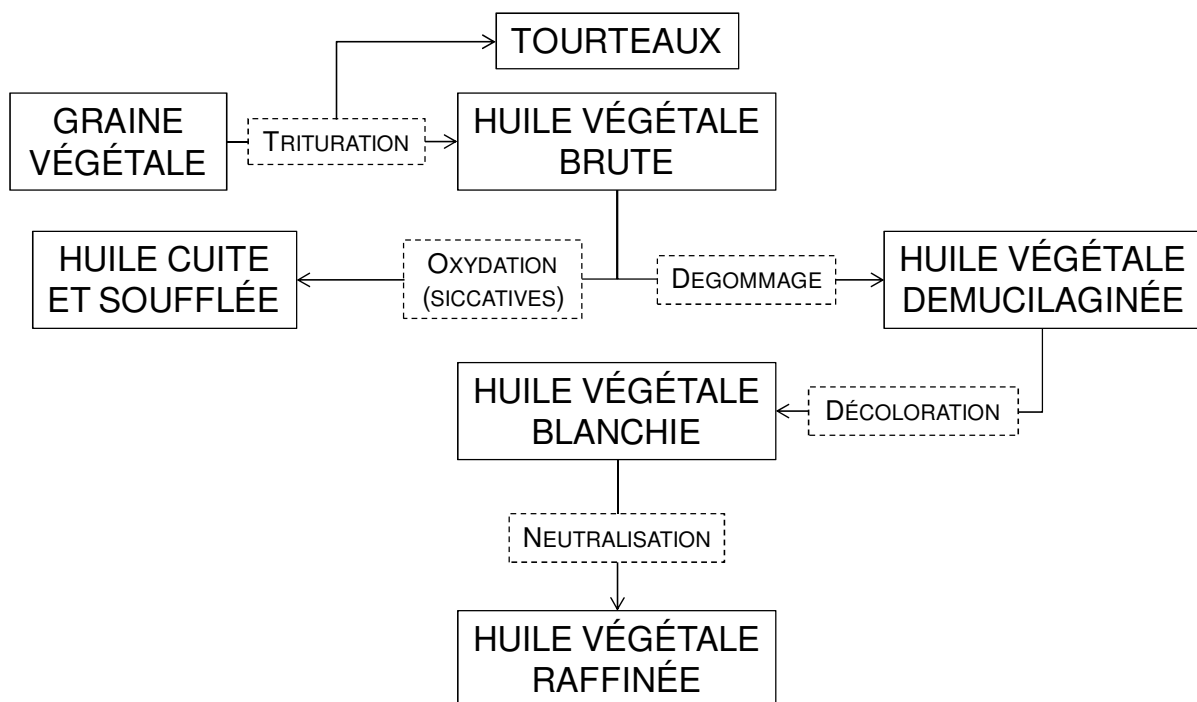


Figure 2 : Production d'huiles à partir de graines végétales.<sup>6</sup>

A partir de cette huile brute, deux traitements sont possibles :

- ❖ l'oxydation qui repose sur le « séchage » de l'huile par l'oxygène de l'air (voir paragraphe II.3.1 de ce chapitre) ;

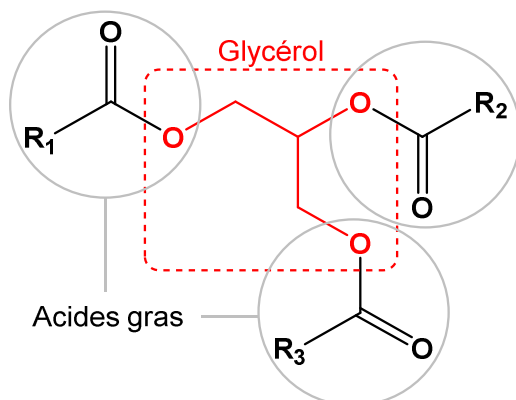
- ❖ le dégommeage qui permet d'éliminer les sous-produits et ainsi ne garder que les triglycérides. Parmi les impuretés des huiles brutes se trouvent les mucilages, substances qui se partagent entre l'eau et l'huile sans se dissoudre. Chimiquement, les mucilages sont des phospholipides (glycérides liés à l'acide phosphorique et à une base azotée). Ces mucilages sont floculés par addition d'eau chaude acidulée par de l'acide citrique. Il suffit de centrifuger pour éliminer les produits d'hydratation des phospholipides.

Cette huile dégommee subit ensuite une étape de décoloration qui permet l'élimination des pigments présents dans les corps gras. La dégradation de ces pigments, lors du stockage de l'huile, conduit à la modification de la coloration de celle-ci.

Pour finir, la neutralisation permet l'élimination des acides gras qui représentent la majeure partie des impuretés des huiles raffinées. Ces acides gras sont susceptibles d'accélérer l'oxydation de l'huile. En effet, ces acides gras sont plus sensibles à l'oxydation que les triglycérides. Il en résulte une dégradation oxydative par un mécanisme radicalaire d'auto-oxydation dont la vitesse est liée à la température.

## II.2. COMPOSITION D'UNE HUILE VEGETALE

Les huiles végétales sont principalement composées de triglycérides. Ces triglycérides sont des triesters d'acides gras  $R-CO_2H$  et du glycérol (Figure 3). Ces acides gras peuvent être saturés, ainsi les chaînes aliphatiques sont dites non réactives (acide stéarique, palmitique,...) et ne présentent que peu d'intérêts dans l'optique de fonctionnalisation des chaînes grasses. Les acides gras, possédant une ou plusieurs insaturations dans leur chaîne carbonée, peuvent être fonctionnalisés en raison de la réactivité de la double liaison carbone-carbone (acide oléique, linoléique, linoléique,...).



$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  : chaînes aliphatiques saturées ou insaturées, majoritairement à nombre pair d'atomes de carbone et de configuration *cis*

Figure 3 : Structure d'un triglycéride.

Deux types de triglycérides peuvent être distingués :

- ❖ homogènes : lorsque les chaînes aliphatiques  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont identiques ;
- ❖ mixtes : pour des structures différentes de  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ .

Généralement, les triglycérides sont mixtes, ainsi la différence de structures des chaînes aliphatiques entraîne une modification des caractéristiques chimiques et physiques et implique des différences majeures entre les huiles.

## II.3. CARACTERISTIQUES D'UNE HUILE VEGETALE

### II.3.1. SICCATIVITE

La siccativité est « la propriété que possèdent certaines substances appliquées en couche mince, d'évoluer de façon irréversible de l'état liquide à l'état solide par polymérisation oxydative sous l'action de l'air et éventuellement de la lumière ». <sup>7</sup> La présence d'insaturations dans les huiles végétales peut conduire à ce phénomène et modifier la réactivité attendue ainsi que les propriétés physiques.

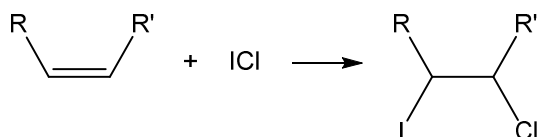
L'absorption de molécules d'oxygène a permis de mettre en évidence l'oxydation des huiles. <sup>8</sup> Cette absorption résulte de la formation d'hydroperoxyde sur un carbone allylique par une réaction radicalaire suite à l'arrachement d'un proton allylique par un radical libre. <sup>9,10</sup>

Les acides gras constituant les triglycérides n'étant généralement pas identiques, c'est la chaîne grasse majoritaire qui donnera les propriétés siccatives à l'huile. Ainsi, trois catégories (siccatives, semi-siccatives et non siccatives) permettent de classer les huiles. Communément, ce classement est établi en fonction de l'indice d'iode ou de l'indice de séchage des huiles. Cependant, l'indice d'iode n'est pas toujours suffisant pour caractériser la siccativité d'une huile et la détermination de la position et de la conjugaison des doubles liaisons doit être prise en compte.

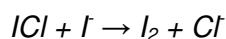
### II.3.2. INDICE D'IODE

Le degré d'insaturations d'un corps gras peut être déterminé à partir de l'indice d'iode. Pour cela, il est nécessaire de doser la quantité de double liaison par ajout d'une masse connue (en grammes) de diiode à 100g de corps gras. Cet ajout de  $I_2$  est réalisé par l'intermédiaire du réactif de Wijs (Solution de chlorure d'iode (ICl) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'acide acétique).

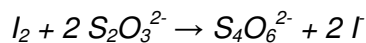
Dans un premier temps, ICl est introduit en excès et réagit avec les doubles liaisons du corps gras :



Ensuite, l'excès d'I<sub>2</sub> est converti en diode :



Le diode, ainsi formé, est dosé par une solution de concentration connue de thiosulfate de potassium (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :



A l'issue de ce dosage, une valeur d'indice d'iode est déterminée. Ainsi, il est possible d'établir une relation entre l'indice d'iode et la siccativité d'une huile (Tableau 1). Pour une huile végétale, un certain indice d'iode correspondra à un caractère siccatif ou non.

Tableau 1 : Relation entre indice d'iode et siccativité d'une huile végétale

Huile végétale	Indice d'iode (g/100 g d'huile)
Non siccatif	0 à 110
Semi-siccatif	110 à 150
Siccatif	> 150

A titre d'exemple, l'huile de ricin, dont l'indice d'iode est d'environ 80-90, est une huile non siccatif, l'huile de soja est l'huile végétale semi-siccatif la plus courante, avec un indice d'iode de 130. Enfin, l'huile de lin représente l'huile siccatif la plus communément utilisée dont l'indice d'iode est de 180.

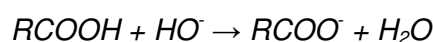
### II.3.3. INDICE DE SECHAGE

L'indice de séchage est défini comme le pourcentage d'acide linoléique (C18:2) additionné de deux fois le pourcentage d'acide linoléique (C18:3).<sup>11</sup>

$$\text{Indice de séchage} = \%_{C18:2} + 2 \times \%_{C18:3}$$

### II.3.4. INDICE D'ACIDE

La qualité d'une huile est définie par sa quantité en acides gras libres, plus cette quantité est faible, plus la qualité de l'huile est importante. La mesure de l'indice d'acide permet de déterminer cette quantité d'acides gras libres présents dans une huile. Cet indice correspond à la quantité d'hydroxyde de potassium (milligramme) nécessaire pour neutraliser, dans un gramme d'huile, les acides gras libres.<sup>12,13</sup> Un excès connu de potasse alcoolique est ajouté à une solution de corps gras :



La potasse en excès est alors dosée en retour par une solution d'acide chlorhydrique.

## II.4. DONNEES ECONOMIQUES DES HUILES VEGETALES

Au début des années 2000, la production mondiale de céréales a augmenté de près de 30% (Figure 4). Cette hausse n'est pas seulement due à la croissance démographique mondiale mais aussi à l'utilisation de ces céréales à des fins non-alimentaires par l'industrie chimique, mais aussi pour la production de biocarburant. En effet, les directives européennes proposent (i.e. pas d'obligation) un minimum en consommation de biocarburants dans le secteur des transports de 5,75 % (% énergétique) en 2010. Essentiellement utilisés en mélange aux carburants conventionnels (jusqu'à 10 % sans adaptation moteur), les biocarburants peuvent également être utilisés purs ou à de plus fortes teneurs (B30 : carburant diesel composé de 30% de biodiesel en volume et le complément en diesel conventionnel ou E85 : carburant composé à 85 % volume d'éthanol et 15 % d'essence) dans des véhicules adaptés.

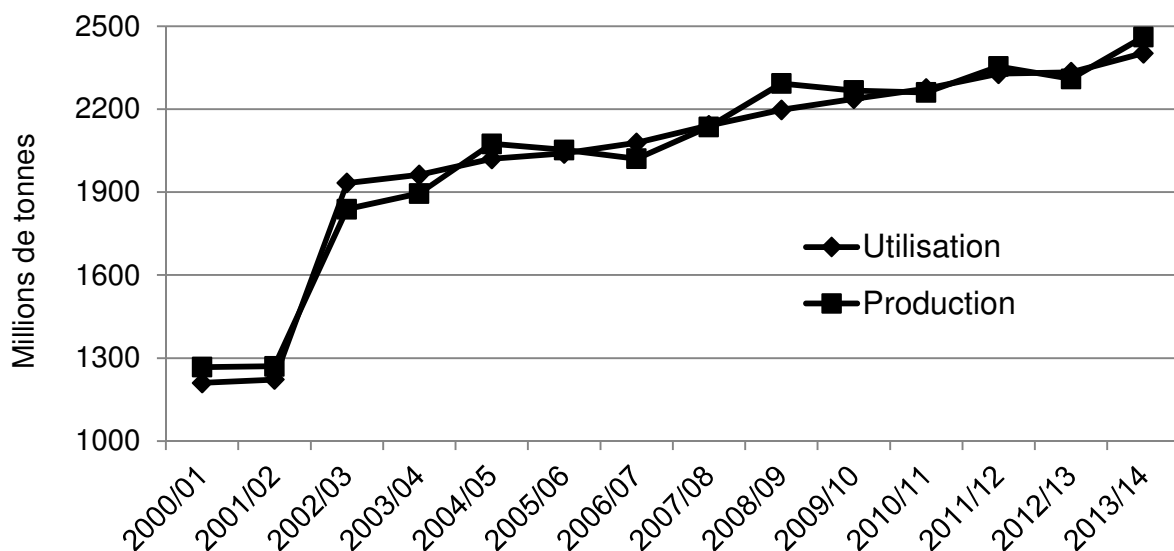


Figure 4 : Evolution de la production et l'utilisation mondiale de céréales.<sup>14</sup>

En 2010, la consommation mondiale de biocarburants a représenté 3 % de la consommation totale de carburants, soit 55 millions de tonnes équivalent pétrole (Mtep). Parmi ces biocarburants 73 % sont issus de bioéthanol, produit de la fermentation du sucre, utilisable dans les motorisations essence, et 27 % de biodiesel, produit à partir d'huiles végétales, pour les motorisations diesel. Malgré les événements économiques et financiers, le marché des biocarburants poursuit sa croissance. Le rythme de développement effréné du début des années 2000 se trouve ralenti, mais la production et la consommation restent globalement soutenues du fait de la mise en place de politiques de déploiement des énergies renouvelables dans les transports et du maintien des aides publiques.

Parmi les pays producteurs d'huile végétale, les deux plus importants sont : l'Indonésie et la Malaisie (Figure 5).

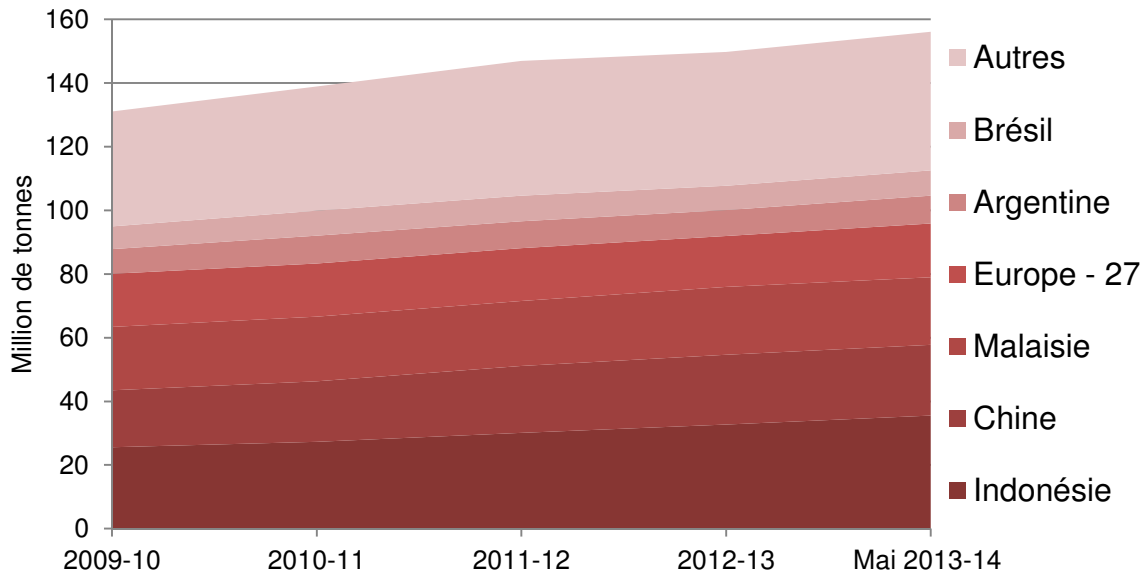


Figure 5 : Production mondiale d'huiles végétales.<sup>15</sup>

Cela s'explique par l'attrait de l'huile de palme par l'industrie agro-alimentaire pour substituer les graisses animales dans les produits de grandes consommations. Toutefois, cette production, à grande échelle, de palmier à huile est dénoncée par de nombreuses ONG car le développement des plantations constitue une menace importante pour la faune et la flore en Malaisie et Indonésie.

L'huile de soja et l'huile de palme représentent plus de 60% de la consommation mondiale en huiles végétales (Figure 6).

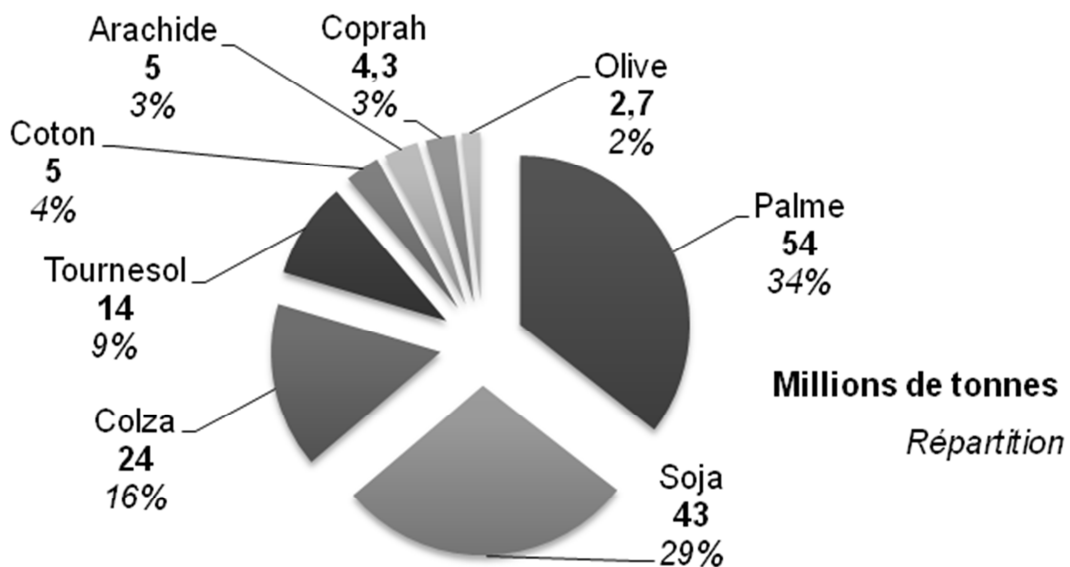


Figure 6 : Répartition de la consommation mondiale en huiles végétales pour 2012.<sup>15</sup>



Pour mieux comprendre, les enjeux économiques et géopolitiques de la production de ces huiles végétales, voici un descriptif des huiles végétales les plus courantes ainsi que les principaux pays producteurs :

- Le **palmier à huile** (*Elaeis guineensis*, famille des Palmacées) fournit à la fois l'huile de palme et l'huile de palmiste. Les fruits sont des drupes disposées sur un régime qui peut en contenir 1500 pour un poids de 15 kg en moyenne. Le mésocarpe, ou partie charnue du fruit, contient l'huile de palme. Le noyau est une coque dure qui renferme le palmiste, graisse végétale de composition différente de celle de l'huile. Les principaux pays producteurs d'huile de palme sont l'Indonésie et la Malaisie, avec respectivement 52% et 35% de la production mondiale (54 millions de tonnes) en 2012.<sup>16</sup>

- Le **soja** (*Glycine*, famille des Fabacées) dont l'huile est fournie principalement par la Chine, les Etats-Unis, le Brésil et l'Argentine, avec respectivement 27%, 21%, 16% et 15% de la production mondiale (43 millions de tonnes) en 2012.<sup>17</sup>

- Le **colza** (*Brassica napus*, variété *oléifera*) est une Brassicacée, herbacée annuelle connue depuis le Néolithique. Les principaux pays producteurs d'huile de colza sont l'Europe (27 pays inclus) et la Chine, avec respectivement 38% et 22% de la production mondiale (24 millions de tonnes) en 2012.<sup>18</sup>

- Le **tournesol** (*Helianthus annuus*) est une plante annuelle de la famille des Astéracées. Les principaux producteurs d'huile de tournesol sont l'Europe (27 pays inclus) et la Russie, avec respectivement 46% et 21% de la production mondiale (14 millions de tonnes) en 2012.<sup>19</sup>

- Le **cotonnier** (*Gossypium*, famille des Malvacées) existe à l'état sauvage dans les deux hémisphères. Les principaux producteurs sont la Chine et l'Inde, avec respectivement 30% et 23% de la production mondiale (5 millions de tonnes) en 2012.<sup>20</sup> Dans le coton, l'huile est un sous-produit (environ 20 % en poids par rapport à la graine).

- L'**arachide** (*Arachis hypogaea*), de la famille des Papilionacées, est une plante herbacée annuelle cultivée majoritairement en Chine et en Inde, avec respectivement 50% et 22% de la production mondiale (5 millions de tonnes) en 2012.<sup>20</sup>

- L'**olivier** (*Olea europea*, famille des Oléacées) existe dans une aire de culture qui définit la zone méditerranéenne, laquelle couvre les pays du Moyen Orient, ceux du Maghreb, l'Espagne, la Grèce, l'Italie et la France. Cependant, l'olivier est présent au Portugal, en Californie et en Amérique du Sud. L'olive renferme de 35 à 50 % d'une huile dont la couleur varie du jaune d'or au vert foncé selon les variétés. Le principal producteur est l'Europe avec 71% de la production mondiale (2,7 millions de tonnes) en 2012.<sup>20</sup>

Sur le marché, de manière générale, le prix des huiles végétales a augmenté au cours des dix dernières années (Figure 7).

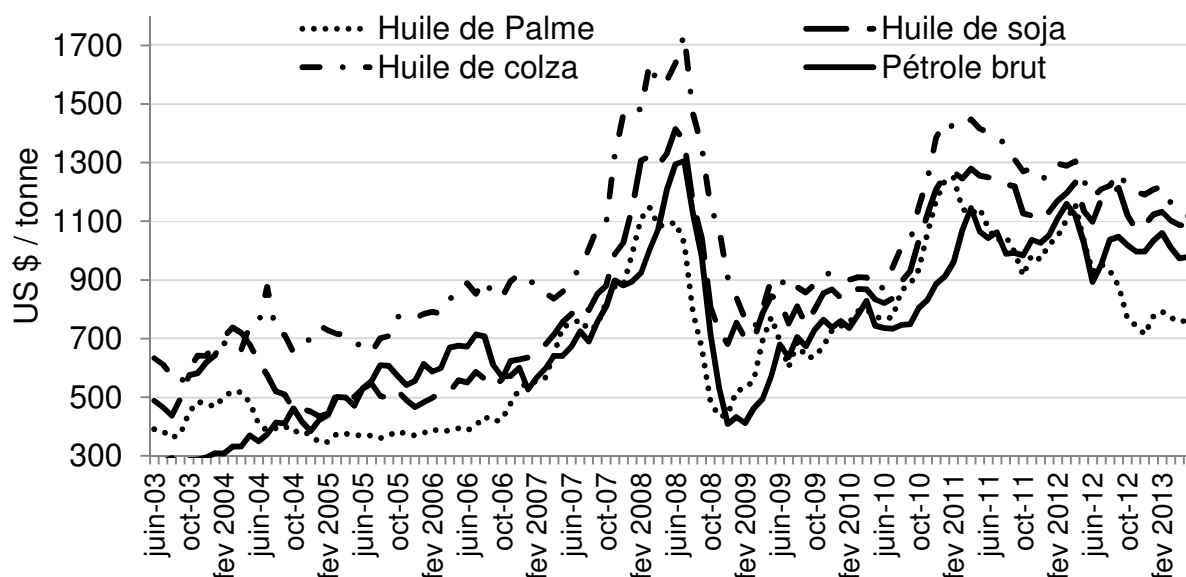


Figure 7 : Comparaison du cours des trois huiles végétales les plus utilisées et du pétrole brut au cours des dix dernières années.

A titre de comparaison, le prix de l'huile de palme a augmenté de 95%, l'huile de soja de 121% et l'huile de colza de 76%. Le prix de ces huiles reste compétitif par rapport à celui du pétrole brut sur le marché, qui est de 980 US\$/tonne en mai 2013<sup>21</sup> et l'évolution du prix de ces huiles suit la même tendance que celle du pétrole (Figure 7). Cependant, la diminution des réserves de ressources fossiles entraînera indéniablement l'envolée du prix du pétrole brut, tandis que la disponibilité des huiles végétales, comme matières premières renouvelables, tend à minimiser leur hausse de prix.

## II.5. APPLICATIONS ALIMENTAIRES DES HUILES VEGETALES

Les deux tiers de la production mondiale des corps gras sont consacrés à l'alimentation. L'utilisation des huiles végétales dans des produits alimentaires (margarines, pâtes à tartiner, plats cuisinés, produits divers) peut nécessiter une modification de leur structure. Trois opérations, réglementairement autorisées dans le domaine alimentaire, permettent à l'industriel de confectionner, par transformation, des matières grasses définies pouvant entrer dans la formulation de ces produits. Ces transformations sont l'hydrogénation, le fractionnement et l'interestérisation.

### II.5.1. HYDROGENATION

L'hydrogénation sélective<sup>22</sup> des chaînes grasses permet de réduire le nombre d'insaturations (Figure 8). Ainsi, la siccativité des huiles est diminuée (meilleure stabilité dans le temps) mais leur point de fusion est augmenté (passage d'une huile liquide à une huile solide).<sup>23</sup>

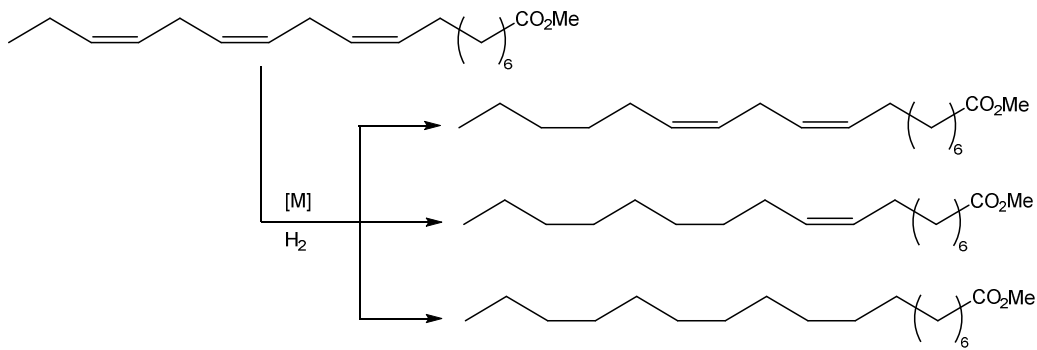


Figure 8 : Hydrogénation sélective du linoléate de méthyle.

Parmi les catalyseurs les plus utilisés dans l'industrie chimique se trouvent le nickel de Raney, le palladium sur charbon mais aussi des oxydes métalliques de cuivre ou de chrome.<sup>24</sup> Une des applications industrielles de cette modification des chaînes grasses est la production de margarines à partir d'huiles végétales. Ainsi, la stabilité des huiles est améliorée car, sans insaturations sur les chaînes grasses, elles sont moins sensibles à l'oxydation. Les produits, issus de l'hydrogénation, sont également largement utilisés comme lubrifiants.<sup>25</sup> La réaction d'hydrogénation s'accompagne de la formation d'acides gras *trans* qui font actuellement l'objet d'une vive polémique compte tenu des risques liés à la santé humaine, notamment comme facteur aggravant des maladies cardio-vasculaires. Par exemple, les industriels fabricants de margarine tendent à modifier leur formulation afin de minimiser, voire de réduire à zéro, la teneur en acide gras *trans* de leurs produits.

### II.5.2. INTERESTERIFICATION

L'interestérification correspond à une modification de la structure des huiles par réarrangement moléculaire des acides gras sur le glycérol (Figure 9). À partir d'un triglycéride, une première étape de saponification permet de former des acides gras et du glycérol qui par une seconde étape d'estérification entre les acides gras et le glycérol présents dans le milieu conduit à la formation de triglycérides ayant une structure différente de celle de départ. La nature des acides gras n'est pas modifiée, seule leur distribution sur le glycérol diffère. Cette modification de structure peut se produire de manière intra- ou intermoléculaire.

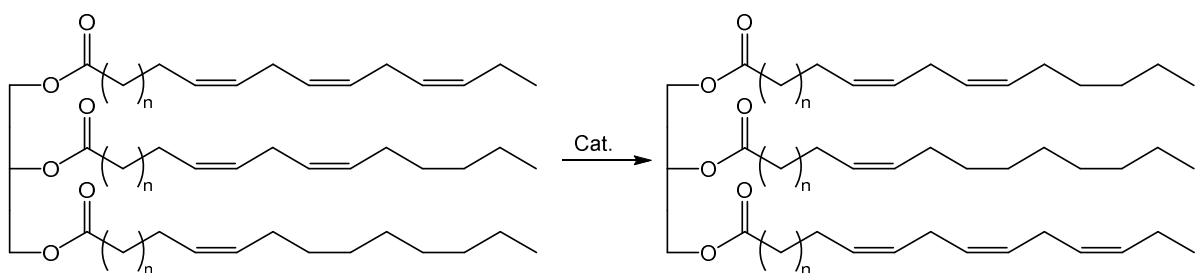


Figure 9 : Interestérification de triglycérides.

### II.5.3. FRACTIONNEMENT

Une dernière modification possible consiste à réaliser la séparation des composants d'une huile en fonction de leur point de fusion, par fractionnement. Ainsi, il est possible d'éliminer les éléments, ayant un point de fusion élevé, pouvant porter atteinte aux propriétés organoleptiques des huiles. Le fractionnement a également pour but d'éviter la cristallisation des huiles lorsqu'elles sont à des températures basses (réfrigérateur). On retire les cristaux par filtration après refroidissement de l'huile.

### II.6. APPLICATIONS NON-ALIMENTAIRES DES HUILES VEGETALES

Les huiles végétales sont également utilisées dans l'industrie chimique : huiles de soja, coprah, colza et palme. La Figure 10 répertorie les principales réactions chimiques applicables aux triglycérides et les applications possibles des produits formés, dans une optique alimentaire ou non-alimentaire.

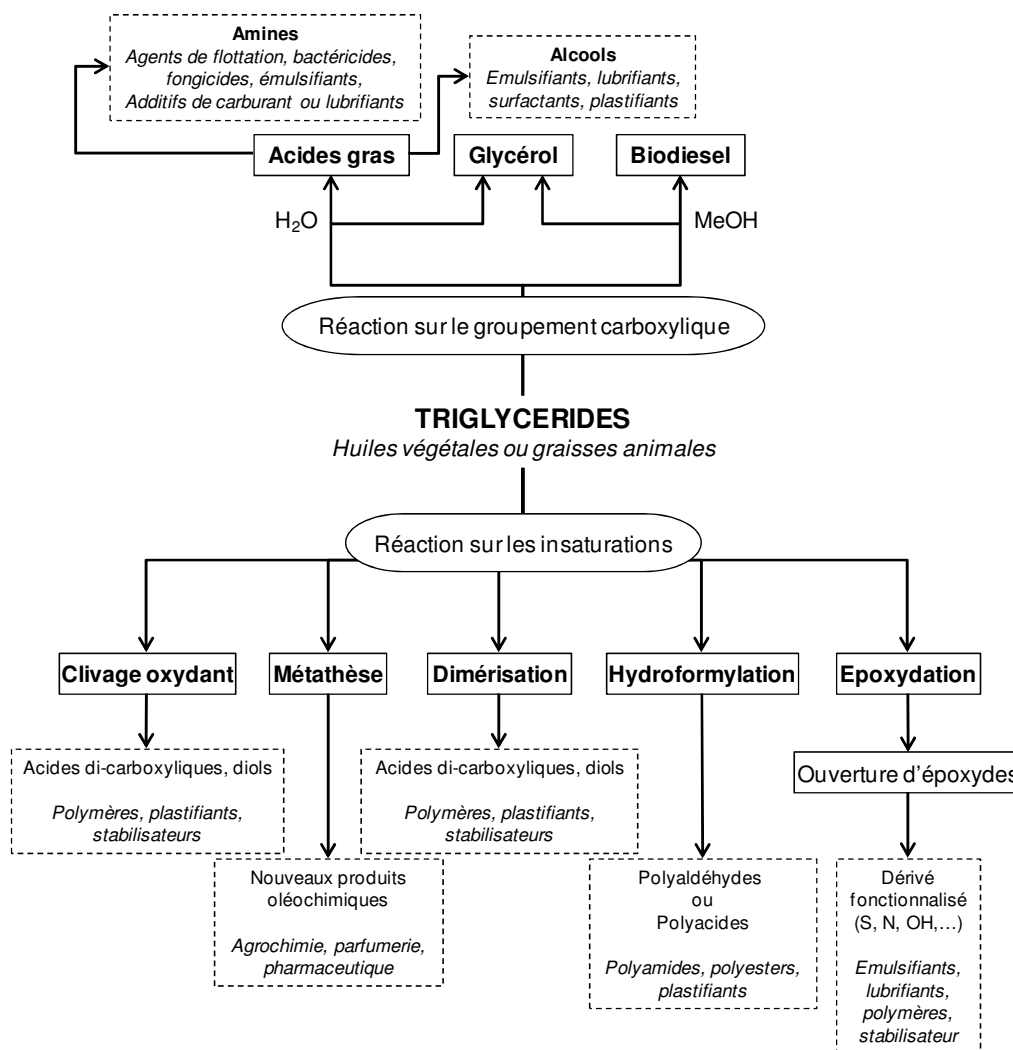


Figure 10 : Réactivité principale des triglycérides.<sup>26</sup>

Les réactions sur le groupement carboxyle des triglycérides représentent près de 90% des procédés de transformation, alors que 10% des modifications de structure des triglycérides sont réalisées sur les insaturations.

Deux huiles sont uniquement dévolues aux applications non alimentaires : l'huile de lin et l'huile de ricin. Le lin (*Linum usitatissimum*) est une herbacée de la famille des Linacées. Originaire du Caucase, le lin est cultivé dans le monde entier, mais principalement au Canada, en Chine et aux Etats Unis.<sup>14</sup> La propriété siccatrice de l'huile de lin permet son emploi, par exemple, dans l'industrie des peintures.<sup>27</sup> Le ricin (*Ricinus communis*) est une Euphorbiacée arbustive des régions tropicales. Les principaux pays producteurs sont l'Inde, le Brésil et la Chine.<sup>14</sup> Les applications des dérivés de l'huile de ricin sont, par exemple, la synthèse de polymères<sup>28</sup> ou en tant que lubrifiants.<sup>25</sup>

Le Tableau 2 regroupe les principales applications non alimentaires des huiles végétales européennes et des esters correspondants.

Tableau 2 : Applications industrielles des huiles végétales.<sup>29</sup>

	Exemples d'applications	Bases végétales
<i>Lubrifiants &amp; Fluides hydrauliques</i>	lubrifiants pour matériels travaillant en extérieur : chaînes de tronçonneuses, machines agricoles, engins de chantier,...	colza tournesol oléique
	fluides hydrauliques pour engins de travaux extérieurs	tournesol oléique
	produits de décoffrage du béton	colza
	fluides pour forages pétroliers en mer	colza
	travail des métaux	esters d'huile de colza
	moteur 2-temps	tournesol oléique
<i>Solvants</i>	fluxants pour bitumes	esters d'huile de tournesol
	adjuvants de produits de traitements agricoles	esters d'huile de colza
<i>Revêtements &amp; Encres</i>	dégraissage industriel, décapage en extérieur et intérieur	esters d'huile de colza
	peintures et vernis	lin, soja, tournesol, colza et ricin
	encres	huiles et esters de soja, tournesol et colza
	traitement du bois	huile de lin
	linoléum	huile de lin
<i>Tensioactifs</i>	résines polyuréthanes (mousses rigides)	huile de ricin
	produits cosmétiques (crème, rouge à lèvres,...)	dérivés d'huile de colza (dont érucique), ricin
	savons ménagers	huile de lin, dérivé d'huile de colza
<i>Plastiques</i>	additifs dans procédés de fabrication et de nettoyage (usinage)	dérivé d'huile de colza (dont érucique)
	additifs stabilisants et plastifiants	dérivés d'huile de colza érucique et soja

L'utilisation d'huiles végétales dans le domaine de la cosmétique<sup>30</sup> et de la pharmacie<sup>31,32</sup> fait appel à un certain nombre de corps gras, soit comme excipient, soit comme source de substance active (amande douce, noisette, avocat, ricin, karité et cacao). Depuis peu, la médecine s'intéresse à des huiles végétales rares (onagre, bourrache, cassis) qui se caractérisent par la présence d'acide gamma-linolénique. Cet acide gras joue un rôle important dans la biosynthèse des prostaglandines. Parmi les nombreuses transformations possibles des triglycérides (Figure 10), les deux réactions sur la fonction carbonyle sont décrites ci-dessous.

### II.6.1. HYDROLYSE

La dissociation des acides gras et du glycérol est réalisée par l'hydrolyse<sup>26</sup> des triglycérides (Figure 11). Cette hydrolyse peut être réalisée avec un catalyseur acide<sup>33</sup> ou basique (saponification) mais aussi en présence d'une enzyme.

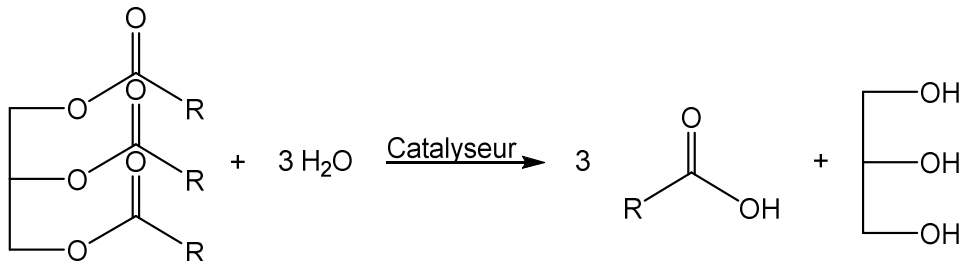


Figure 11 : Hydrolyse de triglycérides.

Les acides gras produits peuvent être convertis (Figure 12) en alcools gras (hydrogénation) ou en amines grasses (amination à haute température) et utilisés dans de nombreux domaines (lubrifiant, surfactant, fongicides,...) comme décrits dans la Figure 10.

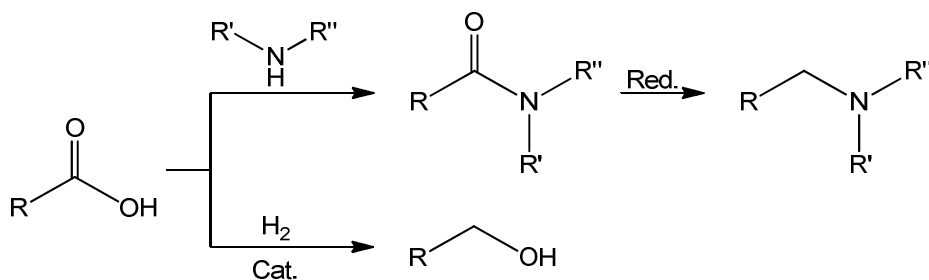


Figure 12 : Amination et hydrogénation de la fonction carbonyle des acides gras.

### II.6.2. TRANSESTERIFICATION

Cette réaction de transestérification des triglycérides permet la synthèse de mono- ou diglycérides mais surtout d'esters gras entrant dans la formulation de biocarburants (Figure 13).

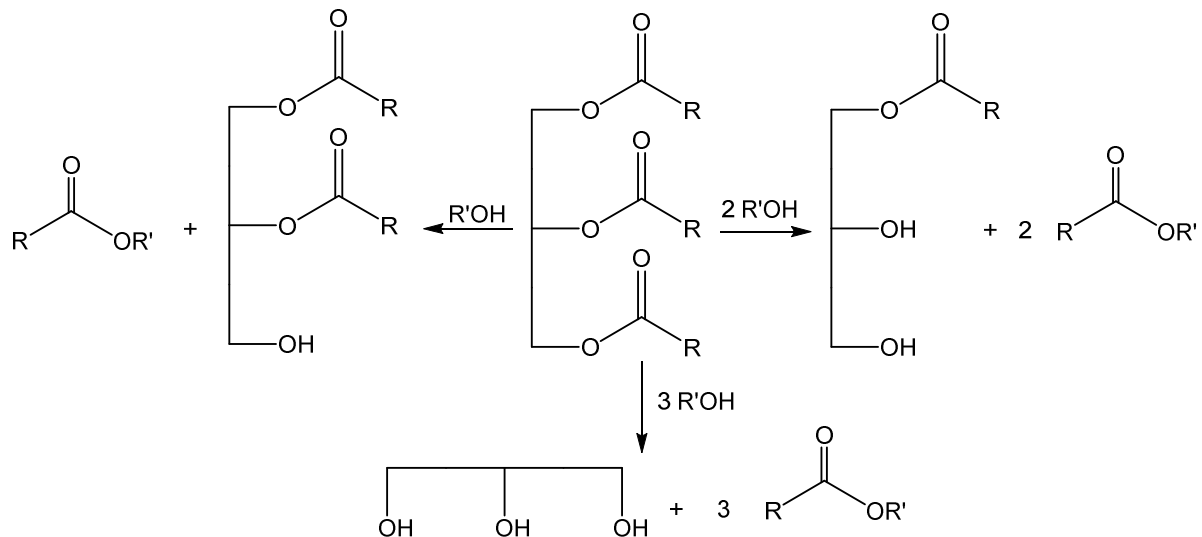


Figure 13 : Transestérification de triglycérides.

Dans la littérature de nombreux travaux rapportent l'optimisation catalytique de cette réaction de transestérification.<sup>34,35</sup> Parmi les nombreux catalyseurs utilisés, il est possible de les différencier en trois catégories :

- **catalyseurs alcalins** : la soude (NaOH) ou la potasse (KOH) sont des catalyseurs alcalins homogènes.<sup>36-38</sup> Ils sont très réactifs et peu coûteux. Cependant, ils i) requièrent des conditions anhydres, ii) conduisent souvent à la formation d'émulsions et iii) ne sont pas recyclables. De plus, il y a une compétition dans ces conditions entre les réactions de transestérification et de saponification. Des catalyseurs alcalins hétérogènes ont également été étudiés (CaO, CaFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaMnO<sub>3</sub>, CaO-CeO<sub>2</sub>, CaTiO<sub>3</sub> et KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>39-42</sup> Ces catalyseurs sont moins corrosifs que NaOH ou KOH et plus respectueux de l'environnement. De plus, la catalyse hétérogène permet une meilleure séparation du catalyseur du brut réactionnel mais aussi conduit à un temps de vie du catalyseur plus long. Toutefois, il est également nécessaire de se placer dans des conditions anhydres, à des températures élevées et en quantité plus importante que les catalyseurs homogènes. Ces catalyseurs hétérogènes sont également plus onéreux que la soude ou la potasse.

- **catalyseurs acides** : l'acide sulfurique concentré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) est le catalyseur acide homogène le plus commun.<sup>43</sup> Il permet de catalyser l'estérification et la transestérification en même temps. Néanmoins, ce type de catalyseur est très corrosif et nécessite des températures de réaction élevées, des temps de réaction relativement longs et peut présenter des activités catalytiques faibles. Industriellement, l'APTS (acide paratoluènesulfonique) est préféré comme catalyseur acide car sa mise en œuvre est moins contraignante.

De même que pour les catalyseurs alcalins, la mise au point de catalyseurs acides hétérogènes a été réalisée (Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, HNbO<sub>3</sub>, ZnO/I<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).<sup>44-48</sup> Comme

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ces catalyseurs hétérogènes catalysent à la fois l'estérification et la transestérification. Ils sont plus respectueux de l'environnement et offrent une meilleure recyclabilité. En outre, leur microporosité faible entraîne une diffusion limitée du (ou des) substrat(s). Ces catalyseurs acides hétérogènes sont également plus onéreux.

- **catalyseurs enzymatiques** : les lipases *Candida Antartica*, *Rhizopus Oryzae* et *Rhizomucor Miehei*, entre autres, sont utilisées comme catalyseurs enzymatiques pour les réactions de transestérification.<sup>49-53</sup> Ces enzymes évitent la réaction de saponification, sont non polluantes et facilitent la (ou les) purification(s). Cependant, le coût de ces catalyseurs enzymatiques ainsi que leur dénaturation au cours du temps présentent un frein à leur utilisation.

### III. ACIDES GRAS

Dans le domaine de l'oléochimie, les acides gras sont considérés comme les constituants principaux des huiles végétales (Figure 3). Les propriétés physiques et chimiques des acides gras influent sur celles des huiles végétales.

#### III.1. DEFINITION

Les acides gras sont des acides carboxyliques R-COOH dont le radical R est une chaîne aliphatique de type hydrocarbure de longueur variable qui donne à la molécule son caractère hydrophobe (gras).

La grande majorité des acides gras naturels présentent les caractères communs suivants :

- ❖ monocarboxylique ;
- ❖ chaîne linéaire avec un nombre pair d'atomes de carbone ;
- ❖ saturés ou en partie insaturés avec un nombre de double liaisons maximal de 6.

#### III.2. NOMENCLATURE

Des dénominations parallèles coexistent : la nomenclature systématique s'efface souvent devant les noms d'usage. Deux numérotations coexistent, l'une systématique et l'autre utilisée en pharmacopée. Cette dernière permet de regrouper les acides gras insaturés en série  $\omega$ . La nomenclature oléochimique ne fait pas référence à la stéréochimie Z ou E pour les insaturations mais définit la stéréochimie par les termes *cis* ou *trans*.

Il faut tout d'abord indiquer le nombre d'atomes de carbone de l'acide gras, ensuite indiquer le nombre de doubles liaisons ( $\Delta$ ), leur position et leur configuration (*cis* ou *trans*).



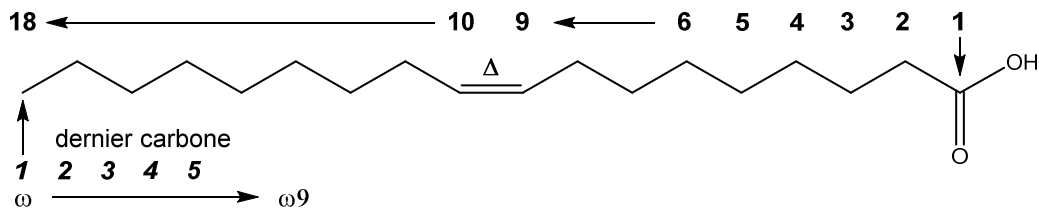


Figure 14 : Nomenclature d'un acide gras : cas de l'acide oléique.

Pour les acides gras saturés, le nom systématique s'écrit : n- [nC] anoïque

- où n : indique que l'acide gras est linéaire (chaîne non branchée) ;
- [nC] : nom dérivé du nombre d'atomes de carbone ;
- an : indique que la chaîne carbonée est saturée.

suivi du symbole C<sub>n</sub>:0 où n est le nombre de carbone de la chaîne et 0 indique que la chaîne est saturée ;  
du nom courant rappelant son origine.

La Figure 15 fournit un exemple de nomenclature appliqué à un acide gras saturé.

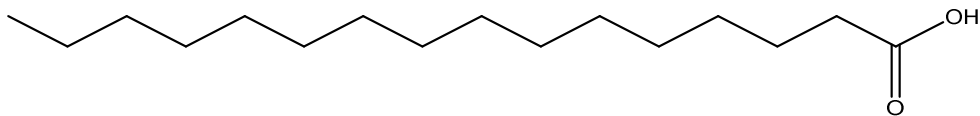


Figure 15 : Structure de l'acide n-hexadécanoïque - C<sub>16</sub>:0 - acide palmitique.

Pour les acides gras insaturés, le nom systématique s'écrit : conf-p-[nC] x énoïque

- où conf-p définit la configuration et la position des doubles liaisons ;
- [nC] : nom dérivé du nombre d'atomes de carbone ;
- x : nombre de doubles liaisons (di, tri...)
- én : indique que la chaîne carbonée est insaturée ;

suivi du symbole C<sub>n</sub>:mΔ(p, p'...)

- où n : nombre d'atomes de carbone ;
  - m : nombre de doubles liaisons
  - (p, p'...) : positions des doubles liaisons
- et du nom courant rappelant son origine.

La Figure 16 fournit un exemple de nomenclature appliqué à un acide gras insaturé.

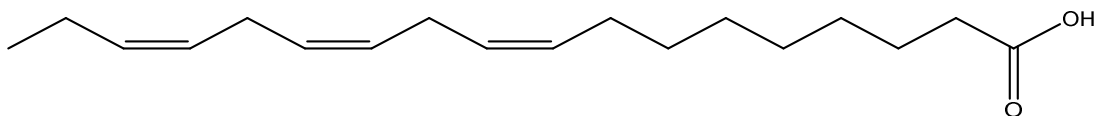


Figure 16 : Structure de l'acide cis,cis,cis-9,12,15-octadécatriénoïque - C<sub>18</sub>:3Δ(9,12,15) - acide linoléique.

Dans la pharmacopée, la série est de la forme  $\omega n$  où  $n$  est la position de la première double liaison notée par rapport à la position  $\omega$ , dernier atome de carbone de la chaîne aliphatique. L'acide gras de la Figure 16 correspond ainsi à la série  $\omega 3$ .

### III.3. LES ACIDES GRAS SATURÉS

Une série continue d'acides gras saturés à nombre d'atomes pair de carbone (4 à plus de 30) a été isolée des lipides de source animale, végétale ou microbienne (Tableau 3).

Tableau 3 : Nomenclature des acides gras saturés

Longueur	nC	Nom systématique	Nom courant	Origine
Chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	<i>Beurre</i> <i>Lait de chèvre</i> ...
	6	n-hexanoïque	caproïque	
	8	n-octanoïque	caprylique	
	10	n-décanoïque	caprique	
Chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	<i>Huile</i> <i>Graisses animales</i> <i>Graisses végétales</i>
	14	n-tétradécanoïque	myristique (muscade)	
	16	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	
	18	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	
Chaîne longue	20	n-icosanoïque	arachidique	<i>Graines</i>  <i>Cires des plantes</i> <i>Bactéries</i> <i>Insectes</i>
	22	n-docosanoïque	béhénique	
	24	n-tétracosanoïque	lignocérique	
	26	n-hexacosanoïque	cérotique	
	28	n-octasanoïque	montanique	
	30	n-triacontanoïque	mélissique	
	32	n-dotriacontanoïque	lacéroïque	

Pour les plantes et les animaux, les acides gras les plus communs ont de 14 à 20 atomes de carbone avec une nette prédominance de ceux contenant 16 ou 18 atomes de carbone. Les acides, dont le nombre d'atomes de carbones est inférieur à 12, sont trouvés dans le lait des mammifères et dans le beurre. Les acides gras, dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 24, sont essentiellement des composants des cires protectrices fabriquées par des plantes, des bactéries et des insectes.

### III.4. LES ACIDES GRAS INSATURES

Les acides gras insaturés représentent plus de la moitié des acides gras des plantes et des animaux, ils possèdent :

- ❖ une double liaison : acides monoéniques ou monoinsaturés ;
- ❖ ou plusieurs doubles liaisons : ils sont polyéniques ou polyinsaturés.

La plupart des acides gras insaturés ont des longueurs de chaînes de 16 à 20 atomes de carbone.

En règle générale, la première (ou la seule) double liaison est établie entre les C9 et les C10, les doubles liaisons multiples ne sont pas conjuguées mais séparées par un groupe méthylène, et sont notées, par exemple, en  $\Delta 9$ ,  $\Delta 12$ ,  $\Delta 15$ ... Pour finir, les doubles liaisons sont, majoritairement, de configuration *cis*. La nomenclature des acides gras insaturés principaux est donnée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Nomenclature des acides gras insaturés

<i>nC</i>	<i>Nom systématique</i>	<i>Nom courant</i>	<i>Origine</i>	<i>Symbole</i>	<i>Série</i>
16	<i>cis</i> -9-hexadécénoïque	palmitoléique	<i>Très répandu</i>	C16:1(9)	$\omega 7$
	<i>cis</i> -9-octadécénoïque	oléique	<i>Très répandu</i>	C18:1(9)	$\omega 9$
	<i>cis</i> -11-octadécénoïque	vaccénique	<i>Bactéries</i>	C18:1(11)	$\omega 7$
18	<i>cis,cis</i> -9,12-octadécadiénoïque	linoléique	<i>Graines</i>	C18:2(9,12)	$\omega 6$
	<i>cis,cis,cis</i> -9,12,15-octadécatriénoïque	linoléinique	<i>Graines</i>	C18:3(9,12,15)	$\omega 3$
20	tout <i>cis</i> -5,8,11,14-eicosatétraénoïque	arachidonique	<i>Animaux</i>	C20:4(5,8,11,14)	$\omega 6$
	tout <i>cis</i> -5,8,11,14,17-eicosapentaénoïque	EPA*	<i>Huiles de poissons</i>	C20:5(5,8,11,14,17)	$\omega 3$
24	<i>cis</i> -15-tétracosénoïque	nervonique	<i>Cerveau</i>	C24:1(15)	$\omega 9$

\*EPA : Eicosapentaénoïque

### III.5. LES ACIDES GRAS ATYPIQUES

Dans la nature, il est possible de trouver des acides gras avec des modifications de configuration de l'insaturation. Par exemple, dans le cas de l'acide *trans*-vaccénique, présent dans la graisse des ruminants ou les produits laitiers (yaourt, beurre, lait), l'insaturation de la chaîne grasse est de configuration *trans*. Des modifications de positions des insaturations sont également à noter, notamment dans l'acide érucique mono-insaturé C22:1(13) présent dans l'huile de colza.

Certains acides gras possèdent également des substituants sur la chaîne grasse. C'est le cas notamment de l'acide ricinoléique dont la chaîne carbonée est substituée par une fonction hydroxyle en position 12.

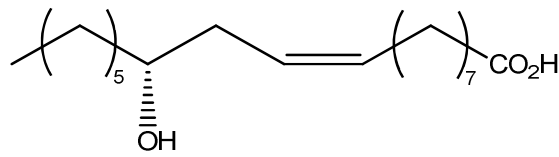


Figure 17 : Représentation de l'acide ricinoléique.

La ramification de la chaîne grasse est également possible à l'état naturel : dans la graisse dont le canard enduit ses plumes ou dans les parois cireuses très résistantes des mycobactéries.

### III.6. PROPRIETES PHYSIQUES

#### III.6.1. LE POINT DE FUSION

L'état physique des acides gras en fonction de la température peut avoir des conséquences vitales pour les organismes vivants.

De manière générale, la longueur de la chaîne des acides gras saturés élève la température de fusion (Figure 18).

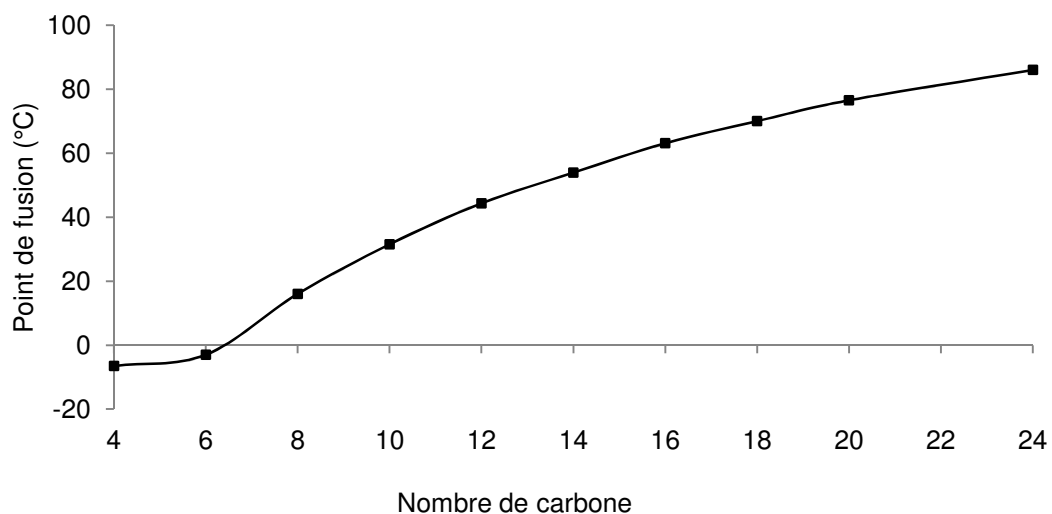


Figure 18 : Point de fusion d'acide gras saturé en fonction du nombre de carbone.

Par contre, la méthylation ou les insaturations de la chaîne carbonée diminuent la température du point de fusion. Par exemple dans la série C18, la différence de température du point de fusion entre un acide gras saturé et un acide gras insaturé avec une seule double liaison en configuration *cis* est de 50°C.

Ce sont les acides gras qui imposent leur état physique à la majorité des lipides, ce qui implique des variations dans la nature de ces derniers selon leur fonction dans les organismes vivants, par exemple :

- ❖ le tissu adipeux profond d'emballage et de protection des organes, les couches d'isolation thermique de certains mammifères, les parois de mycobactéries, les revêtements cireux des végétaux et des insectes sont en général des "solides" d'acides gras saturés ou à longue chaîne ;

- ❖ l'existence des cellules est conditionnée par la qualité de la fluidité de leur membrane pour réaliser les fonctions de barrière et d'échange. Pour les organismes qui ne sont pas homéothermes, lorsque la température change, des recompositions en acides gras pour garder la fluidité adéquate des membranes plasmiques sont observées ;

- ❖ chez les espèces thermophiles, la présence d'acides gras méthylés permet une stabilité des membranes jusqu'à des températures de 85°C.

### III.6.2. LA SOLUBILITE DES ACIDES GRAS

La "tête" des acides gras, qui porte la fonction carboxylique, est polaire dans l'eau à un pH supérieur à 5,5. Par contre, la chaîne carbonée est apolaire ("queue" hydrophobe). Ainsi, la solubilité dans l'eau des acides gras diminue lors de l'augmentation du nombre de carbones : au-dessus de C4 et C5, les acides gras sont insolubles et s'organisent :

- ❖ soit en film(s) moléculaire(s) (mono, bi-couche ou multicouche) à l'interface eau-air ;
- ❖ soit en micelles (émulsion)

Les anions de type R-COO<sup>-</sup> abaissent la tension superficielle aux interfaces : ce sont des tensioactifs. De cet ensemble de caractéristiques, résultent les propriétés mouillantes, moussantes et émulsionnantes des acides gras.

### III.7. TENEUR EN ACIDES GRAS DES HUILES VEGETALES

La composition des huiles végétales varie en fonction de plusieurs paramètres (situation géographique, variété de la plante, climat, récolte,...). Il est donc difficile de donner une valeur exacte de la distribution en acide gras de chaque huile. Dans le Tableau 5, une moyenne des valeurs relevées dans la littérature a été reportée.<sup>54-56</sup>

Tableau 5 : Pourcentage massique en acides gras d'huiles végétales.

Acides gras (% massique)	Huile de						
	Arachide	Colza	Maïs	Noix	Olive	Soja	Tournesol
C16:0	8 - 13	1 - 5	8 - 13	6 - 8	8 - 14	8 - 13	5 - 7
C17:0	<0,1	-	-	<0,1	<0,2	-	<0,1
C18:0	3 - 4	1 - 2	1 - 4	1 - 3	3 - 6	2 - 5	4 - 6
C20:0	1 - 2	<1	<1	<0,3	<0,5	<1,2	<1
C22:0	2 - 4	<0,5	<0,5	<0,2	<0,9	<0,5	<1
C24:0	1 - 2	-	-	-	-	-	-
Saturés	15 - 25	2 - 8	10 - 18	7 - 11	13 - 22	12 - 20	11 - 15
C16:1	<0,3	<1	<1	<0,2	1	<0,2	<0,4
C18:1	48 - 66	55 - 62	24 - 32	14 - 21	61 - 80	17 - 26	15 - 25
C20:1	1 - 2	1 - 2	<0,5	<0,3	<0,4	<0,4	<0,5
C22:1	-	<1	-	-	-	-	-
Monoinsaturés	49 - 68	56 - 65	25 - 33	14 - 21	62 - 81	18 - 27	16 - 26
C18:2	14 - 28	18 - 22	55 - 62	54 - 65	3 - 14	50 - 62	62 - 70
C18:3	<0,3	8 - 10	<2	9 - 15	<1	4 - 10	<0,2
Polyinsaturés	14 - 28	26 - 32	57 - 64	63 - 80	4 - 15	54 - 72	62 - 70

## IV. REACTIVITE DES INSATURATIONS DES CHAINES GRASSES

Du fait de leur structure, les acides (ou esters) gras disposent de plusieurs sites potentiellement réactifs. Dans la majorité des cas, ce sont les insaturations et les fonctions carboxyles qui subissent des modifications. La réactivité de la fonction carboxyle des chaînes grasses a été détaillée précédemment (paragraphe II.6, réaction d'hydrolyse et de transestérification). La présence d'une (ou plusieurs) double(s) liaison(s) carbone-carbone dans la structure des acides (ou esters) gras offre de nombreuses fonctionnalisations possibles. La réactivité des insaturations est un domaine bibliographique très riche. Dans cette partie, un aperçu des réactions des doubles liaisons carbone-carbone les plus communes est donné.

## IV.1. CARBONYLATION

La carbonylation ou carboxylation permet d'introduire, sur les chaînes grasses, un groupement carbonyle ou carboxyle, selon différentes réactions :

❖ acide carboxylique : soit par hydroxycarboxylation<sup>57,58</sup> (Figure 19), soit par la réaction de Koch<sup>24</sup> (Figure 20).

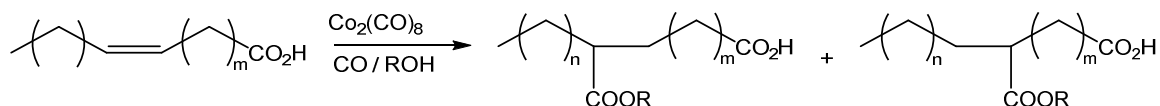


Figure 19 : Hydroxycarboxylation d'une chaîne grasse insaturée.

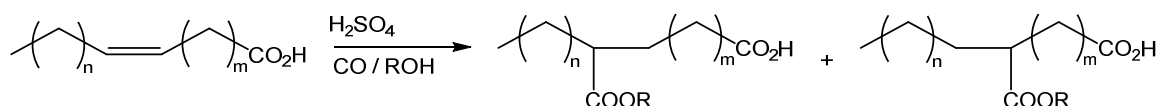


Figure 20 : Réaction de Koch sur une chaîne grasse insaturée.

❖ aldéhyde : par réaction d'hydroformylation, également appelée oxo-procédé (Figure 21). Contrairement aux réactions d'hydroxycarboxylation ou de Koch, l'hydroformylation est basée sur l'utilisation d'un complexe métallique : rhodium ou cobalt.

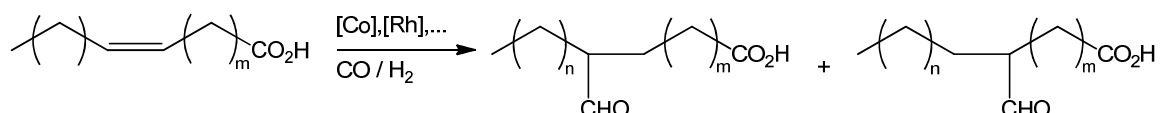


Figure 21 : Hydroformylation d'une chaîne grasse.<sup>59</sup>

La fonctionnalisation des chaînes grasses par une fonction aldéhyde ou acide carboxylique peut conduire à la synthèse de polyesters, de polyamines ou de polyamides. La réduction de l'aldéhyde introduit permet également la synthèse d'alcools primaires pouvant être engagés dans la synthèse de polyuréthanes.<sup>60</sup> Les produits formés trouvent des applications comme plastifiants, lubrifiants mais aussi pour les peintures.<sup>61</sup> A noter également, que l'hydroaminométhylation<sup>62</sup> d'ester gras repose également sur une étape d'hydroformylation. L'aldéhyde issu de l'hydroformylation est mis en jeu dans une étape d'amination réductrice qui conduit à la formation d'un amino-ester. L'hydroaminométhylation permet une réticulation des chaînes grasses par la formation d'amines secondaires ou tertiaires.

## IV.2. METATHESE

Van Dam *et al.*<sup>63</sup> ont été les premiers à décrire la métathèse des chaînes grasses. Celle-ci nécessite une réaction catalytique qui permet la synthèse sélective de nombreux dérivés issus des huiles végétales. Il est notamment possible de synthétiser des diesters insaturés par métathèse d'acides ou d'esters gras naturels comme le décrivent en détail les travaux de Mol.<sup>64,65</sup>

Dans la littérature, plusieurs systèmes catalytiques homogènes ou hétérogènes ont été étudiés. En phase hétérogène, ce sont des oxydes ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{CoO-MoO}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ , tandis qu'en phase homogène, des composés organométalliques ( $\text{WCl}_6$ ) associés à un co-catalyseur ( $\text{EtAlCl}_2$ ) et à un promoteur oxygéné ( $\text{EtOH}$ ) sont principalement utilisés.

De manière générale, les catalyseurs principaux sont à base d'osmium,<sup>66</sup> de ruthénium,<sup>67,68</sup> de molybdène, de tungstène ou de rhénium.<sup>69</sup> De plus ces catalyseurs sont associés à une large gamme de ligands.<sup>70</sup>

Par exemple, l'éthénolyse d'oléfines a été largement étudiée par Grubbs à l'aide de catalyseurs à base de ruthénium.<sup>71</sup> La métathèse d'esters méthyliques d'acides gras issus d'huiles végétales a été réalisée par un système  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_7$  (0,25%mass) supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$  (0,375%mass).<sup>72</sup>

Les travaux menés par Miao<sup>28</sup> conduisent à la synthèse d'un  $\alpha,\omega$ -amino-ester avec une chaîne carbonée de 12 atomes de carbone par métathèse du 10-undécènenitrile (issu de l'huile de ricin) suivie de la réduction du nitrile insaturé intermédiaire (Figure 22).

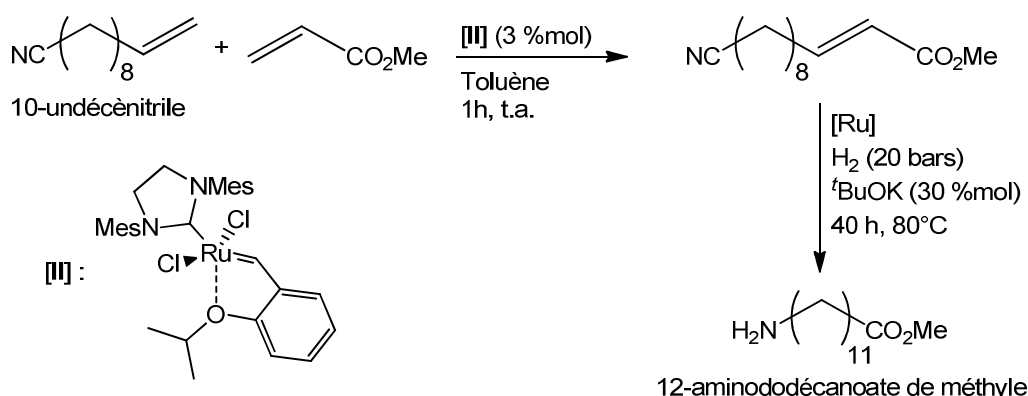


Figure 22 : Synthèse du 12-aminododécanoate de méthyle par métathèse croisée.<sup>28</sup>

La métathèse est réalisée via le catalyseur de deuxième génération Grubbs-Hoveyda [II] et offre un rendement en 12-aminododécanoate de méthyle de 96%.



### IV.3. DIMERISATION

La réaction de dimérisation des acides nécessite l'utilisation de catalyseurs et des conditions de réaction drastiques (températures élevées). Les catalyseurs les plus utilisés sont les sels de métaux alcalins (homogènes) ainsi que les silices-alumines<sup>73</sup> ou les argiles : montmorillonite et bentonite (hétérogènes). Le principal avantage des catalyseurs hétérogènes est leur recyclabilité.

La réaction de dimérisation est illustrée à partir de l'acide linoléique conjugué et de tout autre acide gras possédant une insaturation (Figure 23). La dimérisation par addition de Diels-Alder implique, au moins, un acide di-insaturé qui joue le rôle de diène. Cet acide conjugué est obtenu par isomérisation de l'acide linoléique classique.<sup>74</sup>

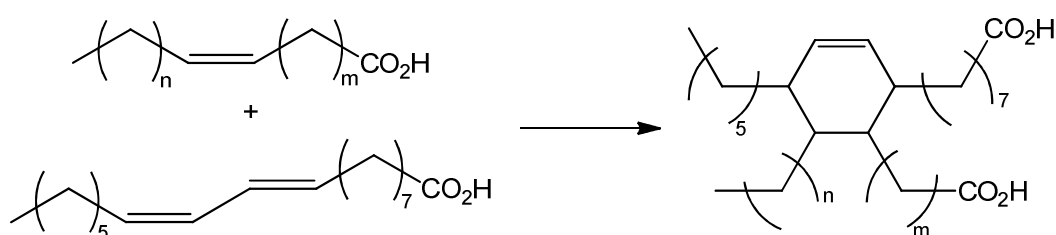


Figure 23 : Dimérisation de chaîne grasse par addition de type Diels-Alder.

La dimérisation<sup>26</sup> des chaînes grasses peut également être réalisée par addition radicalaire (Figure 24).

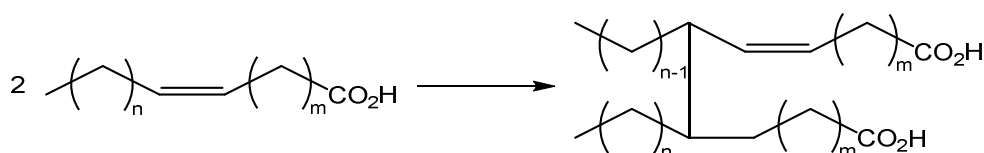


Figure 24 : Dimérisation de chaîne grasse par voie radicalaire.

Les dimères obtenus sont, par exemple, utilisés dans la synthèse des polyesters ou de polyamides. De plus, une étape de réduction des extrémités carbonylées permet la synthèse de polyols qui peuvent être utilisés dans la synthèse de polyuréthane.<sup>75</sup>

### IV.4. EPOXYDATION

La formation d'époxyde (également nommé oxacycloalcane, abrégé en oxirane) sur une chaîne grasse permet la fonctionnalisation de celle-ci par ouverture de l'époxyde. C'est pourquoi de nombreux travaux ont été menés sur la réaction d'époxydation d'insaturation.<sup>22,76,77</sup> L'agent oxydant peut être du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) couplé à un catalyseur,<sup>78</sup> un peracide<sup>77,79</sup> ou une enzyme<sup>80,81</sup> mais aussi un hydroperoxyde (TBHP) associé à un catalyseur Ti-SiO<sub>2</sub><sup>82</sup> ou encore de l'oxygène moléculaire associé soit à un catalyseur<sup>83</sup> soit à un agent sacrificiel.<sup>84</sup>

La méthode la plus courante, dans l'industrie, est l'époxydation par un peracide (Figure 25).<sup>85-88</sup>

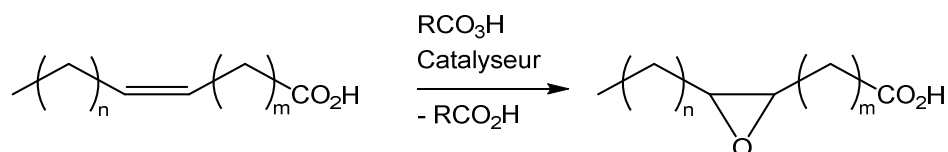


Figure 25 : Epoxydation de chaîne grasse par un peracide.<sup>89,90</sup>

Récemment les travaux de Poli<sup>91-93</sup> ont permis l'époxydation d'huiles végétales par un procédé plus respectueux de l'environnement. En effet, le procédé catalytique développé, sans solvant, à partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme agent oxydant conduit à des conversions élevées et des rendements supérieurs à 50%. De plus, la recyclabilité du catalyseur ainsi que la formation de co-produits non toxiques (O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) font de ce procédé une alternative écologique pour l'époxydation des chaînes grasses.

Pour éviter les réactions secondaires, l'époxydation est réalisée en solution avec de l'acide acétique. Toutefois, il est nécessaire de contrôler les conditions de réactions car il est possible que l'acide réagisse sur le cycle oxirane sous l'action de la température (T > 60°C) ou d'une variation de pH (pH trop acide) pour ainsi former des groupements hydroxyle ou acétoxy sur les chaînes grasses. L'utilisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> couplé à l'acide acétique (Figure 26) offre une conversion totale des insaturations en époxyde<sup>94</sup> et ne nécessite pas des conditions opératoires sévères (pas de formation de sous-produits).<sup>89,95,96</sup> Cependant, l'utilisation d'un catalyseur de transfert de phase permet d'améliorer le rendement de la réaction.<sup>97</sup>

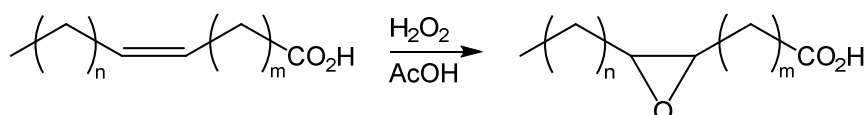


Figure 26 : Epoxydation de chaîne grasse par le peroxyde d'hydrogène.

Il est également possible d'époxyder les chaînes grasses par voie enzymatique<sup>98</sup> et sous irradiations micro-ondes.<sup>99</sup>

De nombreuses méthodes d'ouvertures d'époxydes sont possibles, ici les plus communes ont été décrites.

#### IV.4.1. HYDROGENATION DES EPOXYDES

L'hydrogénation catalytique<sup>100</sup> des époxydes peut être réalisée en présence de nickel de Raney et conduit à la formation d'alcools secondaires (Figure 27).

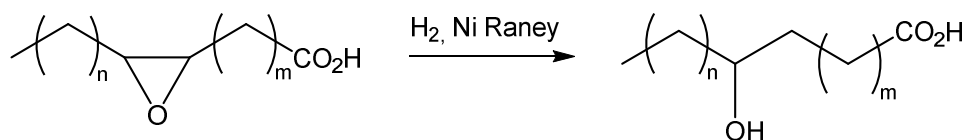


Figure 27 : Hydrogénation de chaîne grasse époxydée.

Cette méthode d'ouverture d'époxyde n'est pas sélective et réduit également les liaisons oléfiniques. Toutefois, cela permet la saturation de la chaîne grasse améliorant ainsi sa stabilité.

#### IV.4.2. ACRYLATION DES EPOXYDES

Le cycle époxyde de la chaîne grasse peut également réagir avec l'acide acrylique<sup>101,102</sup> (Figure 28). Ainsi, les produits formés, par cette ouverture d'époxyde, sont des monomères potentiels pour une étape de polymérisation radicalaire.

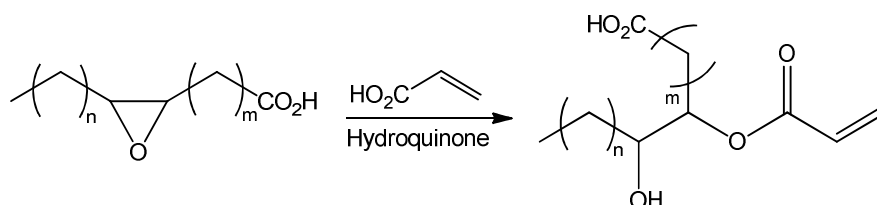


Figure 28 : Acrylation de chaîne grasse époxydée.

#### IV.4.3. OUVERTURE DU CYCLE OXIRANE

Dans la littérature, de nombreuses réactions permettent l'ouverture du cycle oxirane et conduisent à la fonctionnalisation des chaînes grasses. Il est possible d'introduire une fonction amine,<sup>103,104</sup> une fonction méthoxy<sup>105</sup> ou encore un atome de bore.<sup>106</sup>

Dans des conditions acides<sup>107</sup> ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>108</sup> concentré ou APTS<sup>109</sup>) ou à l'aide d'un catalyseur organométallique,<sup>110</sup> l'ouverture de l'époxyde conduit à la synthèse de diols vicinaux en milieu aqueux. Des alcools tels que le méthanol ou l'éthylhexanol<sup>111</sup> conduisent à la formation d'éther-alcool. L'utilisation de thiol<sup>112</sup> ou d'amine<sup>103</sup> comme nucléophile, en milieu acide, conduit à la formation de thio-alcool et d'amino-alcool (Figure 29).

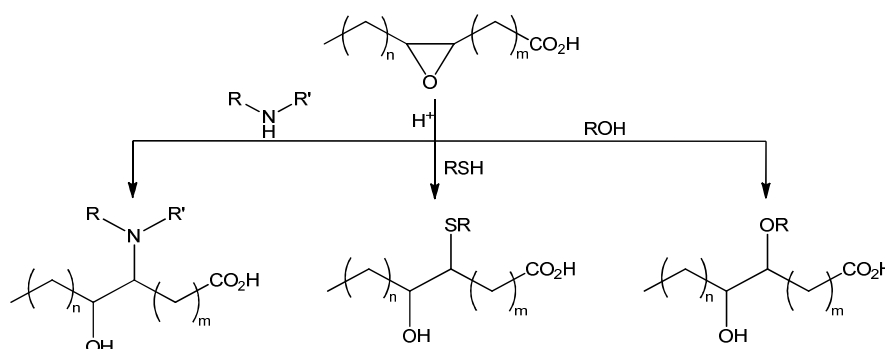


Figure 29 : Ouverture d'un époxyde en milieu acide par différents nucléophiles.

L'ouverture de l'époxyde par un alcoolate conduit à la formation d'une chaîne grasse anionique, qui peut, à son tour, réagir sur un motif oxirane (Figure 30).<sup>113</sup> Ainsi, il est possible de produire un réseau tridimensionnel.

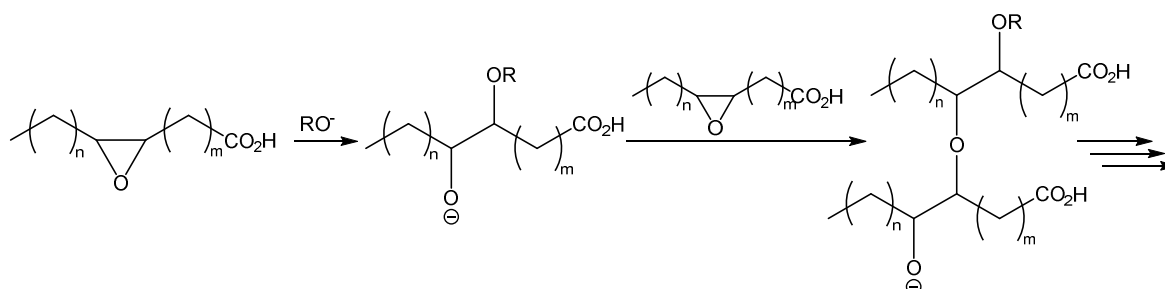


Figure 30 : Polymérisation anionique de chaîne grasse époxydée par ouverture de cycle.

#### IV.4.4. SYNTHÈSE D'AZIRIDINES OU D'ÉPISULFURES À PARTIR D'ÉPOXYDES

Les modifications d'époxyde de chaîne grasse, présentées ci-dessus, entraînent toutes l'ouverture du cycle oxirane. Il est également possible de substituer l'atome d'oxygène du cycle oxirane, soit par un atome d'azote (aziridine, Figure 31), soit par un atome de soufre<sup>77</sup> (épisulfure, Figure 32).

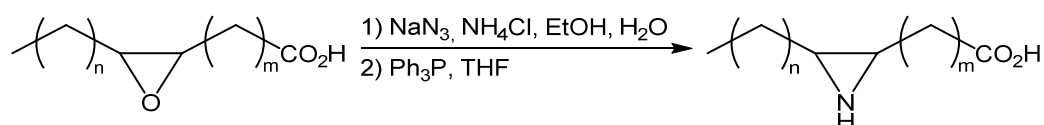


Figure 31 : Synthèse d'aziridine à partir de chaîne grasse époxydée.

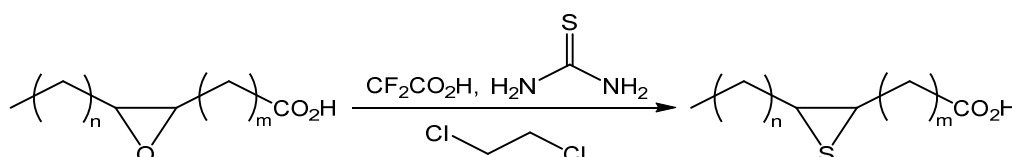


Figure 32 : Synthèse d'épisulfure à partir de chaîne grasse époxydée.

L'insertion d'un hétéroatome (N ou S) sur la chaîne grasse permet d'envisager de nouvelles voies de synthèse, notamment dans le domaine des polymères, par ouverture du cycle.

#### IV.5. OXYDATION SOUS O<sub>2</sub>

La réactivité des insaturations, sous oxydation à l'air, conduit à plusieurs types de composés : énones<sup>114</sup> ou hydroxyles.<sup>115</sup> Dans la littérature, la coupure oxydante de la chaîne grasse par O<sub>2</sub> a été étudiée en présence de nombreux catalyseurs à base de cobalt<sup>116,117</sup> ou d'osmium<sup>118</sup>, par exemple. Cette méthode nécessite des conditions de températures supérieures à 100°C et de pressions supérieures à 4 bar pour activer l'oxygène.

La présence d'un radical ou d'un initiateur de radical ( $X^\cdot$ ) conduit à l'élimination d'un hydrogène en  $\alpha$  de la double liaison. Le radical carboné réagit ensuite avec l'oxygène puis une seconde chaîne grasse pour former un hydroperoxyde (Figure 33).

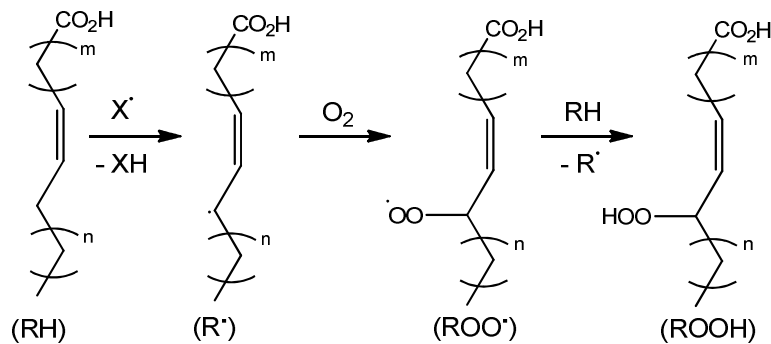


Figure 33 : Formation d'hydroperoxyde de chaîne grasse.<sup>119</sup>

Cet hydroperoxyde peut être décomposé par la présence d'espèce métallique pour former les radicaux  $RO^\cdot$  et  $ROO^\cdot$  par réaction d'oxydo-réduction (Figure 34).

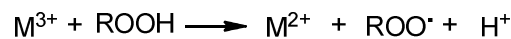


Figure 34 : Décomposition d'hydroperoxyde de chaîne grasse.

Ce sont ces radicaux (chaînes grasses radicalaires) qui par réaction entre eux ou avec les chaînes grasses insaturées conduisent à la formation de co-produits à hauts poids moléculaires, d'autant plus dans le cas de chaînes grasses polyinsaturées (Figure 35).

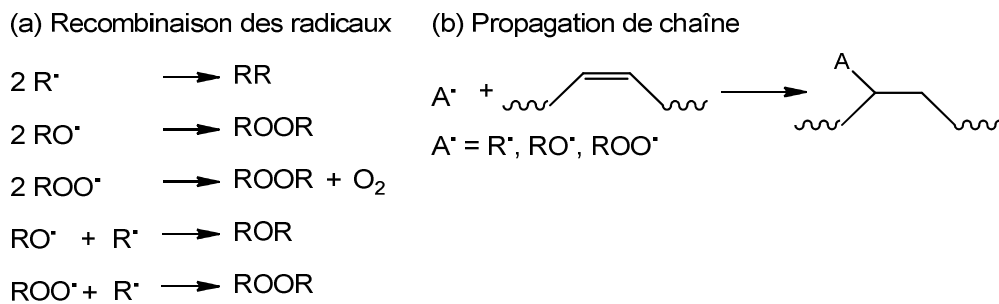


Figure 35 : Réactivité des radicaux de chaîne grasse.

Enfin, une réaction de  $\beta$ -scission des radicaux intermédiaires peut conduire à la formation de cétones, d'aldéhydes, d'époxydes ou d'acides carboxyliques (Figure 36).

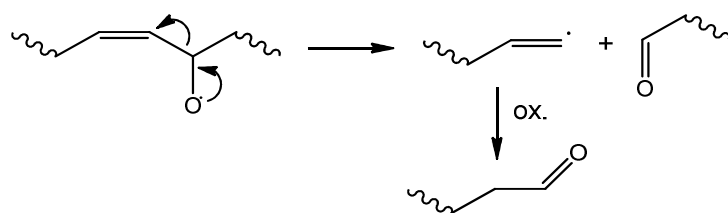


Figure 36 :  $\beta$ -scission de chaîne grasse oxydées.

## IV.6. OZONOLYSE

L'utilisation d'ozone pour la coupure oxydante d'insaturations (Figure 37) est largement décrite dans la littérature et sera approfondie dans le chapitre IV, paragraphe II.

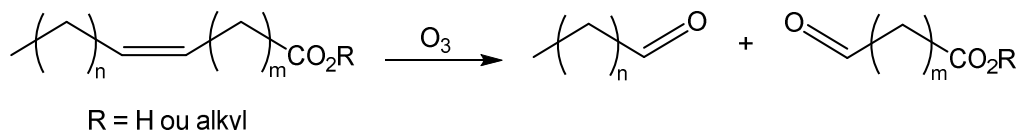


Figure 37 : Ozonolyse de chaîne grasse.

## V. CONCLUSIONS

L'utilisation d'huiles végétales comme matières premières dans l'industrie chimique est un enjeu actuel tant d'un point de vue environnemental qu'économique. En effet, il est nécessaire d'anticiper la diminution (disparition) des ressources fossiles qui sont la base de l'industrie chimique actuelle. De plus, l'impact environnemental de cette surconsommation des ressources fossiles pourrait être réduit par l'utilisation de biomasse en remplacement d'une partie ou de la totalité des matières premières fossiles actuelles. De plus, cette biomasse est destinée à une utilisation à des fins non alimentaires.

Les travaux présentés dans ce document s'inscrivent dans ce contexte de valorisation d'huiles végétales et repose sur la mise au point d'un procédé, le plus écologique et économique possible, pour la synthèse d'une molécule plateforme (le 9-oxononanoate de méthyle) par clivage oxydant des insaturations présentes dans l'huile de colza. Ensuite, la fonctionnalisation de cette molécule plateforme biosourcée permet la synthèse de monomères bio-sourcés (alcool-ester, amino-ester). Ces deux molécules d'origines végétales représentent un grand intérêt dans la chimie des polymères notamment pour la synthèse de polyamides et polyesters issus à 100% de matières premières renouvelables.

Les risques liés à la manipulation de réactifs dangereux et toxiques ( $\text{O}_3$  et  $\text{NH}_3$ ), l'utilisation de matières premières renouvelables et la simplification des conditions opératoires sont autant de facteurs qui doivent être contrôlés dans la perspective de développer un procédé industriellement viable.



## CHAPITRE II : OBJECTIFS DE L'ETUDE STRATEGIE





Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme Chimie Durable - Industries - Innovations (CD2I) de l'Agence National de la Recherche (ANR). Ce projet (ANR-GUI-AAP-03), nommé FatCleavAld, est une collaboration entre l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), l'Institut de Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) ainsi que la société ARKEMA. ces travaux sont dédiées à la transformation chimique de molécules insaturées issues d'huiles végétales, afin de développer des monomères bio-sourcés pour l'industrie des polymères.

La production mondiale de polymères, pour l'année 2011, représente 366 millions de tonnes dont 8,2% sont d'origine bio-sourcée (Figure 38).

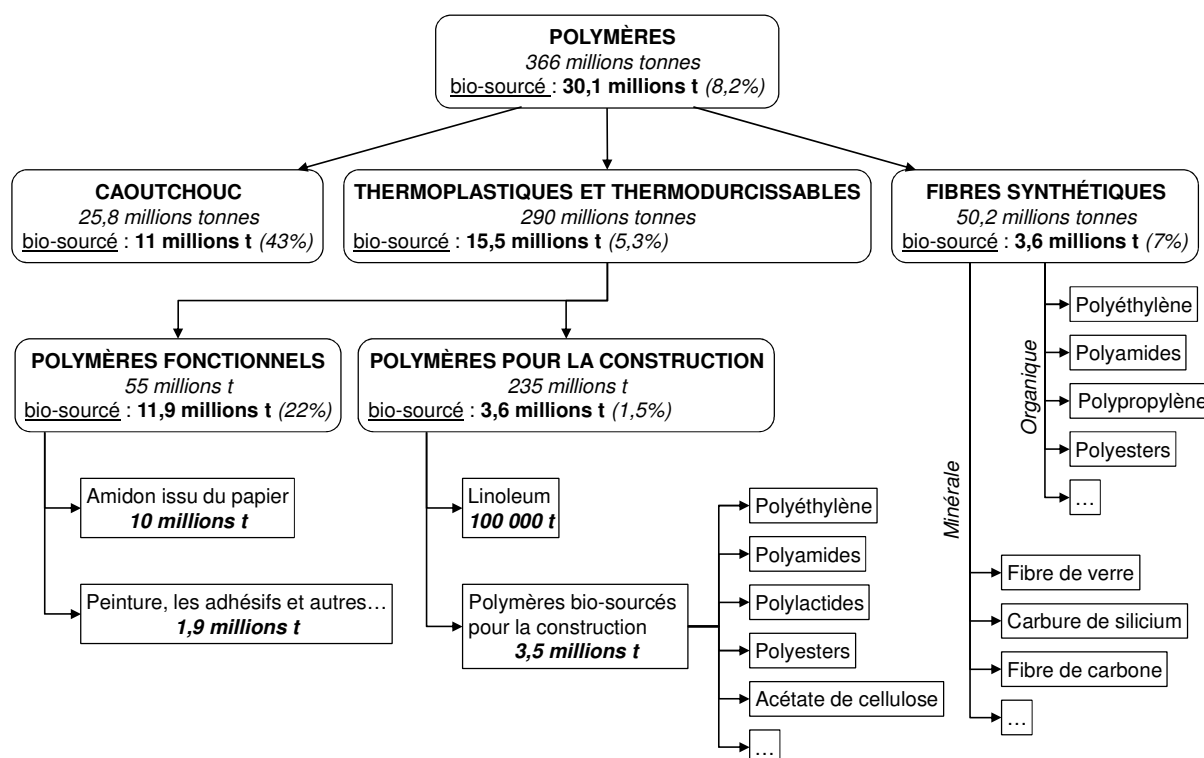


Figure 38 : Production mondiale de polymères pour l'année 2011 et proportions de polymères bio-sourcés.<sup>120,121</sup>

Trois grandes familles de polymères sont à distinguer :

- ❖ les fibres synthétiques représentent le tonnage le moins important (13,7% de la production mondiale de polymères en 2011) et la part de fibres bio-sourcés n'est que de 7%, soit 1% de la production mondiale.

- ❖ le caoutchouc constitue 7% de la production mondiale de polymères et possède une forte teneur (43%) en polymères bio-sourcés, soit 3% de la production mondiale.

- ❖ les thermoplastiques et thermodurcissables englobent la majeure partie de l'industrie des polymères avec plus de 79% de la production mondiale en 2011. Toutefois, la proportion de polymères bio-sourcés dans cette famille n'est que de 5,3%, soit à peine plus de 4% de la production totale de polymères.

Ce projet concerne la production de monomères pour la fabrication de polyamides et de polyesters bio-sourcés pour le remplacement de polymères d'origine fossile existants mais aussi pour la production de nouveaux polymères. En effet, les propriétés physiques des polymères varient en fonction du nombre d'atomes de carbone du squelette et la diversité de structure des chaînes grasses présentes dans la nature (insaturations, fonctionnalisations) permet d'envisager la synthèse de monomères avec des longueurs de chaînes carbonées et des fonctions différentes. Les acides (ou esters) gras peuvent offrir par coupure de leurs chaînes carbonées insaturées des monomères ayant des longueurs de chaînes de 9 à 13 atomes de carbone.

Par exemple, Arkema produit le polyamide 11, comme polymère 100% bio-sourcé, à partir de l'huile de ricin. Cependant, le prix de cette huile fluctue considérablement en fonction des conditions météorologiques dans les pays producteurs. La diversification des matières premières biosourcées permettrait ainsi de limiter ces facteurs qui sont un frein à l'essor de la chimie verte.

Très récemment, le groupe allemand Evonik a commencé à exploiter une unité pilote de production d'acide  $\omega$ -aminolaurique (amino-acide en C12) à Slovenska Lupca, en Slovaquie, à partir de matières premières bio-sourcées comme l'huile de palme. Cet amino-acide linéaire est pressenti pour offrir une alternative au lauryl lactame, un amino-acide cyclique en C12 d'origine fossile actuellement utilisé pour produire du polyamide 12 par ouverture de cycle.

Une étude de Nova Institut<sup>120</sup> rapporte l'évolution des capacités de production des polymères bio-sourcés jusqu'en 2020. Par rapport à la capacité actuelle, la production de polymères incorporant des ressources renouvelables serait multipliée par trois en une décennie passant de 3,6 millions de tonnes à presque 12 millions de tonnes par an en 2020 (Figure 39).

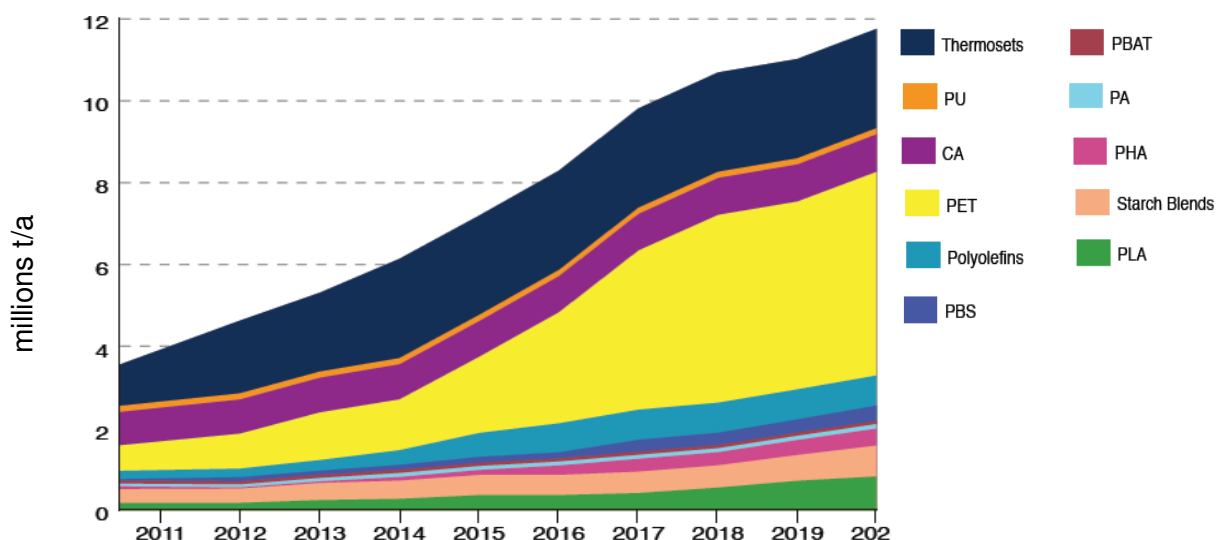


Figure 39 : Evolution des capacités de production mondiale de polymères entre 2011 et 2020.<sup>120</sup>

Ces polymères ne sont pas toujours constitués à 100% de monomères bio-sourcés mais contiennent une proportion plus ou moins importante de monomères issus de matières renouvelables en fonction du type de polymères (Tableau 6).

Tableau 6 : Quantité moyenne de biomasse introduite dans la production de différents polymères.

Polymères		Quantité moyenne de biomasse
Cellulose Acetate	CA	50%
Polyamide	PA	jusqu'à 60%
Polybutylene Adipate Terephthalate	PBAT	jusqu'à 50%
Polybutylene Succinate	PBS	jusqu'à 80%
Polyethylene	PE	100%
Polyethylene Terephthalate	PET	30% to 35%
Polyhydroxy Alkanoates	PHAs	100%
Polylactic Acid	PLA	100%
Polypropylene	PP	100%
Polyvinyl Chloride	PVC	43%
Polyurethane	PUR	30%
Amidon dans les plastiques	-	40%

Le projet FatClevAld consiste à produire des monomères  $\alpha,\omega$  fonctionnalisés de type amino-acide/ester ou hydroxy-acide/ester, à partir de ressources renouvelables, pour produire des polyesters ou polyamides bio-sourcés. Les travaux menés au cours de ce doctorat ont porté sur la coupure oxydante de chaîne grasse insaturée, issue de l'huile de colza. Ce clivage conduit à la formation d'une molécule plateforme possédant une fonction aldéhyde (Figure 40, A).

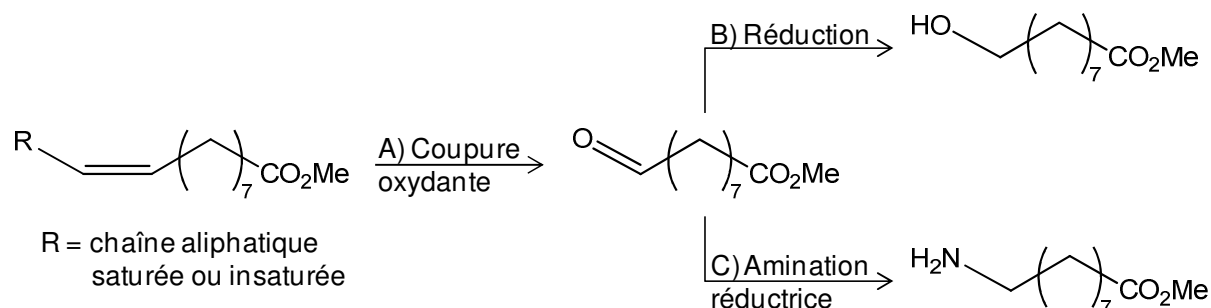


Figure 40 : Objectifs du projet FatClevAld : Synthèse de monomères bio-sourcés.

Deux réactions de fonctionnalisation de cet aldéhyde sont envisagées pour produire des monomères d'origines végétales : la réduction sélective pour former un  $\alpha,\omega$ -alcool-ester

(Figure 40, B), l'amination réductrice pour former un  $\alpha,\omega$ -amino-ester (Figure 40, C). Après purification, ces molécules pourront être exploitées comme monomères pour la synthèse de polyamides ou de polyesters. L'étape de polymérisation ne fait pas partie de ce projet.

Dans cette collaboration, les travaux menés au sein de l'IC2MP portent sur la coupure oxydante des esters gras par clivage catalytique avec un système  $\text{RuCl}_3/\text{N}_2\text{O}$  ou par ozonolyse réductrice (Figure 41).

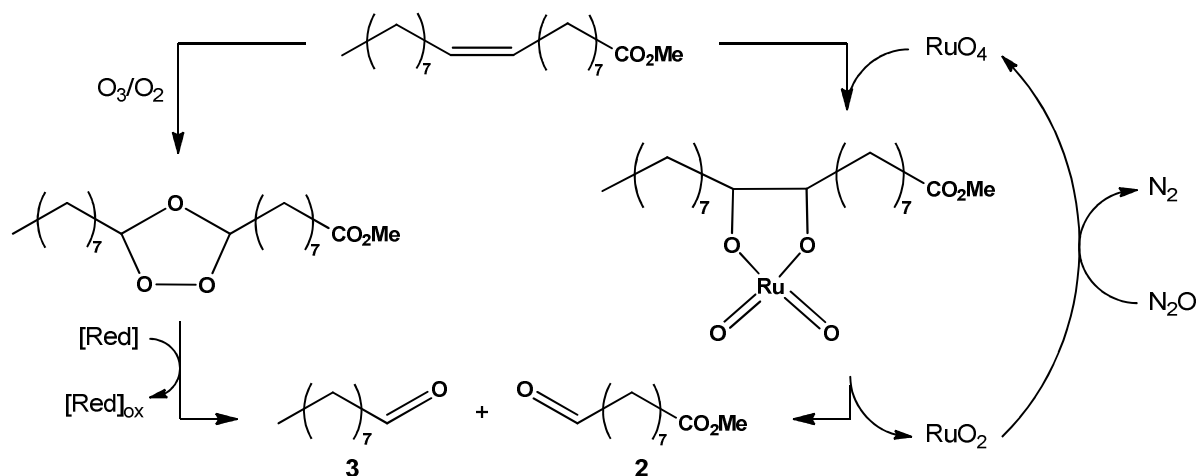


Figure 41 : Coupure oxydante d'esters gras insaturés.

Le système  $[\text{Ru}]/\text{N}_2\text{O}$  n'a jamais été décrit dans la littérature et offre une voie de synthèse innovante par l'usage de  $\text{N}_2\text{O}$  comme oxydant pour le recyclage de l'espèce active  $\text{RuO}_4$ . L'ozonolyse réductrice de chaîne grasse est largement décrite et assure la production du 9-oxononanoate de méthyle.

L'optimisation du procédé de fabrication de ces molécules a été menée dans le but de développer une synthèse plus respectueuse de l'environnement (température de réaction, utilisation de solvant, toxicité des matières premières, valorisation des co-produits, économie d'atomes), tout en conservant les rendements et sélectivités décrits dans la littérature. Une étape de transformation de la fonction aldéhyde soit par amination réductrice, soit par hydrogénation sélective permettra la synthèse, respectivement, d'amino-ester et d'alcool-ester. Les travaux menés à l'IC2MP, pour cette étape de fonctionnalisation, se sont concentrés sur l'utilisation de catalyseurs hétérogènes.

## CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE



## I. REACTIFS

Le Tableau 7 regroupe les réactifs et solvants utilisés lors de cette thèse ainsi que leur masse molaire, leur pureté et leur origine.

Tableau 7 : Liste des réactifs mis en œuvre dans la partie expérimentale.

Réactifs	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Pureté (%)	Fournisseur
Acétate d'éthyle	88,11	> 99,9	Carlo Erba
Acide 11-aminoundécanoïque	201,31	97	Sigma Aldrich
Acide azélaïque	188,22	98	Acros Organics
Acide érucique	338,57	90	Sigma Aldrich
Acide nonanoïque	158,24	97	Acros Organics
Acide phosphomolybdique hydraté	1825,25	-	Sigma Aldrich
Acide sulfurique	98,08	> 95	Fisher Scientific
Ammoniaque aqueux (NH <sub>4</sub> OH)	35,05	28-30	Sigma Aldrich
Ammoniac gaz (NH <sub>3</sub> )	17,00	-	Air Liquide
Azélate de mono-méthyle	202,25	90	Fluka
Bicyclo [2.2.1] hept-2-ène	94,15	99	Sigma Aldrich
Chloroforme-d+0,03% TMS	120,38	99,8	Carlo Erba
Chlorure de sodium	58,44	> 99,5	Sigma Aldrich
Chlorure de ruthénium (III) hydraté	207,43	38-42	Sigma Aldrich
cis-cis-1,9-cyclohexadecadiène	220,40	> 97	Sigma Aldrich
cis-cyclooctène	110,20	95	Alfa Aesar
Cyclohexène	82,14	> 99,7	Sigma Aldrich
Dichlorométhane	84,93	> 99,8	Carlo Erba
Diméthylsulfure	62,13	> 99	Sigma Aldrich
Dioxyde de ruthénium	133,07	99,9	Sigma Aldrich
Dodécane	170,33	90	Sigma Aldrich
1-dodécène	168,32	> 99	Sigma Aldrich
Ether de pétrole	-	> 99,9	Carlo Erba
Ether diéthylique	74,12	> 99,9	Carlo Erba
Heptane	100,20	> 99,9	Carlo Erba
1-hexène	84,16	> 99	Sigma Aldrich
Hydrogène	2,00	-	Air Liquide
Hydrogénophosphate de potassium	136,09	> 99,5	Merck



<i>Réactifs</i>	<i>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>Fournisseur</i>
Iodure de potassium	166,00	> 99,5	Sigma Aldrich
(R)-(+)-limonène	136,23	97	Sigma Aldrich
(S)-(-)-limonène	136,23	96	Sigma Aldrich
Linoléate de méthyle	294,47	99	Sigma Aldrich
Linoléate de méthyle	292,46	70-80	Sigma Aldrich
Méthanoate de sodium	54,02	30	Valagro
Méthanol	32,04	> 99	Carlo Erba
4-méthyle morpholine N-oxide monohydrate	135,16	> 95	Sigma Aldrich
Nickel de Raney 2800	-	-	Sigma Aldrich
Nonanal	142,24	95	Sigma Aldrich
<i>trans</i> -2-octène	112,21	97	Alfa Aesar
1-octène	112,21	98	Sigma Aldrich
Oléate de méthyle	296,49	99	Sigma Aldrich
Oxygène	32,00		Air Liquide
Périodate de sodium	213,89	> 99	Sigma Aldrich
Phosphate monopotassique	136,09	> 99	Sigma Aldrich
$\alpha$ -pinène	136,23	98	Sigma Aldrich
Protoxyde d'azote	44,01	> 99,9	Air Liquide
Pd(5)/C	-	-	Sigma Aldrich
Pt(5)/C	-	-	Sigma Aldrich
Réactif de Wijs (ICI)	162,36	-	Alfa Aesar
Stéarate de méthyle	298,50	99	Sigma Aldrich
<i>cis</i> -stilbène	180,25	96	Sigma Aldrich
<i>trans</i> -stilbène	180,25	96	Sigma Aldrich
Thiosulfate de sodium, 5H <sub>2</sub> O	248,17	> 99	Prolabo
Triphénylphosphine	262,29	> 95	Sigma Aldrich
10-undécénoate de méthyle	198,30	96	Sigma Aldrich

## II. PROCEDURE GENERALE DE COUPURE OXYDANTE

### II.1. OXYDATION CATALYTIQUE PAR $\text{RuO}_4$

#### *II.1.1. $\text{NaIO}_4$ COMME OXYDANT*

Dans un tricol, l'oléate de méthyle (0,3 g – 1 mmol), est solubilisé dans 7 mL d'un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  (1/6), à température ambiante, sous agitation magnétique.  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (27 mg, 0,035 mmol) est introduit, sous agitation. Ensuite le periodate de sodium (428 mg, 2 mmol) est ajouté. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation magnétique pendant 6h, à température ambiante, jusqu'à conversion totale de l'oléate de méthyle. Le brut réactionnel est filtré pour éliminer le catalyseur. L'excès de  $\text{NaIO}_4$  est neutralisé par 5 mL d'une solution saturée de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Les produits de réaction sont extraits par trois fois 20 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec 20 mL d'eau et 20 mL d'une solution saturée de  $\text{NaCl}$  puis séchée sur sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ). Le solvant est ensuite éliminé.

#### *II.1.2. $\text{N}_2\text{O}$ COMME OXYDANT*

##### *II.1.2.1. Bullage de $\text{N}_2\text{O}$*

Dans un tricol, l'oléate de méthyle (3,0 g – 10 mmol) est solubilisé dans 70 mL d'un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  (1/6), à température ambiante, sous agitation magnétique.  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (270 mg, 0,35 mmol) est introduit.  $\text{N}_2\text{O}$  (20 mL.min<sup>-1</sup>) bulle dans la solution par l'intermédiaire d'un fritté, pour obtenir une meilleure dispersion du gaz dans le milieu réactionnel, toujours sous agitation magnétique.

##### *II.1.2.2. Pression de $\text{N}_2\text{O}$*

L'oléate de méthyle (3,0 g – 10 mmol) est introduit dans un autoclave, avec 70 mL d'un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  (1/6).  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (270 mg, 0,35 mmol) est ajouté au milieu réactionnel, sous agitation magnétique, à température ambiante. L'autoclave est purgé deux fois avec une faible pression d'azote (2-3 bar) puis le protoxyde d'azote pur (10 bar) ou un mélange  $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$  (20%, 100 bar) est introduit, à température ambiante.

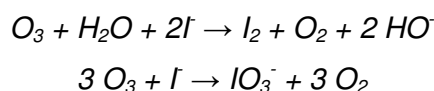
## II.2. OZONOLYSE

### II.2.1. PRODUCTION D'OZONE ET DOSAGE

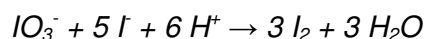
L'ozone est produit en temps réel par un générateur Pacific Ozone O1, à partir d'oxygène pur (Air Liquide). Le schéma du montage de production d'ozone est donné dans l'Annexe 1. La quantité d'ozone délivrée est fixée par le débit d'O<sub>2</sub> introduit dans le générateur. L'ozone gazeux, produit par le générateur, a été mesuré par iodométrie, selon la méthode préconisée par le comité de standardisation de l'International Ozone Association (IOA, 1987).

Cette méthode consiste :

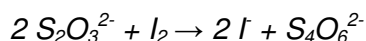
- ❖ A faire barboter pendant un temps  $t$  donné, le mélange O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> dans une solution d'iodure de potassium (20 g.L<sup>-1</sup>) tamponnée à pH neutre par des phosphates (7,3 g.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et 3,5g.L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). L'ozone, ainsi transféré en phase aqueuse, oxyde les ions iodure en ions iodate et en iode :



- ❖ A réduire les ions iodate en iode par ajout de 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4,5 M) :



- ❖ A doser le diode formé par une solution de thiosulfate de sodium (0,1 N) en présence d'amidon :



Ainsi, le débit massique d'ozone gaz (Q) est calculé à partir de la relation suivante :

$$Q(O_3)(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{24 [S_2O_3^{2-}] V_{S_2O_3^{2-}}}{t}$$

avec  $t$ , le temps de barbotage en minutes

$[S_2O_3^{2-}]$ , la concentration de la solution de thiosulfate de sodium (mol.L<sup>-1</sup>)

$V_{S_2O_3^{2-}}$ , le volume de thiosulfate versé (mL)

Ainsi, pour un débit fixé à  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , le bullage du mélange  $\text{O}_3/\text{O}_2$  dans une solution de KI pendant une durée de 1 à 5 min a permis de tracer une droite d'étalonnage (Figure 42). Le coefficient directeur de cette droite permet d'établir un débit molaire en  $\text{O}_3$  de  $0,136 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$  pour un débit volumique de  $\text{O}_2$  de  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

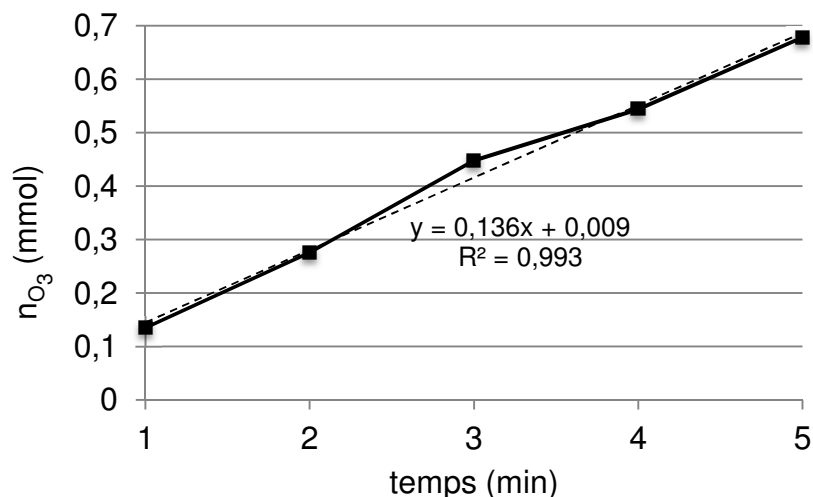


Figure 42 : Dosage de la quantité d'ozone produite par le générateur Pacific Ozone O1.

A partir de cette valeur de débit molaire, il est possible de calculer le pourcentage molaire d' $\text{O}_3$  dans le mélange  $\text{O}_3/\text{O}_2$ . En 1 minute,  $0,136 \text{ mmol}$  de  $\text{O}_3$  sont produits pour  $200 \text{ mL}$  de  $\text{O}_2$ . Ce volume d'oxygène représente  $8,18 \text{ mmol}$  de  $\text{O}_2$ , en approximant l'oxygène pur à un gaz parfait, à pression atmosphérique et à  $25^\circ\text{C}$ , cette quantité de  $\text{O}_3$  représente  $1,6 \%$  molaire du mélange  $\text{O}_3/\text{O}_2$ .

Il est possible d'ajuster la quantité d'ozone en faisant varier le débit. Il est à noter que l'utilisation d'air comprimé à la place de l'oxygène moléculaire n'a pas permis la formation d'ozone dans ces conditions.

## II.2.2. A PARTIR DE L'OLEATE DE METHYLE

### II.2.2.1. Ozonolyse à $-78^\circ\text{C}$ avec solvant

Dans un tricol, l'oléate de méthyle ( $300 \text{ mg} - 1 \text{ mmol}$ ), est solubilisé dans  $100 \text{ mL}$  de solvant, à température ambiante, sous agitation magnétique. Le ballon est plongé dans un bain acétate d'éthyle/azote liquide. Lorsque le milieu réactionnel est à une température voisine de  $-78^\circ\text{C}$ , le mélange  $\text{O}_3/\text{O}_2$  ( $1,6\%\text{mol}$ ,  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) bulle dans la solution par l'intermédiaire d'un fritté, pour obtenir une meilleure dispersion du gaz dans le milieu réactionnel, toujours sous agitation magnétique.

Lorsque l'ozone est en excès dans le milieu réactionnel, une coloration bleue du milieu est observé (couleur plus ou moins prononcée en fonction de la quantité d'ozone) due à la

solubilité de l'ozone à basse température dans le solvant. Cela permet ainsi la détermination de la consommation totale par les insaturations dans le milieu (excès d'ozone).

Dès lors, la production d'ozone est interrompue et un bullage d'azote est réalisé pour éliminer l'excès d'ozone.

#### *II.2.2.2. Ozonolyse à 0°C ou température ambiante, avec ou sans solvant*

Dans un tricol, l'oléate de méthyle (67 mg – 0,226 mmol), est solubilisé dans 2 mL de solvant, à température ambiante, sous agitation magnétique. Le mélange O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (1,6%mol, 200 mL.min<sup>-1</sup>) bulle dans la solution par l'intermédiaire d'un fritté, sous agitation magnétique. Pour atteindre une température voisine de 0°C, le ballon est plongé dans un bain de glace.

La détection d'un excès d'ozone est réalisée par oxydation d'une solution d'iodure de potassium (KI, incolore) en diiode (I<sub>2</sub>, brun) dans un bulleur à la sortie de réacteur. Lorsque toutes les insaturations présentes dans le milieu ont réagi (coloration de la solution de KI après 2 min), la production d'ozone est interrompue et un bullage d'azote est réalisé pour éliminer l'excès d'ozone dans le milieu.

L'ozonolyse sans solvant a été réalisée par bullage du mélange O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (1,6%mol, 200 mL.min<sup>-1</sup>) directement dans l'oléate de méthyle pur (25 g – 134 mmol). Lorsque toutes les insaturations présentes dans le milieu ont réagi (coloration de la solution de KI après 16,5 h), la production d'ozone est interrompue et un bullage d'azote est réalisé pour éliminer l'excès d'ozone dans le milieu.

### *II.2.3. A PARTIR D'ESTERS METHYLIQUES D'HUILE DE COLZA*

#### *II.2.3.1. Synthèse de l'ester méthylique d'huile de colza*

La production d'esters méthyliques d'huile de colza a été réalisée à partir d'huile de colza classique selon un mode opératoire mis au point par la plateforme de recherche et développement Valagro, de Poitiers. Dans un tricol muni d'un réfrigérant, 357,6 g d'huile de colza classique sont ajoutés dans 90 mL de méthanol (MeOH), sous agitation magnétique, à 60°C. Le méthanoate de sodium (MeONa à 30% dans MeOH, 6,2 g, 34 mmol) a été additionné progressivement (70%, 15%, 15%) pendant 5 minutes. Le milieu réactionnel est chauffé à 60°C pendant 2h. Le brut réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante puis décanté pour éliminer une partie de la glycérine (et du glycérol) contenu dans le milieu. A l'issue de cette première décantation, le méthanol est distillé sous vide, à 40°C. Une deuxième décantation permet d'éliminer les traces de glycérine (et du glycérol) présentes dans le milieu. Pour finir, le mélange d'esters méthyliques obtenu est lavé avec 3 x 100 mL d'eau pour éliminer les traces de MeONa. Un séchage sous vide (8 mbar) à 40°C pendant 45 minutes permet d'éliminer les traces d'eau. Le mélange d'esters méthyliques saturés et

insaturés obtenu (dont le spectre RMN  $^1\text{H}$  est donné en Annexe 7) est directement mis en jeu dans les réactions de coupures oxydantes sans autres étapes de purifications.

### *II.2.3.2. Ozonolyse de l'ester méthylique de colza*

L'ozonolyse du mélange d'esters méthyliques (91 g – 380 mmol d'insaturations) a été réalisée dans les mêmes conditions que l'ozonolyse de l'oléate de méthyle sans solvant à température ambiante (paragraphe II.2.2.2). Le débit de gaz a été fixé à  $730 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour réduire le temps d'ozonolyse à 13 h. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du brut réactionnel est donné en annexe 8.

## II.3. REDUCTION SELECTIVE DES OZONIDES

### *II.3.1. REDUCTEUR HOMOGENE*

Après élimination de l'ozone en excès par courant d'azote, le DMS (4 eq.) ou  $\text{PPh}_3$  (1,1 eq.) est ajouté directement dans le milieu réactionnel. Dans le cas de l'ozonolyse à basse température ( $-78^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$ ) avec solvant, la température du milieu réactionnel est ramenée progressivement à température ambiante, sous agitation magnétique, après ajout du réducteur. Lors de la réduction sans solvant (température ambiante), l'ajout du réducteur doit se faire progressivement (5-10 minutes) au risque de provoquer une hausse brutale de température du milieu réactionnel et un dégagement gazeux important. La conversion des ozonides est suivie par analyse  $^1\text{H}$  RMN. Après réduction avec le DMS, le solvant, le DMS en excès et le co-produit (DMSO) sont éliminés sous vide. Dans le cas de  $\text{PPh}_3$ , le solvant est éliminé sous vide puis  $\text{PPh}_3$  en excès et le co-produit ( $\text{PPh}_3\text{O}$ ) sont précipités dans un minimum d'éther de pétrole à froid. L'opération est répétée deux fois, ainsi une grande partie de  $\text{PPh}_3$  et  $\text{PPh}_3\text{O}$  est éliminée, le reste le sera lors de l'étape de purification décrite dans le paragraphe II.4 de ce chapitre.

### *II.3.2. REDUCTEUR HETEROGENE*

#### *II.3.2.1. Réduction sous atmosphère de $\text{H}_2$ (bullage)*

Le mélange d'ozonides (8,0 g – 28 mmol), issu des esters méthyliques de l'huile de colza, est introduit dans un tricol puis le catalyseur (0,8 g, 10% massique) est ajouté dans le milieu réactionnel, sous agitation magnétique, à température ambiante. Comme dans le paragraphe précédent, l'ajout du catalyseur doit se faire de manière progressive. En effet, compte tenu du caractère oxydant des ozonides et les propriétés pyrophoriques des catalyseurs sur charbon actif (Pd ou Pt), de forts dégagements gazeux ainsi que des

combustions spontanées dans le milieu réactionnel ont été observés lors de l'ajout direct du catalyseur.

Le bullage d'hydrogène (50, 100 ou 200 mL.min<sup>-1</sup>) a été réalisé par l'intermédiaire d'un fritté (meilleure dispersion du gaz dans le milieu). La conversion des ozonides est suivie par analyse <sup>1</sup>H RMN. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est filtré sur filtre Whatman<sup>®</sup> pour retirer le catalyseur. Le brut réactionnel est ensuite purifié comme décrit dans le paragraphe II.4 et analysé suivant les méthodes décrites dans paragraphe V.

### II.3.2.2. Réduction sous pression de H<sub>2</sub>

Le mélange d'ozonides (10,0 g – 34,8 mmol), issu des esters méthyliques de l'huile de colza, est introduit dans un autoclave. Le catalyseur (1,0 g, 10% massique) est ajouté progressivement dans le milieu réactionnel, sous agitation magnétique, à température ambiante. L'autoclave est purgé deux fois avec une faible pression d'azote (2-3 bar) puis l'hydrogène (≈ 16 bar) est introduit, à température ambiante. La conversion des ozonides est suivie par analyse <sup>1</sup>H RMN. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est filtré sur filtre Whatman<sup>®</sup> pour retirer le catalyseur. Le brut réactionnel est ensuite purifié comme décrit dans le paragraphe II.4

## II.4. PURIFICATION DU 9-OXONANOATE DE METHYLE

Deux méthodes de purification ont été utilisées : la distillation sous vide<sup>122</sup> et la chromatographie sur colonne de silice.

La purification sur colonne de silice est réalisée sur un Puriflash EVO 430 (Figure 43).



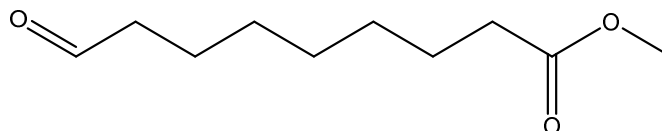
Figure 43 : Système de purification Puriflash EVO 430 (Interchim).

Ce système est équipé d'une pompe (Figure 43, A) pouvant gérer jusqu'à quatre solvants différents (gradient ou isocratique), une cartouche de silice sur laquelle est déposé le brut

réactionnel à purifier, un détecteur UV (Figure 43, B) qui analyse une différence d'absorption entre l'éluant (référence) et un produit élué. Pour finir un collecteur (Figure 43, C) permet de récupérer chaque fraction d'intérêt dans des racks de tube. Dans le cas de la purification du 9-oxononanoate de méthyle, les produits de réaction n'absorbent que faiblement en UV, il est donc très difficile de les suivre avec le détecteur UV de l'appareil. Ainsi, le suivi de purification est réalisé par CCM (même éluant que lors de la purification) des tubes récoltés. Les CCM sont révélées avec de l'acide phosphomolybdique. En fonction du produit souhaité, le contenu des tubes est récupéré et évaporé sous vide à 40°C.

La distillation sous vide permet de purifier le brut réactionnel en fonction des différences de températures d'ébullition des produits qui le composent. Etant donné les températures d'ébullition des différents produits principalement supérieures à 150°C (Tableau 16, page 120), l'utilisation d'un montage sous vide permet de diminuer la température de travail et ainsi diminuer les risques de dégradation thermique des produits. La distillation sous vide permet la purification du 9-oxononanoate de méthyle (90°C à 7 mbar) avec une pureté voisine de 95%. Contrairement à la purification sur colonne de silice, la distillation sous vide ne nécessite pas l'emploi de solvant (pour l'élution) et permet de travailler sur des quantités de brut réactionnel plus importantes (5 à 100g).

## II.5. CARACTERISATION DU 9-OXONONANOATE DE METHYLE



Liquide incolore - Masse molaire : 186,1 g.mol<sup>-1</sup>

R<sub>f</sub> = 0,19 avec pour éluant éther de pétrole / éther diéthylique : 85/15

<sup>1</sup>H RMN, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm) : 1,33 (m, 6H), 1,63 (m, 4H), 2,32 (t, J<sub>1</sub>=7,5 Hz, 2H), 2,43 (tdd, J<sub>1</sub>=7,3 Hz, J<sub>2</sub>=1,8 Hz, 2H), 3,67 (s, 3H), 9,76 (t, J<sub>1</sub>=1,8 Hz, 1H) (Annexe 9).

IR (cm<sup>-1</sup>) : 2932, 2854, 2719, 1741, 1439 (Annexe 12).

SM (EI) : m/z = 155,1 - 143,1 - 111,1 - 87,0 - 74,0.

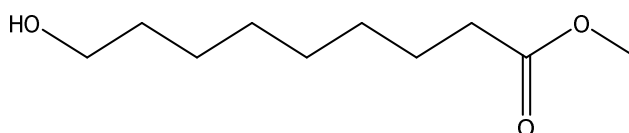


### III. PROCEDURE GENERALE DE REDUCTION SELECTIVE DU 9-OXONONANOATE DE METHYLE

#### III.1. REDUCTION CATALYTIQUE DE L'ALDEHYDE-ESTER

Dans un autoclave, le 9-oxononanoate de méthyle (1,0 g – 5,4 mmol) est solubilisé dans 30 mL de solvant sous agitation magnétique. Le catalyseur (0,1 g, 10% massique) est additionné progressivement, à température ambiante. L'autoclave est ensuite placé sous pression de N<sub>2</sub> (2-3 bar) pendant la montée en température à 50°C. Lorsque la température dans l'autoclave est stabilisée, 50 bar de H<sub>2</sub> sont introduits. Le suivi de la conversion de l'aldéhyde-ester est réalisé par analyse CPG et la formation de l'alcool-ester est suivie par RMN <sup>1</sup>H. A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi jusqu'à température ambiante. L'hydrogène est éliminé par balayage d'azote. Le brut réactionnel est filtré sur Whatman® pour retirer le catalyseur, puis concentré sous vide à 40°C. La purification est réalisée sur colonne de silice avec un éluant dichlorométhane/acétate d'éthyle (95/5) sur le Puriflash EVO 430 comme décrit précédemment.

#### III.2. CARACTERISATION DU 9-HYDROXYNONANOATE DE METHYLE



Liquide incolore - Masse molaire : 188,1 g.mol<sup>-1</sup>

R<sub>f</sub> = 0,21 avec pour éluant dichlorométhane / acétate d'éthyle : 95/5

<sup>1</sup>H RMN, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm) : 1,33 (m, 8H), 1,62 (m, 4H), 2,31 (t, J<sub>1</sub>=7,5 Hz, 2H), 3,64 (t, J<sub>1</sub>=6,6 Hz, 2H), 3,67 (s, 3H) (Annexe 10).

IR (cm<sup>-1</sup>) : 3588-3137, 2928, 2851, 1734, 1437, 1360 (Annexe 13).

MS (EI) : m/z = 158,1 - 138,1 - 110,1 - 96,1 - 87,0 - 74,0.

## IV. PROCEDURE GENERALE D'AMINATION REDUCTRICE DU 9-OXONONANOATE DE METHYLE

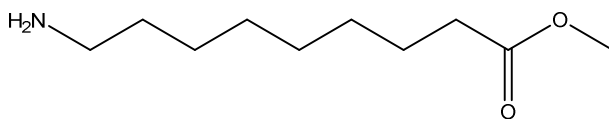
### IV.1. AMINATION REDUCTRICE PAR VOIE AQUEUSE

Dans un autoclave, le 9-oxononanoate de méthyle (1,0 g – 5,37 mmol) est solubilisé dans 19 mL de solvant. 1 mL (3 eq.) d'ammoniaque aqueux et le catalyseur (10% massique, progressivement) sont ajoutés. Sous agitation, l'autoclave est dégazé deux fois avec une faible pression d'azote puis chauffé à 100°C. Lorsque la température dans l'autoclave est stabilisée, 50 bar de H<sub>2</sub> sont introduits. Le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CPG. Après 4h de réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante. L'hydrogène est éliminé par balayage d'azote. Le brut réactionnel est filtré sur Whatman® pour retirer le catalyseur, puis concentré sous vide à 20°C. La purification est réalisée sur colonne de silice avec un éluant AcOEt/MeCN/MeOH/H<sub>2</sub>O (80/16/2/2 + 0,5% TEA) sur le Puriflash EVO 430 comme décrit précédemment.

### IV.2. AMINATION REDUCTRICE PAR VOIE GAZEUSE

Dans un autoclave, le 9-oxononanoate de méthyle (2,0 g – 10,75 mmol) est solubilisé dans 38 mL de solvant. Le catalyseur (0,2 g, 10% massique) est ajouté progressivement, à température ambiante. Sous agitation, l'autoclave est dégazé deux fois avec une faible pression d'azote puis l'ammoniac gazeux (≈ 13 bar, 3 eq.) est introduit. L'autoclave est chauffé à 50°C. Lorsque l'aldéhyde-ester est totalement converti (suivi par CPG), 100 bar de H<sub>2</sub> sont introduits. Le suivi de la conversion des intermédiaires de réaction et de la formation de l'amine-ester est réalisé par CPG. A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi jusqu'à température ambiante. L'hydrogène et l'ammoniac sont éliminés par balayage d'azote. Le brut réactionnel est filtré sur Whatman® pour retirer le catalyseur, puis concentré sous vide à 20°C. La purification est conduite dans les mêmes conditions que le paragraphe précédent.

### IV.3. CARACTERISATION DU 9-AMINONONANOATE DE METHYLE



Poudre blanche - Masse molaire : 187,1 g.mol<sup>-1</sup>

R<sub>f</sub> = 0,17 avec pour éluant AcOEt/MeCN/MeOH/H<sub>2</sub>O (80/16/2/2 + 0,5% TEA)

$^1\text{H}$  RMN, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm) : 1,34 (m, 8H), 1,60 (m, 4H), 2,31 (t,  $J_1=7,4$  Hz, 2H), 2,82 (t,  $J_1=7,5$  Hz,  $J_2=1,9$  Hz 2H), 3,64 (s, 3H) (Annexe 11).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3314, 2916, 2848, 1734, 1628, 1552 (Annexe 14).

SM (EI) :  $m/z$  = 156,1 - 114,1 - 87,0 - 74,0.

## V. ANALYSE DU MILIEU REACTIONNEL

### V.1. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

#### V.1.1. PRINCIPE

Cette technique permet la séparation des constituants d'un mélange en phase gazeuse par vaporisation dans un injecteur. A l'état gazeux, l'échantillon (phase mobile) est transporté à travers les différentes parties de l'appareil (séparation, détection) par un gaz vecteur. A l'issue de la vaporisation dans l'injecteur, le gaz vecteur entraîne l'échantillon à travers une colonne placée dans un four thermostaté. La colonne est un tube capillaire de très faible diamètre enroulé sur lui-même et contenant la phase stationnaire, polaire ou apolaire. La séparation des analytes repose sur leurs affinités avec la phase stationnaire (colonne). Cette affinité est liée à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure,...) et définit ainsi un temps de rétention propre à chaque produit dans les conditions d'analyse. A l'issue de la séparation sur la colonne, le détecteur mesure en continu la quantité de chacun des produits.

#### V.1.2. APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est un chromatographe Varian 3800 équipé d'une colonne capillaire HT5 d'une longueur de 25 m, de diamètre intérieur 0,32 mm et d'épaisseur de film de la phase stationnaire 0,25  $\mu\text{m}$ . Le gaz vecteur est de l'azote avec un débit de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le détecteur repose sur le principe de l'ionisation de flamme (FID, 350°C,  $D_{\text{air}} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $D_{\text{H}_2} = 30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Deux types d'injecteur ont été utilisés : "PTV on-column" et "split-splitless" (SSL). Le programme de température de l'injecteur PTV est une montée en température de 75°C à 225°C avec une vitesse de chauffe de 30°C.min<sup>-1</sup>. Pour l'injecteur SSL, le programme est une isotherme à 225°C pendant 15 minutes. Le volume injecté pour chaque analyse est de 0,1  $\mu\text{L}$ . Le programme de température du four est donné par la Figure 44.

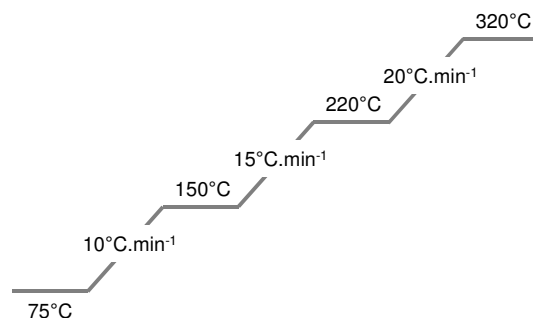


Figure 44. Programme de température du four de la CPG Varian 3800.

L'analyse de la composition des esters méthyliques d'huile de colza a été réalisée par Valagro. La CPG est la même que celle utilisée au laboratoire (Varian 3800). La colonne est une BPX 70 d'une longueur de 60m, d'un diamètre intérieur de 0,32 mm et d'une épaisseur de film de la phase stationnaire de 0,25  $\mu\text{m}$ . La programmation du four est une isotherme à 175°C.

### V.1.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Tous les produits analysés ont été, au préalable, dissous dans le méthanol pour des concentrations comprises entre 10 et 20  $\text{mg.mL}^{-1}$ . Le dodécane est utilisé comme étalon interne.

### V.1.4. ANALYSE QUANTITATIVE - ETALONNAGE

Afin de quantifier les produits de réaction, un étalonnage interne des produits a été effectué de manière à connaître leur coefficient de réponse relatif noté K en CPG. Tous les produits ont été étalonnés par rapport au dodécane (étalon interne). Le coefficient de réponse relatif K correspond au rapport du coefficient de réponse absolu du produit étalonné ( $k_{\text{produit}}$ ) par rapport au coefficient absolu du dodécane ( $k_{\text{dodécane}}$ ) comme le montre l'équation (2) :

$$(1) \quad m_{\text{produit}} = k_{\text{produit}} \times A_{\text{produit}}$$

d'où

$$(2) \quad K = \frac{k_{\text{produit}}}{k_{\text{dodécane}}} = \frac{m_{\text{produit}} \times A_{\text{dodécane}}}{m_{\text{dodécane}} \times A_{\text{produit}}} \quad \text{avec } A, \text{ l'aire du pic}$$

m, masse (g)

L'équation (1) définit que l'aire d'un pic est proportionnelle au coefficient de réponse absolu du produit et à la masse de produit injectée. Des injections de rapports massiques connus de produit et de dodécane permettent par détermination du rapport des aires des pics obtenus notées A de calculer les coefficients relatifs K pour chacun des produits. Ces coefficients sont reportés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Coefficient de réponse des produits en CPG.

Produits	K
<i>Oléate de méthyle</i>	0,815
<i>9-Oxononanoate de méthyle</i>	0,413
<i>Nonanal</i>	0,709
<i>9-Aminononanoate de méthyle</i>	0,673

Les droites d'étalonnages des différents produits sont données dans les annexes 2 à 5. Le 9-hydroxynonanoate de méthyle n'a pas été étalonné en CPG. Tous les rendements, donnés dans l'étude de la synthèse du 9-hydroxynonanoate de méthyle, sont des rendements isolés, c'est-à-dire après purification du brut réactionnel et pesée du produit pur.

Les valeurs de distribution données dans la partie amination réductrice de ces travaux ont été calculées par rapport à l'aire des pics des produits. Pour les produits connus et étalonnés, leurs facteurs de réponses ont été pris en compte dans le calcul des distributions tandis qu'une valeur de 1 a été appliquée aux produits non étalonnés.

## V.2. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) LIQUIDE

### V.2.1. PRINCIPE DE LA RMN

Cette technique spectroscopique repose sur le magnétisme du noyau des atomes. Elle est basée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Elle constitue l'une des méthodes les plus puissantes et la plus couramment employée pour la détermination de la structure de molécules aussi bien organiques qu'inorganiques.

D'un point de vue théorique, un noyau peut être considéré comme une particule sphérique chargée tournant autour d'un axe, de moment magnétique  $\vec{\mu}$  :

$$\vec{\mu} = \gamma \times \hbar \times \vec{I}$$

avec :  $\gamma$ , le rapport gyromagnétique dépendant du noyau

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

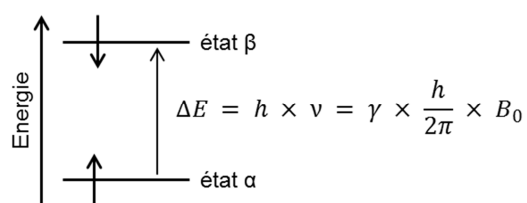
$\vec{I}$ , vecteur spin nucléaire

Le nombre quantique de spin nucléaire  $I$  peut avoir une valeur égale à 0, 1/2, 1, 3/2, ... en fonction de l'isotope étudié, le Tableau 9 regroupe les différentes valeurs de  $I$  pour les isotopes les plus couramment étudiés. Un noyau peut être étudié par RMN si son spin est non nul.

Tableau 9 : Nombre quantique de spin nucléaire  $I$  pour différents isotopes.

$I = 1/2$	$^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$
$I = 3/2$	$^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}$
$I = 5/2$	$^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}$
$I = 1$	$^2\text{H}, ^{14}\text{N}$
$I = 3$	$^{10}\text{B}$
$I = 0$	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. Par contre, sous l'action d'un champ magnétique statique  $B_0$ , ces moments vont s'aligner selon la direction du champ imposé. Selon les lois de la mécanique quantique, seules certaines orientations discrètes de ces vecteurs sont autorisées. Dans le cas du proton, deux orientations sont permises : parallèle et antiparallèle. La différence d'énergie,  $\Delta E$ , entre les deux états ( $\alpha$  et  $\beta$ ) dépendra directement de la force du champ magnétique  $B_0$  selon :



La fréquence du mouvement du proton en rotation est appelée fréquence de Larmor. Il sera possible d'effectuer une transition entre les deux niveaux d'énergie en fournissant au noyau l'énergie électromagnétique  $h\nu_0 = \gamma \times \frac{h}{2\pi} \times B_0$  correspondant à la fréquence de Larmor. Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

Le principe de la RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) consiste donc à utiliser un champ magnétique  $B_0$  pour orienter les « spins » nucléaires des atomes, exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance (ce qui fait basculer certains spins) et après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation).

Il existe deux types de spectromètres, le spectromètre à balayage ou à onde continue (cw : continuous-wave), et le spectromètre par transformée de Fourier (FT-NMR). Plusieurs éléments sont indispensables pour constituer un spectromètre : un aimant pour produire le champ statique  $B_0$ , une source de radiations électromagnétiques de fréquence appropriée (générateur), une unité de balayage de fréquence dans tout le domaine des absorptions, une cellule contenant l'échantillon, un détecteur (récepteur de radiofréquence) qui mesure la quantité de radiation absorbée par la cellule et un enregistreur qui trace l'énergie absorbée en fonction de la fréquence.

La position des différentes raies du spectre RMN est déterminée par rapport à une référence. Dans le cas du proton, le tétraméthylsilane (noté TMS) est le plus couramment utilisé. Par commodité, une échelle de notation universelle est utilisée : le déplacement chimique, noté  $\delta_i$ , exprimé en partie par million (ppm).

$$\delta_{ppm} = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$$

avec  $\nu_i$  : la fréquence de résonance du noyau i  
 $\nu_{ref}$  : la fréquence de résonance de la référence (TMS)  
 $\nu_0$  : la fréquence du champ magnétique  $B_0$

$\delta$  est caractéristique de l'environnement du proton. Les protons de même environnement sont dits magnétiquement équivalents et ont le même déplacement chimique. Les noyaux ayant des environnements différents sont dits magnétiquement différents. Si un signal sort à un champ voisin de celui de la référence (TMS), on dit qu'il sort à champ fort : il est blindé. Inversement, si un signal sort à un déplacement chimique élevé, on dit qu'il sort à champ faible : le signal est déblindé. Le déplacement chimique d'un proton dépend essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent), de la nature des atomes adjacents et des substituants portés par ces derniers (OH, Cl, NO<sub>2</sub>,...). Les effets attracteurs (inductif ou mésomère) s'exerçant sur un carbone portant un hydrogène induisent un déblindage. Un effet donneur induira au contraire un blindage. Un deuxième effet important est la présence d'électrons  $\pi$  au voisinage du proton étudié (cycle aromatique ou liaison multiple).

Les déplacements chimiques donnent donc des indications sur l'environnement chimique du groupe auquel appartient le proton considéré. On pourra ainsi identifier des groupes de protons à partir de la valeur de  $\delta$ .

Dans un spectre RMN, l'intensité d'un signal est mesurée par sa surface. L'intégration des surfaces des signaux se présente sous la forme d'une série de paliers. La hauteur de chaque palier est proportionnelle au nombre de protons correspondants.

### V.2.2. APPAREILLAGE

Les spectres RMN <sup>1</sup>H ont été enregistrés avec un appareil Bruker Advance DPX à 400 MHz. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>). La référence interne est donnée par le signal du triméthylsilane (TMS) présent à 0,03% dans le solvant. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm, la multiplicité des signaux est notée par s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) et m (multiplet).

### V.2.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'échantillon à analyser est solubilisé dans  $\text{CDCl}_3$  à une concentration comprise entre 10 et 15  $\text{mg.mL}^{-1}$ .

### V.3. CORRELATION ANALYSE CPG ET ANALYSE RMN $^1\text{H}$

Dans le cadre de l'étude de l'ozonolyse de l'oléate de méthyle, les ozonides intermédiaires n'ont pas pu être analysés par CPG car ils se décomposent dans l'injecteur. En effet, les ozonides se décomposent pour des températures supérieures à  $50^\circ\text{C}$ <sup>123,124</sup> et cette valeur est dépassée dans le cas des deux injecteurs (PTV ou SSL). Le suivi de la formation et de la conversion des ozonides n'a donc pas pu être réalisée par CPG. L'analyse RMN  $^1\text{H}$  des bruts réactionnels a été mise en place comme méthode d'analyse non destructrice (température ambiante) afin de réaliser le suivi cinétique des réactions d'ozonolyse et de réduction des ozonides. Toutefois, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  n'étant pas quantitative, une corrélation avec une analyse CPG quantitative permettrait de confirmer les données obtenues par RMN  $^1\text{H}$ . Dans cette optique, les analyses CPG et RMN  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel ont été menées pour évaluer la conversion de l'oléate de méthyle, au cours de l'ozonolyse (Figure 45).

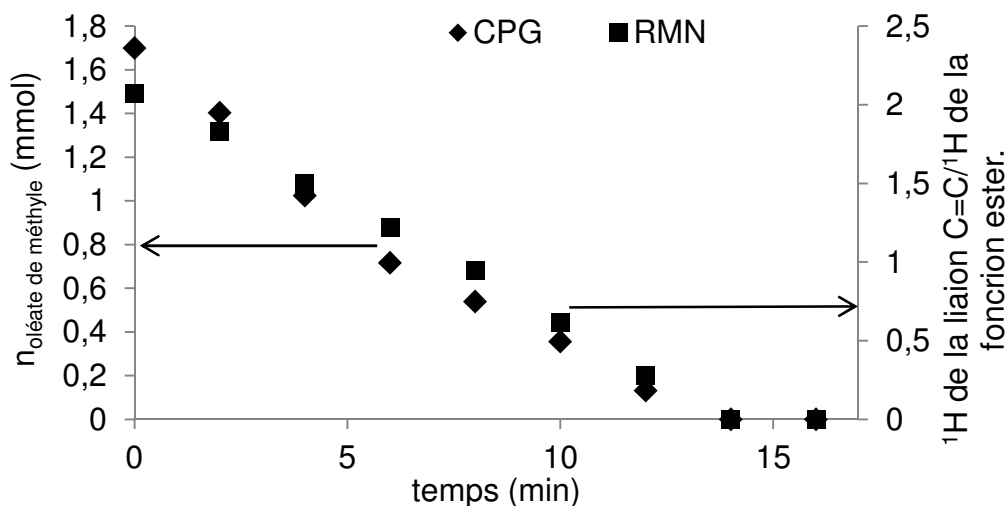


Figure 45 : Suivi cinétique par analyse CPG et RMN  $^1\text{H}$  de la conversion de l'oléate de méthyle au cours de l'ozonolyse à température ambiante. Conditions : Oléate de méthyle (504 mg, 1,7 mmol),  $\text{O}_3/\text{O}_2$  (1,6%,  $200 \text{ mL.min}^{-1}$ ),  $\text{CDCl}_3$  (50 mL),  $25^\circ\text{C}$ .

La valeur du signal des protons de la double liaison ( $\delta=5,28 \text{ ppm}$ , Annexe 6) a été normalisée par rapport à celle du signal des protons du groupement méthyle de la fonction ester. Ainsi au cours de la conversion de l'oléate de méthyle par l'ozone, le signal des protons éthyléniques diminue. Lorsque l'on rapproche les valeurs trouvées par analyses



CGP et par analyse RMN  $^1\text{H}$ , l'allure des suivis cinétiques est similaire. Ainsi, il est donc possible de suivre la conversion de l'oléate de méthyle par analyse qualitative en RMN  $^1\text{H}$  du signal des protons de la double liaison. Par extrapolation, la conversion des ozonides formés et consommés peut être déterminée également par analyse des signaux des protons présents sur le cycle trioxolane ( $\delta=5,17$  ppm, Figure 68).

## V.4. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A UN SPECTROMETRE DE MASSE (CPG/SM)

### V.4.1. PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE

Cette méthode d'analyse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée pour déterminer le rapport  $m/z$  (masse/charge). Ainsi, il est possible d'identifier les composés d'un mélange par ionisation. L'appareil est composé de plusieurs parties : une source d'ionisation, un analyseur et un détecteur.

Dans un premier temps, la source permet une ionisation de l'échantillon. Les méthodes d'ionisation sont nombreuses et dépendent de la méthode chromatographique associée à la masse. Pour la chromatographie liquide, les sources d'ionisation les plus courantes sont l'électrospray (Electrospray Ionisation, ESI), l'ionisation chimique à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation, APCI) et récemment la photo-ionisation à pression atmosphérique (Atmospheric pressure photo-ionisation, APPI). Pour la chromatographie gazeuse, les sources d'ionisation générales sont l'impact électronique (Electronic Impact, EI) et l'ionisation chimique (Chemical Ionisation, CI).

Après formation des ions dans la source, ils sont accélérés et focalisés sur l'analyseur et triés en fonction de leur rapport  $m/z$ . Les types d'analyseur les plus courants sont le quadripôle, la trappe ionique et le temps de vol. Le premier est composé de quatre barres parallèles, de section hyperbolique. En fonction du potentiel appliqué et du choix des valeurs de masse, la stabilité de la trajectoire des ions permet leur séparation en fonction de leur  $m/z$ . En effet, les ions seront soit éjectés du quadripôle, soit détruits au contact avec les barres ou soit détectés car leur trajectoire leur permettra de passer à travers les barres du quadripôle. La trappe ionique est formée d'une électrode annulaire encadrée par deux électrodes chapeau. Ainsi, ce type d'analyseur peut piéger et isoler un ion (par application d'un champ électrique quadripolaire sur l'électrode annulaire), mesurer sa masse et le fragmenter. Le temps de vol, quant à lui, repose sur le temps de trajet des ions pour atteindre le détecteur. Ce temps dépend de leur masse. Un miroir électrostatique (réflectron) permet de compenser les légères variations d'énergie en sortie de source.

Pour finir, le détecteur attribue une intensité pour chaque valeur de  $m/z$  des ions.

### V.4.2. APPAREILLAGE

Les analyses sont réalisées avec deux appareils Perkin Elmer, un chromatographe en phase gazeuse GC Trace couplé à un spectromètre de masse DSQ (Thermoelectron). La colonne utilisée en chromatographie est une DB5ms d'une longueur de 30 m, de diamètre intérieur 0,25 mm et d'épaisseur de film de la phase stationnaire 0,25  $\mu\text{m}$ . Le gaz vecteur est de l'hélium avec un débit de 1 mL/min. L'injecteur est un split/splitless (SSL) chauffé à 250°C, avec un ratio de 20. Le programme de température du four de la colonne est donné par la Figure 46. L'acquisition du spectre de masse est effectuée sur une gamme m/z comprise entre 40 et 450 avec 1700 scan/s et une énergie d'ionisation des électrons de 70 eV. La température de la source est de 250°C et celle de la ligne de transfert est de 300 °C.

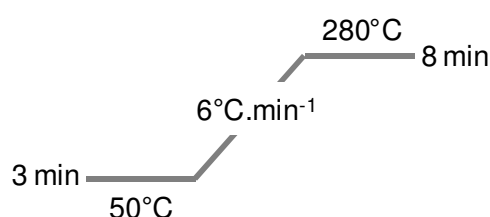


Figure 46 : Programme de température du four de la CPG Trace.

### V.4.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le produit à analyser est solubilisé dans le dichlorométhane ou le méthanol à une concentration voisine de 10 mg.L<sup>-1</sup>.

## V.5. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE (CPL)

### V.5.1. PRINCIPE DE LA CPL

Cette technique repose sur la différence d'interaction (affinité) de différents produits entre une phase mobile et une phase stationnaire. Les produits analysés doivent être solubles dans la phase mobile. De manière générale, en fonction du type de séparation requise, il existe différentes méthodes de chromatographie : l'exclusion stérique, l'échange d'ions, le transfert de charge, l'adsorption,... La phase stationnaire peut être de différentes compositions en fonction des produits analysés. Dans cette étude, la stratégie utilisée repose sur la CPL à polarité de phase inverse. Les produits à analyser sont ainsi séparés en fonction de la différence d'hydrophobicité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En effet, la phase mobile est un mélange de solvant organique (généralement, acétonitrile ou méthanol) et d'eau. Le principe de la phase inverse repose sur un support apolaire à base de

silice qui a été modifiée par greffage d'une chaîne alkyle : C8 pour octyle ou C18 pour octadécyle.

Pour la détection des analytes, plusieurs types de détecteur peuvent être utilisés en fonction des échantillons et des propriétés physiques des produits à analyser : absorption UV, détection par fluorescence, spectromètre de masse.

### V.5.2. APPAREILLAGE

Les analyses CPL ont été réalisées avec un appareil Varian ProStar 210 muni d'une colonne C18 (octadécyle, phase inverse) de longueur 150 mm, de diamètre intérieur 2,1 mm et d'épaisseur de film de la phase stationnaire de 3  $\mu\text{m}$ . La phase mobile est un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (92/8) pour un débit isocratique de 0,25 mL.min<sup>-1</sup>. Un détecteur Varian UV-Vis (210 nm) permet l'analyse des produits séparés.

## V.6. INFRAROUGE (IR)

### V.6.1. PRINCIPE

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. Certaines fréquences de vibration (fréquences de groupe) sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans une molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge permet l'identification de groupements moléculaires et l'acquisition de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions. Dans la pratique, l'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, cela engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde  $\bar{\nu}$ , exprimé en cm<sup>-1</sup>, et défini par :

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\text{m})}$$

### V.6.2. APPAREILLAGE

Les spectres infrarouges sont obtenus à partir de composés liquides ou solides avec un spectrophotomètre Thermo Scientific Nicolet 6700 IR-TF (Infrarouge à transformée de Fourier). Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ , pour une gamme spectrale comprise entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons liquides sont déposés sur un système smart iTR qui ne nécessite aucune préparation et ne dégrade pas l'échantillon. Le principe du smart iTR consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe ou diamant) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR se propage dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception d'une onde, dite onde évanescente. C'est cette onde qui émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. Cette onde évanescente est responsable du spectre IR observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 micromètres, ce qui fournit donc une information de surface.

Ce système smart iTR est particulièrement intéressant pour l'analyse des échantillons purs (sans dilution dans une matrice KBr) puisqu'on ne pourra pas observer des pics qui saturent. De plus, aux basses énergies, la résolution est en général meilleure que pour un spectre "classique" en transmission. Cette technique est très reproductible et est particulièrement adaptée pour l'analyse de poudres pures, de produits pâteux et surtout de liquides.

## VI. CARACTERISATION DE CATALYSEURS

### VI.1. DIFFRACTION DES RAYONS X

#### VI.1.1. PRINCIPE

Les rayons X entraînent, dans les atomes, une modification du nuage électronique vis-à-vis du noyau et provoquent alors une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence que l'on nomme diffusion de Rayleigh.

Les interférences des rayons qui seront diffusés vont être successivement constructives ou destructives car la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que la distance interatomique (quelques Å). En fonction de la direction de l'espace, un flux important ou alors un flux très faible de photons X sera émis. Ces variations de directions sont la base du phénomène de diffraction des rayons X. Dans un cristal, les atomes sont organisés de manière ordonnée, le rayonnement ne sera donc diffusé que dans certaines directions de l'espace. De ce fait, il est possible de caractériser l'organisation de la matière par l'étude de cette distribution spatiale de l'intensité diffusée.

### VI.1.2. APPAREILLAGE ET MESURE

L'appareil utilisé pour la mesure est un diffractomètre Bruker AXS « D8 Advance », équipé d'un détecteur linéaire rapide Vantec-1 et d'une chambre en température Anton Paar htk16. La source de rayonnement est une anode Cuivre dont la radiation utilisée est la  $K\alpha$  ( $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ ), sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. L'échantillon est posé sur une lame de Kanthal (alliage métallique à base de fer, de chrome et d'aluminium) disposant d'une cavité d'une profondeur de 0,2 mm et chauffé par effet Joule. L'échantillon finement broyé est chauffé sous hélium de 25°C à 900°C, à une vitesse de chauffe égale à 20°C/min. Des paliers à différentes températures sont effectués, tous les 100°C, afin de procéder aux analyses. Les diffractogrammes sont enregistrés pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre 10° et 90°, avec un pas de 0,024° et un temps d'accumulation de 0,4 sec par pas.

### VI.1.3. DETERMINATION DE LA TAILLE MOYENNE DES CRISTALLITES

La taille des particules influence la largeur des pics de diffraction pour des tailles inférieures à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. En effet, lorsque les conditions de Bragg sont réunies pour un plan ( $hkl$ ) (soit  $2\theta = 2\theta_{hkl}$ ), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont dits en phase, donc les intensités s'additionnent. De même, si ces conditions ne sont plus respectées ( $2\theta = 2\theta_{hkl} + \varepsilon$ ), un déphasage  $\alpha$  entre les rayons diffractés par deux plans successifs est alors observé et donc les intensités s'additionnent également. Toutefois dans le dernier cas, le rayon diffracté par le premier plan atomique sera supprimé par le premier rayon en opposition de phase. Le rayon diffracté par le plan sera donc  $m = \pi/\alpha$ . Dans le cas où une cristallite possède moins de  $m$  plans, l'intensité pour l'angle de diffraction  $2\theta_{hkl} + \varepsilon$  ne sera pas nulle. Au contraire, si la cristallite est plus petite que  $m \cdot d$  - avec  $d$  : la distance inter-réticulaire des plans ( $hkl$ ) - cette intensité sera nulle.

Finalement, la mesure d'un pic d'un échantillon à grosses cristallites entraîne un élargissement du pic  $H_l$  qui est donné par la formule de Scherrer :

$$H_l = \frac{k \cdot \lambda}{\tau \cdot \cos(\theta)}$$

avec :

$k$  qui est un facteur de forme. Il est égal à 1 pour la largeur intégrale (surface nette divisée par la hauteur nette) ou 0,9 pour la largeur à mi-hauteur (largeur à mi-hauteur divisée par la largeur intégrale) pour un profil de pic « typique ».

$\tau$  représente le diamètre de la cristallite,

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X

Si  $\lambda$  et  $\tau$  sont en mètres, cette formule donne  $H_l$  en radians.

L'élargissement du pic  $H_l$  peut aussi être défini expérimentalement par la différence entre le carré de la largeur à mi-hauteur du pic expérimental et le carré de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction d'un étalon : l'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ).

$$H_l = \sqrt{FWHM_{(exp)}^2 - FWHM_{(app)}^2}$$

avec :

$FWHM_{(exp)}$  : largeur à mi-hauteur du pic expérimental mesurée ;

$FWHM_{(app)}$  : largeur à mi-hauteur calculée à partir de  $\text{LaB}_6$  via la courbe de tendance donnant  $FWHM^2$  en fonction de  $\tan(\theta)$ .

Par conséquent, il est possible de calculer  $\tau$  par la formule de Scherrer, connaissant  $H_l$  et  $\lambda$ . La valeur trouvée ne représente qu'une moyenne car toutes les cristallites n'ont pas la même taille.

## VI.2. SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE PAR PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-AES)

### VI.2.1. PRINCIPE

Cette analyse permet la détection et la quantification de métal, soit déposé sur un catalyseur (après minéralisation de celui-ci), soit dans une solution organique (après quelques modifications du système analytique). Dans ce dernier cas, il s'agit d'une mesure de la lixiviation (ou leaching) du métal.

Les analyses sont effectuées sur un spectromètre d'émission atomique du type Perkin Elmer OES Optima 2000DV, équipé d'une source de plasma à couplage inductif (ICP). Le plasma, constitué de molécules d'argon ionisées, atteint des températures comprises entre 6000 et 8000 K. Ces températures permettent une meilleure atomisation et diminuent les interférences chimiques. Contrairement aux sources à flammes, le profil de température du plasma est relativement uniforme (ce qui permet d'obtenir des courbes d'étalonnage linéaires sur un grand domaine de concentration). L'échantillon liquide est nébulisé sous la forme d'un aérosol et injecté dans le plasma. Les étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation se déroulent de la manière suivante :

- ❖ une excitation des atomes ( $E_0 > E_1$ ),
- ❖ une relaxation ( $E_1 > E_0$ ) en émettant un photon doté d'une énergie ( $\Delta E = E_1 - E_0$ ) spécifique de la transition.

Ainsi la longueur d'onde associée à cette énergie est caractéristique de chaque élément. Les photons émis sont acheminés via un système optique de diffraction (séparation des longueurs d'ondes), vers le détecteur qui permet le dosage.

Les limites de détection des éléments varient selon l'élément : elles sont de l'ordre du ppb ou de la dizaine de ppb.

### *VI.2.2. MESURE DE LA QUANTITE DE METAL D'UN CATALYSEUR*

Les solutions étalons, nécessaires à la calibration avant chaque analyse, sont préparées par dilutions successives (0 - 0,2 - 1 - 2 mg/l) de standards multiéléments Merck dans l'eau ultrapure légèrement acidifiée (2% v/v d'acide nitrique). Avant le dosage, l'échantillon de catalyseur (20 mg) est mis en solution dans un autoclave fermé en PTFE. Le processus implique un chauffage par irradiations micro-ondes (Anton Paar, PerkinElmer Instruments, Multiwaves 3000), pendant 40 min avec régulation de la puissance en fonction de la pression (60 bar) ou de la température (210°C), en présence d'un mélange d'acides qui dépend de la nature du support. Pour les catalyseurs supportés sur charbon actif, le mélange d'acides a la composition suivante : 4 ml d'HCl à 37 %, 4 ml de HNO<sub>3</sub> à 70 %. L'autoclave est ensuite refroidi et le mélange est complété à 50 ml par HNO<sub>3</sub> à 2 %. La teneur en métal de la solution obtenue est alors déterminée.

### *VI.2.3. MESURE DE LIXIVIATION*

Après réaction, une aliquote du brut réactionnel est filtrée afin d'éliminer le catalyseur solide. La préparation de l'échantillon est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment avec un mélange de 1 ml d'HCl à 37 % et de 8 ml de HNO<sub>3</sub> à 70 %. La teneur en métal est alors déterminée.

CHAPITRE IV : COUPURE OXYDANTE  
D'ESTERS GRAS D'HUILE DE COLZA POUR LA  
SYNTHESE D'UNE MOLECULE PLATEFORME





Dans ce chapitre, l'étude porte sur la coupure oxydante des insaturations de chaîne grasse pour former sélectivement un  $\alpha,\omega$ -aldéhyde-ester (Figure 47).

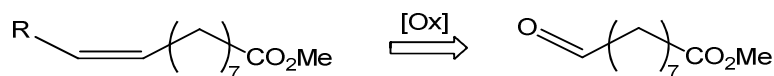


Figure 47 : Synthèse du 9-oxononanoate de méthyle par coupure oxydante d'esters gras méthyliques.

Dans le cadre du projet FatCleavAld, les travaux menés à l'IC2MP ont porté sur la coupure oxydante de chaîne grasse par deux voies de synthèses différentes (Figure 41, page 60).

La première étude porte sur l'utilisation du tétraoxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_4$ ) pour réaliser le clivage oxydant de la double liaison des chaînes grasses.  $\text{RuO}_4$  est produit *in situ* à partir de chlorure de ruthénium III ( $\text{RuCl}_3$ ) en présence de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) comme agent oxydant. Cette voie de synthèse n'a jamais été décrite dans la littérature et permet de mettre en œuvre un procédé innovant alliant catalyse hétérogène et valorisation du  $\text{N}_2\text{O}$ . Le protoxyde d'azote est un co-produit de l'industrie chimique notamment issu de la synthèse de l'acide adipique, matière première de la production de nylon.<sup>125,126</sup>  $\text{N}_2\text{O}$  est un gaz à effet de serre et sa valorisation dans un procédé de synthèse de monomères bio-sourcés est un atout dans ce projet. De plus, le co-produit issu de  $\text{N}_2\text{O}$  n'est autre que  $\text{N}_2$  et ne présente donc pas de problème de valorisation.

Une seconde étude repose sur l'ozonolyse de la double liaison d'esters méthyliques suivie d'une réduction des ozonides intermédiaires pour former l'aldéhyde-ester. Cette voie de synthèse est largement décrite dans la littérature et assure la production du 9-oxononanoate de méthyle.

## I. OXYDATION CATALYTIQUE [RU]/ $\text{N}_2\text{O}$

### I.1. ETAT DE L'ART

La coupure oxydante d'insaturations à partir d'un système catalytique  $[\text{Ru}]/[\text{Ox}]$  repose sur la réaction entre la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{RuO}_4$ . La formation d'un ester de ruthénate (VI) cyclique intermédiaire conduit à la formation de carbonyles et de  $\text{RuO}_2$  (Figure 48). La formation de  $\text{RuO}_4$  est réalisée *in situ* à partir de  $\text{RuO}_2$  ou  $\text{Ru}^{3+}$  et d'une espèce oxydante. Cette dernière permet également la régénération du  $\text{RuO}_4$ .

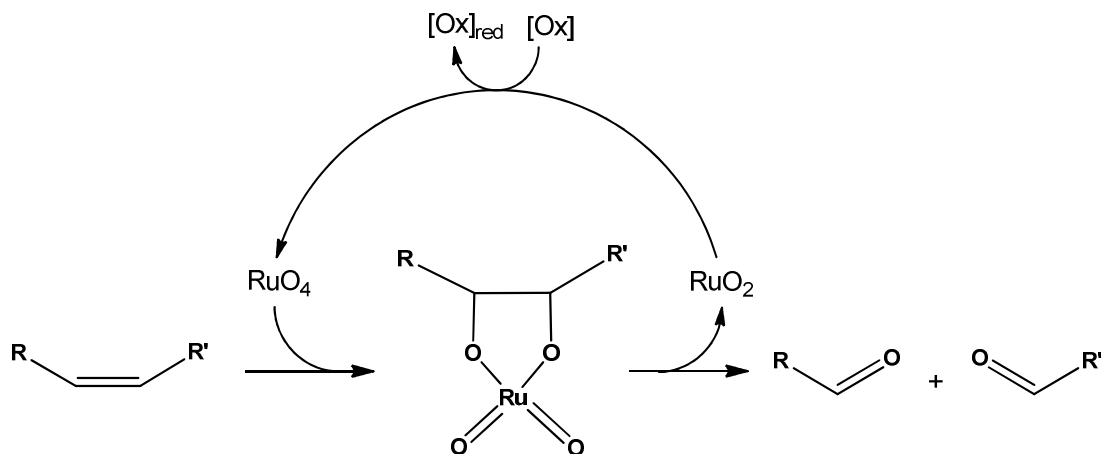


Figure 48 : Clivage oxydante d'insaturation par  $RuO_4$ .

Kaneda *et al.* ont réalisé la coupure oxydante d'alcènes terminaux et de carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés par l'association de  $RuO_2$  et d'acétaldéhyde sous atmosphère de  $O_2$ .<sup>127</sup> Toutefois, dans ces conditions la synthèse d'aldéhyde n'est pas sélective. En effet, la formation de peracide issue de l'oxydation de l'acétaldéhyde par  $O_2$  conduit à la formation d'acide carboxylique.

Neumann *et al.* rapportent le clivage oxydant du styrène en benzaldéhyde par un hétéropolyanion de ruthénium ( $SiRu^{III}(H_2O)W_{11}O_{39}^{6-}$ ) et  $NaIO_4$ , dans le 1,2-dichloroéthane, à  $60^\circ C$ .<sup>128</sup> Après 2h de réaction, le benzaldéhyde est obtenu avec un rendement de 98%.

Les travaux de Ho *et al.* décrivent la synthèse du 9-oxononanoate de méthyle par coupure oxydante de l'oléate de méthyle avec un système catalytique de nanoparticules de ruthénium supporté sur hydroxyapatite  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  associé au périodate de sodium comme oxydant.<sup>129</sup> La réaction est réalisée, à température ambiante, dans un système de solvant 1,2-dichloroéthane/ $H_2O$  (5:1 v/v) et conduit à un rendement en 9-oxononanoate de méthyle de 79%.

Yang *et al.* réalisent la synthèse du 10-oxodécanoate de méthyle à partir de l'undécénoate de méthyle, en présence de  $RuCl_3$  et de périodate de sodium ( $NaIO_4$ ) comme agent oxydant (Figure 49).<sup>130</sup> Le système de solvant a été optimisé et les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange  $H_2O/MeCN$  (1/6). Après 1,5h de réaction, à température ambiante, la synthèse du 10-oxodécanoate de méthyle a été réalisée avec un rendement de 94%.

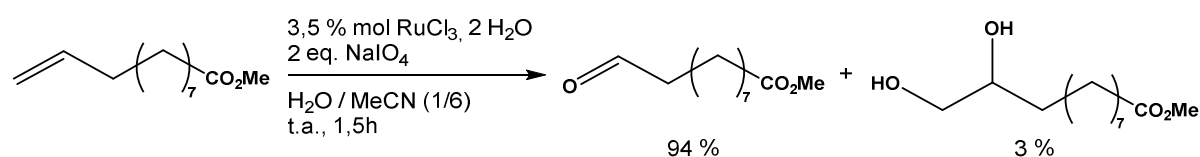


Figure 49 : Coupure oxydante de l'undécénoate de méthyle par le système  $RuCl_3$ - $NaIO_4$ .<sup>130</sup>

Dans la littérature, l'oxydation du ruthénium ( $\text{Ru}^{3+}$  ou  $\text{RuO}_2$ ) est réalisée par  $\text{NaIO}_4$ , aucune étude ne rapporte l'utilisation de  $\text{N}_2\text{O}$  comme oxydant.

## I.2. RESULTATS

D'après les résultats intéressants obtenus par Yang *et al.*, à partir de l'undécénoate de méthyle, la coupure oxydante de l'oléate de méthyle a été reproduite dans les mêmes conditions (Figure 50). Après 6h, la conversion de l'oléate de méthyle est totale et la formation du 9-oxononanoate de méthyle a été mise en évidence avec un rendement de 74%. La formation de diol a été observée.

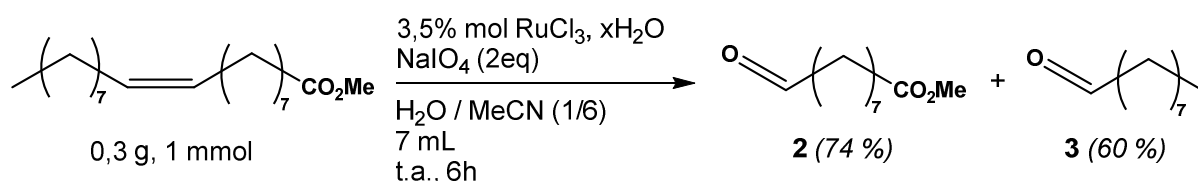


Figure 50 : Coupure oxydante de l'oléate de méthyle par le système  $\text{RuCl}_3\text{-NaIO}_4$ .

Cette réaction n'a pas été optimisée et  $\text{NaIO}_4$  a été directement remplacé par  $\text{N}_2\text{O}$ . Le protoxyde d'azote gazeux a, dans un premier temps, été introduit par bullage ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dans le réacteur (Figure 51). Dans ces conditions, aucune conversion de l'oléate de méthyle n'a été observée après 24 h de réaction.

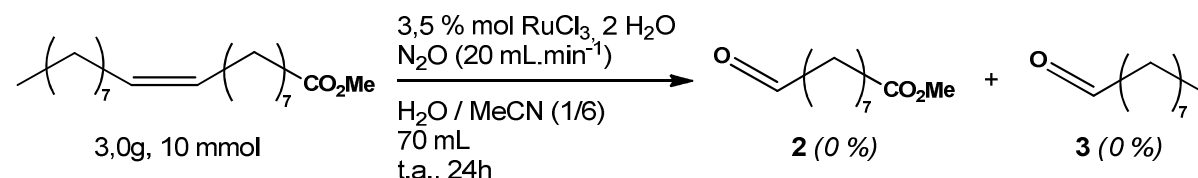
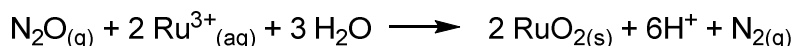


Figure 51 : Coupure oxydante de l'oléate de méthyle par le système  $\text{RuCl}_3\text{-N}_2\text{O}$ .

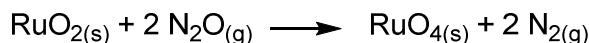
L'introduction de  $\text{N}_2\text{O}$  pur sous pression (10 bar) et d'un mélange  $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$  (20%, 100 bar), à  $25^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , n'a conduit à aucune conversion de l'oléate de méthyle.

L'étude a donc porté sur le pouvoir oxydant du  $\text{N}_2\text{O}$ . Une étude thermodynamique a été réalisée sur le système  $\text{RuCl}_3/\text{N}_2\text{O}$ . Les réactions mises en jeu sont décrites dans la Figure 52.

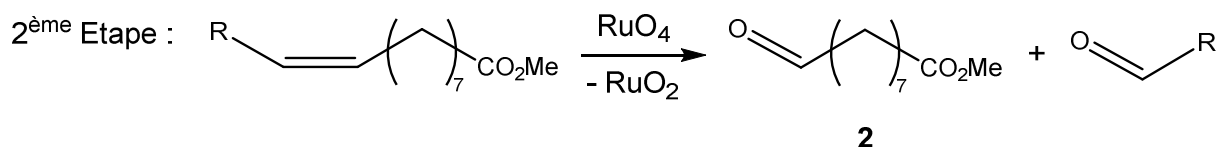
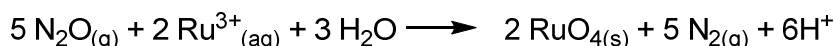
1<sup>ère</sup> Etape : Oxydation de  $Ru^{3+}$  en  $RuO_2$  par  $N_2O$



Oxydation du  $RuO_2$  en  $RuO_4$  par  $N_2O$



Bilan de l'oxydation du  $Ru^{3+}$  en  $RuO_4$  par  $N_2O$



3<sup>ème</sup> Etape : Régénération du  $RuO_2$  en  $RuO_4$  par  $N_2O$

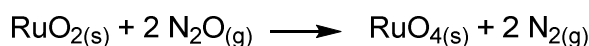


Figure 52 : Réactions mises en jeu lors de la coupure oxydante de chaîne grasse par le système  $Ru^{3+}/N_2O$ .

La première étape consiste à produire *in situ*  $RuO_4$  par réaction d'oxydo-réduction entre  $Ru^{3+}$  et  $N_2O$ . Ensuite,  $RuO_4$  réagit sur l'insaturation et libère  $RuO_2$ . Pour finir,  $RuO_2$  est oxydé de nouveau par  $N_2O$  pour régénérer l'espèce active  $RuO_4$ .

Le tracé du diagramme potentiel-pH des différents couples oxydo-réducteur (Figure 53) confirme que l'oxydation de  $Ru^{3+}$  ou  $RuO_2$  en  $RuO_4$  est thermodynamiquement possible pour n'importe quel pH.

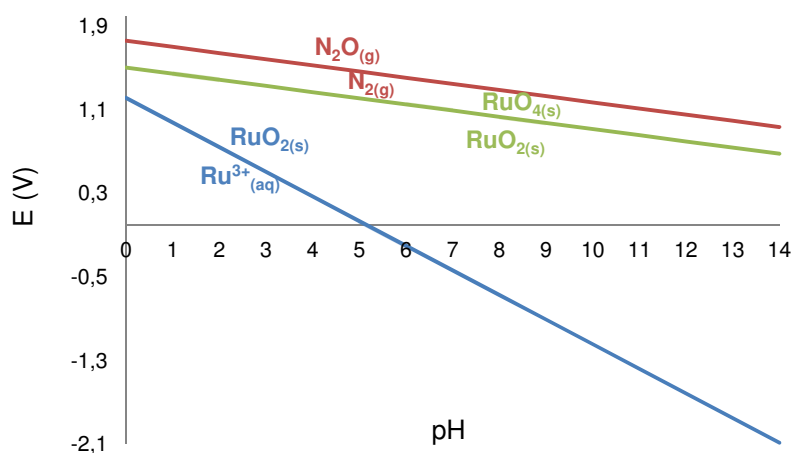


Figure 53 : Diagramme potentiel-pH des couples redox mis en jeu dans le clivage catalytique  $Ru^{3+}/N_2O$ .

L'étude thermodynamique ne permet donc pas de conclure sur l'absence de réactivité de  $N_2O$  vis-à-vis de  $Ru^{3+}$ .

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée, pour une gamme de température de 30 à 900°C, à partir de  $RuO_2$  commercial sous atmosphère de  $N_2O$  (Figure 54). Le but de cette étude est la mise en évidence de l'oxydation de  $RuO_2$  en  $RuO_4$  par  $N_2O$ .

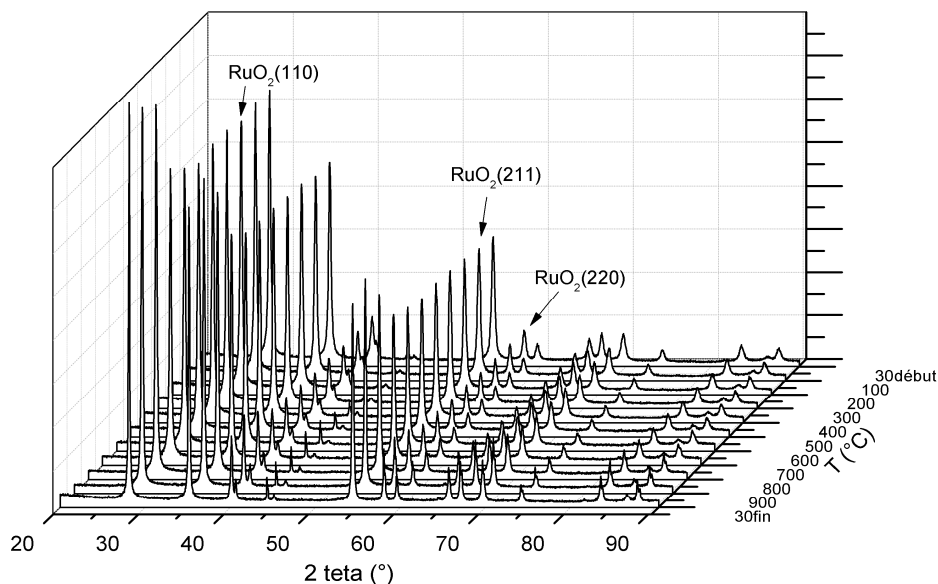


Figure 54 : DRX in situ du  $RuO_2$  commercial sous atmosphère de  $N_2O$ .

Aucune modification de structure de  $RuO_2$ , ni de formation de  $RuO_4$  n'ont été observées. La même étude a été conduite sous atmosphère d' $O_2$ , (Figure 55). Comme précédemment, ni la formation de  $RuO_4$ , ni la modification de structure du  $RuO_2$  commercial n'ont été détectées.

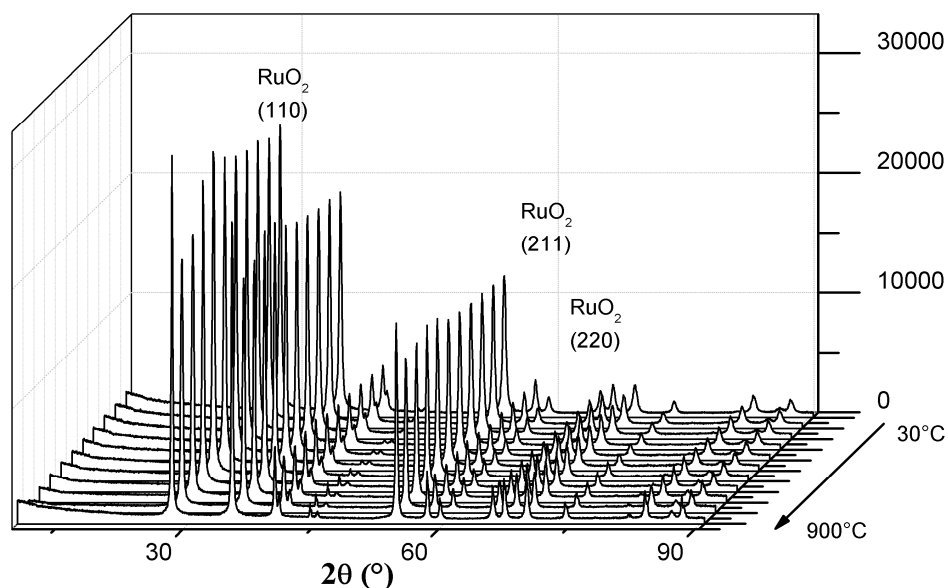


Figure 55 : DRX in situ du  $RuO_2$  commercial sous atmosphère oxydante ( $O_2$ ).

Cette absence de réactivité peut être expliquée par les faibles températures de fusion (25,4°C) et d'ébullition (40,0°C) de  $\text{RuO}_4$  qui peuvent limiter l'analyse de cet oxyde par DRX. De plus, la stabilité du  $\text{RuO}_2$  commercial comparée à celle du  $\text{RuO}_2$  produit *in situ* peut être à l'origine de ces observations.

Une DRX a été réalisée sous atmosphère de  $\text{O}_2$  à partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  commercial (Figure 56).

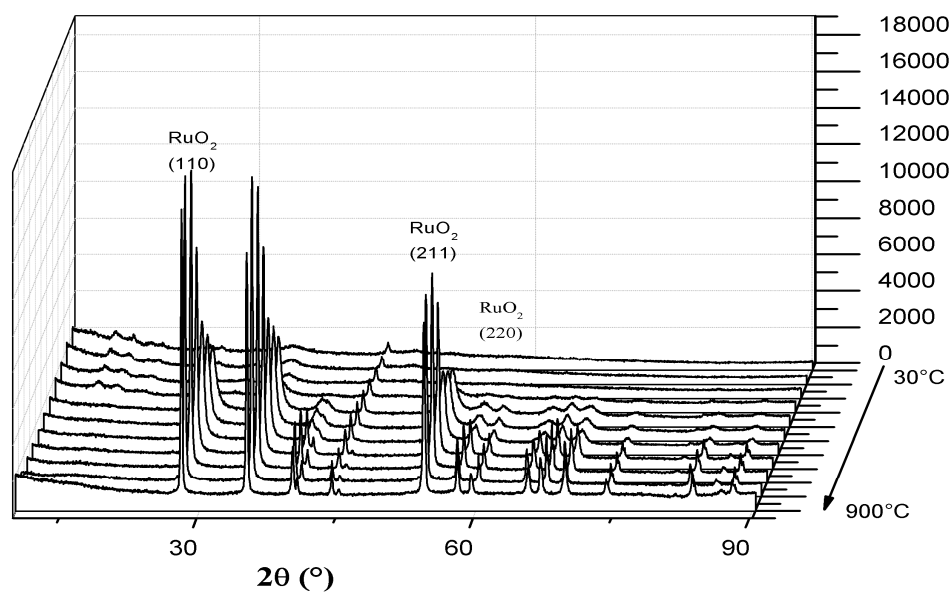


Figure 56 : DRX *in situ* du  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  commercial sous atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ).

La formation de  $\text{RuO}_2$  *in situ* est observée pour des températures comprises entre 300 et 400°C. Au-delà de 400°C, seule la structure de  $\text{RuO}_2$  est détectée. La formation de  $\text{RuO}_4$  n'a donc pas été observée.

Une analyse thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) couplée à un spectromètre de masse a également été réalisée à partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , sous atmosphère de  $\text{N}_2\text{O}$  et de  $\text{O}_2$ . Pour une gamme de température similaire à celle appliquée lors de l'analyse DRX, aucune formation de  $\text{RuO}_4$  n'a été détectée. La seule différence de masse analysée est due à la perte de molécules d'eau ou à la formation de  $\text{RuO}_2$  sous atmosphère de  $\text{O}_2$ .

### I.3. CONCLUSIONS

La coupure oxydante de chaîne grasse par un système catalytique  $[\text{Ru}]/\text{N}_2\text{O}$  aurait permis le développement d'une synthèse innovante du 9-oxonanoate de méthyle. Toutefois, l'étude réalisée sur la réactivité de  $\text{RuCl}_3$  ou  $\text{RuO}_2$  en présence de  $\text{N}_2\text{O}$  n'a pas permis de mettre en évidence la formation de  $\text{RuO}_4$  tandis que la présence de  $\text{NaIO}_4$  permet la synthèse du 9-oxonanoate de méthyle (Figure 57).

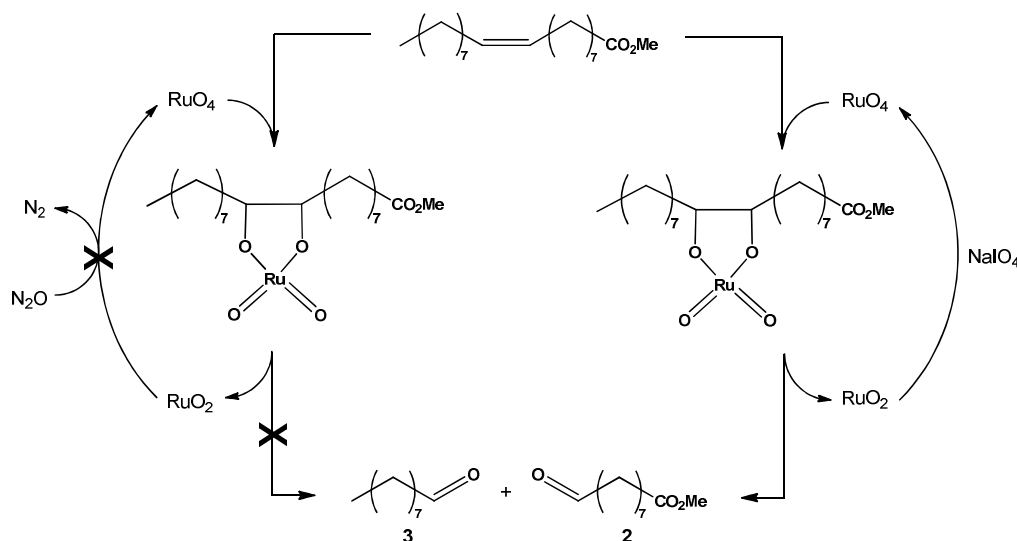


Figure 57 : Coupure oxydante de l'oléate de méthyle par les systèmes  $RuCl_3-N_2O$  et  $RuCl_3-NaIO_4$ .

Dans les conditions étudiées,  $N_2O$  n'est pas un oxydant assez fort pour former  $RuO_4$ . Après consultation et en accord avec les différents partenaires du projet, cette voie de synthèse du 9-oxononanoate de méthyle a été abandonnée au profit de la seconde voie (ozonolyse réductrice) qui a offert des résultats plus intéressants.

## II. OZONOLYSE REDUCTRICE

Dans cette partie, l'ozonolyse réductrice de chaîne grasse va être développée. L'ozonolyse permet le clivage de doubles liaisons éthyléniques. En fonction du traitement des intermédiaires d'ozonolyse, différents produits peuvent être isolés. En effet, un traitement réducteur conduit à la formation d'aldéhydes ou d'alcools tandis qu'un traitement oxydant forme des acides carboxyliques (Figure 58).

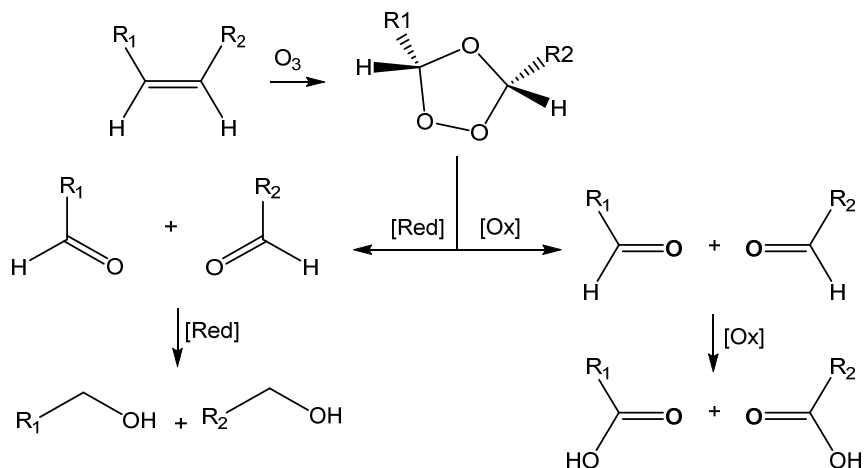


Figure 58 : Ozonolyse de chaîne grasse suivie d'une étape de réduction ou d'oxydation.



La démarche pour le choix du réducteur a été de sélectionner un réactif qui, après réduction, formerait un co-produit valorisable. Par exemple, le sulfure de diméthyle (DMS), jouant le rôle de réducteur, fournit après réduction le diméthylsulfoxyde (DMSO) qui se trouve être un solvant largement utilisé dans l'industrie chimique.

## II.1. OZONE : GENERALITE

L'ozone ( $O_3$ ) est une variété allotropique de l'oxygène. Sa structure est représentée par la Figure 59. L'angle entre les atomes d'oxygène est  $116^\circ 47'$  et l'ozone possède un moment dipolaire de 0,53373 D. Il s'agit d'un oxydant beaucoup plus fort que le chlore. C'est pourquoi, il est utilisé dans le traitement de l'eau (désinfection) mais aussi pour oxyder des composants indésirables comme le fer ou des composés organiques.

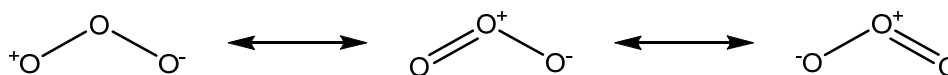


Figure 59 : Structure de l'ozone et forme mésomère.

Dans la stratosphère terrestre (altitude comprise entre 15 et 20 km), l'ozone se trouve à haute concentration. L'ozone stratosphérique n'est pas dangereux car il protège les organismes vivants des radiations UV qui seraient sinon mortelles. En effet, cet ozone absorbe fortement les rayons ultraviolets. Cependant, l'ozone troposphérique (près de la surface de la Terre) résulte en grande partie de l'activité humaine soit par réactions catalysées par la lumière solaire entre des molécules de composés organiques volatils (COV) et l'oxygène de l'air, soit par le traitement de l'eau et l'élimination des odeurs. Cet ozone troposphérique a plusieurs effets, notamment l'irritation des voies respiratoires chez les humains, la diminution des récoltes céréalières, l'accélération de la corrosion de métaux et l'accélération du vieillissement des plastiques.

L'ozone possède une demi-vie assez faible, encore plus faible dans l'eau (20 min à  $20^\circ C$ ) que dans l'air (3 jours à  $20^\circ C$ ).<sup>131</sup> Différents facteurs influencent cette vitesse de décomposition : la température (facteur majoritaire), le pH et la concentration en « matières réactives » (bactéries, virus, molécules organiques,...).

L'ozone peut être dégradé en dioxygène par du charbon actif (pour de faibles concentrations) par utilisation d'un catalyseur ou par destruction thermique.

## II.2. MECANISME D'OZONOLYSE

Les premiers travaux décrivant le mécanisme d'ozonolyse (Figure 60) ont été réalisés par Bailey<sup>132</sup> et Criegee.<sup>133</sup> Plus récemment, une étude de Geletneky *et al.*,<sup>134</sup> par RMN  $^{17}O$ , a permis de confirmer ces travaux. De plus, la revue de Kuczkowski<sup>135</sup> permet de comprendre

les interactions orbitales entre l'ozone et les insaturations. Le mécanisme d'ozonolyse se déroule en trois étapes. Tout d'abord, une cycloaddition 1,3-dipolaire de l'ozone sur la liaison éthylénique conduit à la formation d'un ozonide primaire (Figure 60).<sup>136,137</sup>

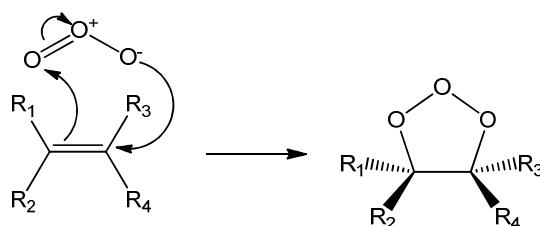


Figure 60 : Mécanisme d'ozonolyse, Etape 1 : cycloaddition 1,3-dipolaire  $O_3/C=C$ .

Cet intermédiaire est généralement nommé molozonide ou 1,2,3-trioxolane ou intermédiaire de Criegee. Cet ozonide primaire est instable et se décompose instantanément, à des températures supérieures à  $-80^\circ\text{C}$ ,<sup>138</sup> pour former un carbonyle (aldéhyde ou cétone en fonction de la nature des substituants sur les atomes de carbone éthylénique) et un oxyde d'aldéhyde<sup>139</sup> (Figure 61).<sup>140</sup> Cet oxyde possède des caractéristiques similaires à l'ozone en terme de réactivité.

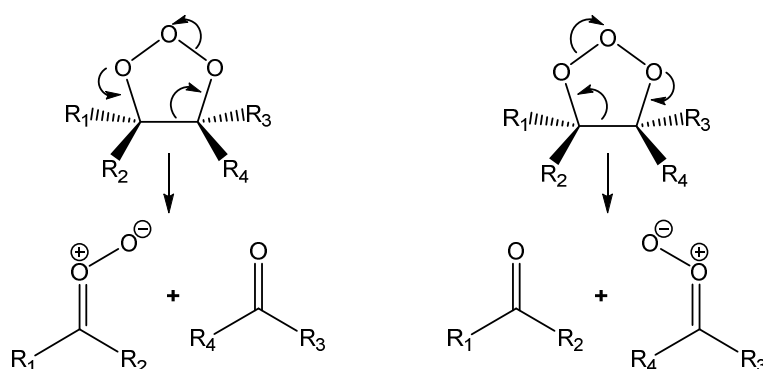


Figure 61 : Mécanisme d'ozonolyse, Etape 2 : décomposition du molozonide instable.

Par conséquent, les oxydes d'aldéhyde, formés *in situ*, réagissent avec l'un ou l'autre des carbonyles, par une cycloaddition 1,3-dipolaire, pour former trois ozonides secondaires (1,2,4-trioxolanes)<sup>141</sup> plus stables que l'ozonide primaire (Figure 62).

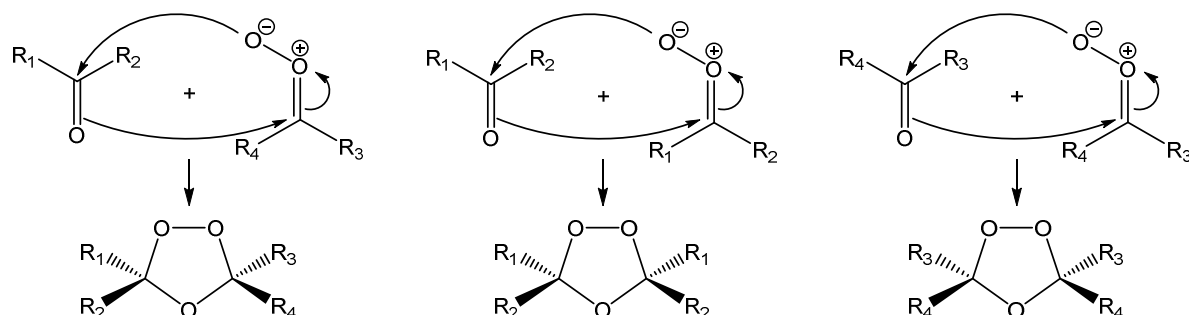


Figure 62 : Mécanisme d'ozonolyse, Etape 3 : cycloaddition 1,3-dipolaire carbonyle/oxyde d'aldéhyde.

Chaque ozonide secondaire possède deux stéréoisomères, *cis* et *trans*.<sup>142-144</sup> Il est également possible que ces oxydes d'aldéhydes se dimérisent pour former des tétraoxanes (Figure 63).<sup>145</sup> Toutefois, ces derniers ne sont pas stables (explosif) et se décomposent très rapidement.

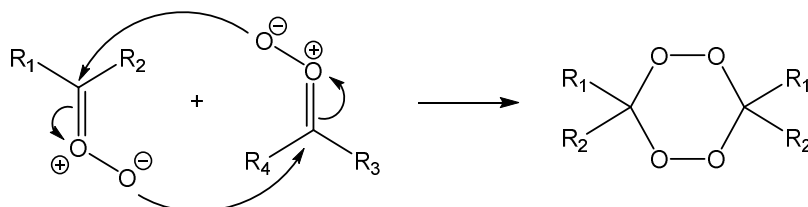


Figure 63 : Dimérisation des oxydes de carbonyle formés au cours de l'ozonolyse.

Cette réaction est vérifiée seulement dans le cas de solvant aprotique, dit non-participatif. Par contre, avec un solvant protique, l'oxyde de carbonyle peut réagir pour former un hydroperoxyacétal (Figure 64)<sup>146</sup> et par conséquent la formation d'ozonide secondaire n'est plus possible.

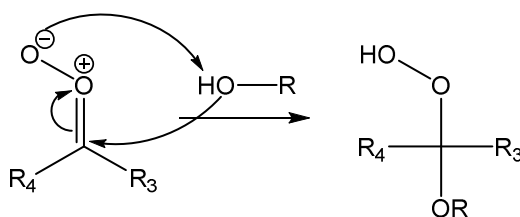


Figure 64 : Réactivité des oxydes de carbonyle dans un solvant protique.

De plus, le caractère oxydant de ces hydroperoxyacétals peut conduire à la suroxydation des aldéhydes, présents dans le milieu, en acide carboxylique.<sup>146</sup>

### II.3. OZONOLYSE REDUCTRICE D'UN ESTER GRAS MONO-INSATURE MODELE : L'OLEATE DE METHYLE

Pour simplifier la mise au point d'un procédé d'ozonolyse réductrice performant, l'oléate de méthyle **1** - ester gras possédant une insaturation en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> et une chaîne grasse avec 18 atomes de carbone - a été utilisé en tant que molécule modèle. En effet, cet ester gras conduit après coupure oxydante à, seulement, deux produits : le 9-oxononanoate de méthyle **2** et le nonanal **3** (Figure 65).

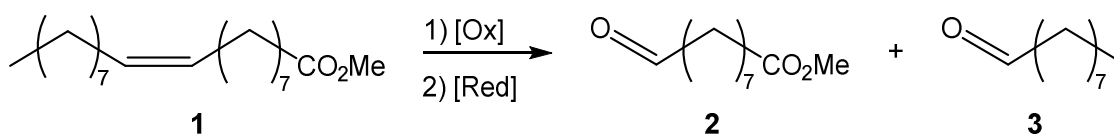


Figure 65 : Coupure oxydante de l'oléate de méthyle.

Par contre, la coupure oxydante des esters méthyliques d'huile de colza peut conduire à davantage de sous-produits en raison des chaînes grasses di- et tri-insaturées supplémentaires (Figure 66).

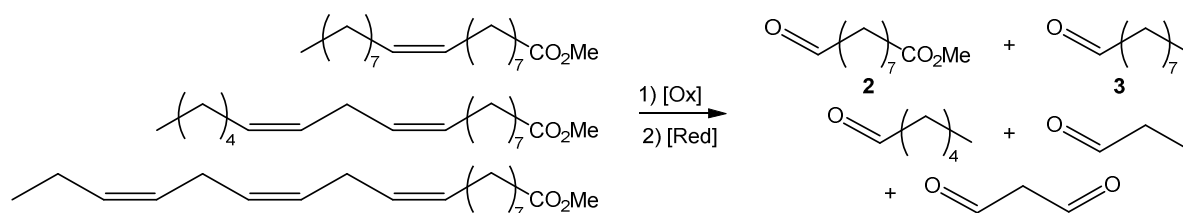


Figure 66 : Coupure oxydante des esters méthyliques d'huile de colza.

### II.3.1. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES (TEMPERATURE, SOLVANT)

#### II.3.1.1. Etat de l'art

L'influence de la température lors de l'étape d'ozonolyse n'est pas clairement décrite dans la littérature. Les différents travaux menés ont été réalisés à des températures allant de  $-78^{\circ}\text{C}$  jusqu'à température ambiante ( $20\text{-}25^{\circ}\text{C}$ ). Communément, l'ozonolyse est réalisée à  $-78^{\circ}\text{C}$  car les produits formés (ozonides primaires ou secondaires, oligomères) sont des produits instables, voire explosifs.<sup>147</sup> A basse température, le risque de décomposition de ces produits, entraînant des complications opératoires, est moindre.<sup>148</sup> Toutefois, cette température d'ozonolyse limite la concentration de l'oléate de méthyle dans le solvant. En effet, compte tenu du point de fusion de l'oléate de méthyle ( $-5^{\circ}\text{C}$ ), si la concentration dépasse  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , à  $-78^{\circ}\text{C}$ , le produit cristallise et réduit significativement la dissolution de l'ozone dans le milieu.

Le solvant joue un rôle important dans le mécanisme de formation des produits d'ozonolyse.<sup>149,150</sup> De très nombreux travaux mentionnent les interactions des solvants protiques tels que le méthanol,<sup>151,152</sup> l'éthanol,<sup>153-155</sup> l'isopropanol<sup>156</sup> ou l'eau<sup>124,157</sup> avec l'oxyde d'aldéhyde formé à l'issue de la décomposition du molozone (Figure 67). Pryde *et al.*<sup>158</sup> décrivent l'utilisation de solvants participatifs (méthanol ou acide acétique), pour l'ozonolyse de l'oléate de méthyle, comme rendant la réaction plus sélective par rapport à l'utilisation d'heptane ou d'acétate d'éthyle. En effet, dans le méthanol, un rendement en carbonyle de 87% est obtenu tandis que dans l'heptane le rendement et la sélectivité en carbonyle sont plus faibles. Le rendement en carbonyle est diminué dans le cas du méthanol en raison de la formation d'acétals (Figure 67, A) et dans le cas de solvants aprotiques à cause de la formation d'oligomères (Figure 67, B).

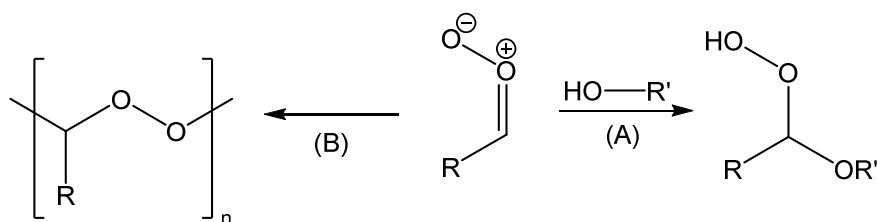


Figure 67 : Réactivité des oxydes d'aldéhydes produits au cours de l'ozonolyse, suivant la nature du solvant : (A) solvant protique, (B) solvant aprotique.

Il est plus difficile de réduire ces oligomères que l'ozonide car leur réactivité est faible.<sup>159</sup> L'ajout d'un solvant protique (éthanol/heptane : 1/1) dans le milieu réactionnel ne limite pas la formation de peroxydes polymériques.

A contrario, les travaux de Lorenz *et al.*<sup>160</sup> montrent que l'ozonolyse du *cis*-2,5-diméthyl-3-hexène dans le n-pentane, à -78°C, conduit à la formation sélective des ozonides correspondants. De même Pryor et Wu<sup>142</sup> ont conduit l'ozonolyse de l'oléate de méthyle dans l'hexane et obtiennent un rendement de 89% en ozonides. Dans ce cas, la formation de peroxydes polymériques n'est pas mentionnée.

Nishikawa *et al.*<sup>161</sup> ont mis en évidence la formation de ces hydroperoxydes dans le cas de l'ozonolyse de l'oléate de méthyle en solution dans l'acide nonanoïque. Dans ces conditions, près de 90% des produits formés au cours de l'ozonolyse sont des hydroperoxydes, tandis que cette même ozonolyse, réalisée sans solvant, conduit à la formation d'ozonides à plus de 90% ainsi que près de 10% de peroxydes polymériques.

L'utilisation de liquides ioniques comme solvant d'ozonolyse de l'oléate de méthyle, à 20°C, a été étudiée par Van Doorslaer *et al.*<sup>162</sup> L'intérêt des liquides ioniques par rapport aux solvants usuels porte sur la limitation de la contamination de l'oxygène gazeux (à la sortie du réacteur) par des vapeurs de solvants ou de composés organiques. Dans cette étude, le méthyltrioctylammonium bistriflimide [MOct<sub>3</sub>N][Tf<sub>2</sub>N] a été utilisé comme liquide ionique pour l'ozonolyse de l'oléate de méthyle. Cependant, dans ces travaux, l'ozonolyse est suivie d'une oxydation (par bullage de O<sub>2</sub> à 100°C) et conduit à la formation majoritaire des acides correspondants et non aux aldéhydes. Toutefois, cette étude montre que les liquides ioniques peuvent être une alternative aux solvants usuels pour les réactions d'ozonolyse.

L'étude bibliographique de l'influence du solvant sur la réaction d'ozonolyse est éclectique et ne permet pas de conclure sur l'utilisation d'un solvant en particulier. L'étude menée dans le cadre de ce projet s'est limitée à l'utilisation de solvants aprotiques.

### II.3.1.2. Résultats

La première réaction d'ozonolyse menée au laboratoire a été réalisée suivant les travaux de Ramachandran *et al.*<sup>163</sup> et Privett *et al.*<sup>164</sup> Dans ces études, l'ozonolyse de l'oléate de méthyle est réalisée dans 25 mL de pentane, à -70°C. Le mode opératoire consiste à saturer en ozone une solution de pentane (coloration bleue de la solution), à -70°C. Ensuite, l'oléate de méthyle (10 - 25 mg, 33,7 - 84,3 mmol), préalablement dissous dans 5 mL de pentane à 0°C, est introduit dans le milieu, sous agitation magnétique. L'ozonolyse est instantanée dans ces conditions. Toutefois, ce mode d'introduction des réactifs a posé quelques problèmes au laboratoire. En effet, lors des premières tentatives d'ozonolyse, le montage a explosé lors de l'introduction de l'oléate de méthyle. Après analyse des conditions de travail, les facteurs majeurs de cet incident sont i) la formation d'une grande quantité de molozonides (instables pour T > -80°C), ii) la formation d'un point chaud lors de l'ajout (trop) rapide de l'oléate de méthyle, iii) une vitesse d'agitation dans le milieu réactionnel (trop) élevée.

Ainsi, un nouveau mode opératoire a été mis en place. L'oléate de méthyle est solubilisé dans le solvant, dès le début de la réaction, à la température souhaitée. Puis l'ozone (en mélange dans l'oxygène pur) est introduit dans le milieu par bullage. Ainsi la quantité de molozonides intermédiaires est significativement réduite et ne dépend plus que de la concentration d'ozone introduite. Cela limite les risques de décomposition d'une quantité trop importante de molozonides.

Dans un premier temps, l'ozonolyse a été réalisée dans des conditions standards, c'est-à-dire dans le dichlorométhane à -78°C (Tableau 10, Entrée 1). La conversion de l'oléate de méthyle a été déterminée par RMN <sup>1</sup>H car les ozonides ne sont pas stables dans les conditions d'analyses par CPG et se décomposent (cf. Partie Expérimentale, paragraphe V.3, page 79).

Tableau 10 : Ozonolyse de l'oléate de méthyle dans le dichlorométhane à différentes températures.

Entrée	<b>1</b>		Temp. (°C)	V <sub>solvant</sub> (mL)	temps (min)	Conv. <b>1</b> (%)	Sélectivité (%)
1	301 mg	1 mmol	-78	100	8	>99	>99
2	67 mg	0,23 mmol	0	2	2	>99	>99
3	82 mg	0,27 mmol	25	1	3	>99	>99

La conversion de l'oléate de méthyle est totale et seule la formation d'ozonides est observée. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  ne montre pas d'autres signaux que ceux des protons des ozonides pour un déplacement chimique compris entre 5,13 et 5,20 ppm (Figure 68).

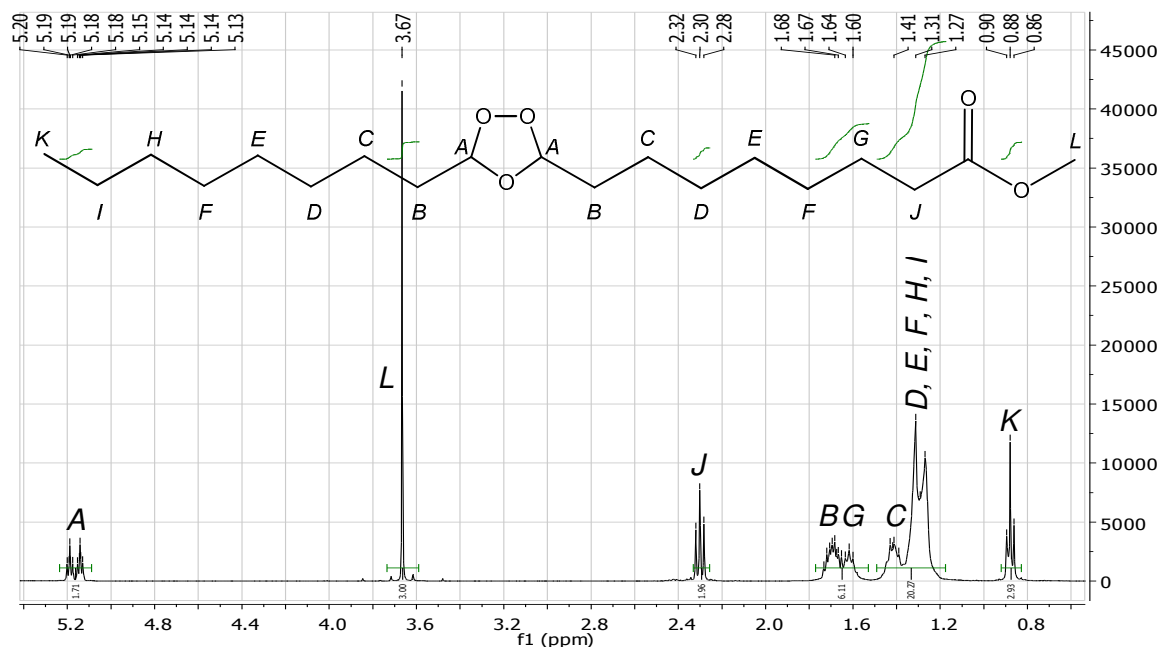


Figure 68 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un brut réactionnel après ozonolyse de l'oléate de méthyle.

De plus, l'analyse qualitative, par CPL (Figure 69), permet d'identifier les trois différents ozonides formés ainsi que les stéréoisomères *cis* et *trans* de chaque ozonide. L'isomère *cis* a un temps de rétention inférieur à celui de l'isomère *trans*.<sup>143,161</sup> Au cours de cette réaction, aucune formation d'oligomères, d'aldéhydes ou d'acides carboxyliques n'a été observée.

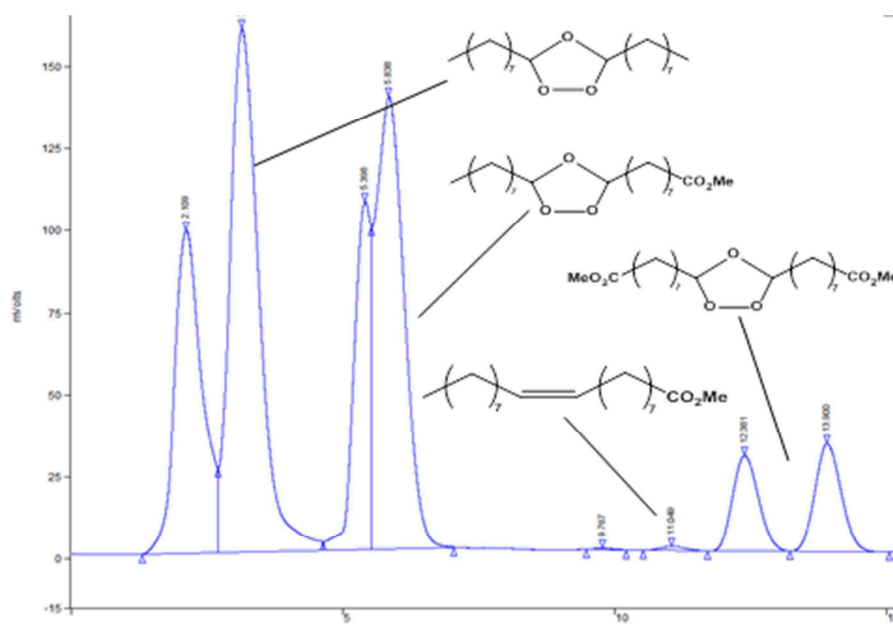


Figure 69 : Chromatogramme CPL d'un brut réactionnel après ozonolyse de l'oléate de méthyle, dans le dichlorométhane, à  $-78^\circ\text{C}$ .

Au vu des résultats obtenus à  $-78^{\circ}\text{C}$  et dans le but de développer un procédé d'ozonolyse moins contraignant, l'ozonolyse de l'oléate de méthyle a été testée à  $0^{\circ}\text{C}$  (Tableau 10, Entrée 2) et à température ambiante (Tableau 10, Entrée 3). Pour ces deux températures, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  indique que la conversion de l'oléate de méthyle ainsi que la sélectivité en ozonides est la même qu'à  $-78^{\circ}\text{C}$ . La température n'a pas d'influence sur la conversion ni sur la sélectivité de l'ozonolyse de l'oléate de méthyle, dans le dichlorométhane.

Les résultats obtenus avec le dichlorométhane comme solvant d'ozonolyse de l'oléate de méthyle pour différentes températures ont été comparés avec d'autres solvants aprotiques comme le n-pentane, le n-hexane ou le n-heptane (Tableau 11), à température ambiante.

Ces trois hydrocarbures sont les solvants aprotiques les plus utilisés dans la littérature avec le dichlorométhane. La conversion de l'oléate de méthyle est totale et les ozonides sont produits sélectivement, pour chacun de ces trois hydrocarbures. La nature du solvant aprotique n'a donc dans ce cas pas d'influence sur la conversion, ni sur la sélectivité de l'ozonolyse.

Tableau 11 : Ozonolyse de l'oléate de méthyle dans des solvants aprotiques.

Entrée	Solvant (1 mL)	Conversion <b>1</b> (%)	Sélectivité (%)
1	n-Pentane	>99	>99
2	n-Hexane	>99	>99
3	n-Heptane	>99	>99
4	-	>99	>99

Pour s'affranchir du solvant et améliorer le procédé, le mélange  $\text{O}_3/\text{O}_2$  a été directement introduit dans l'oléate de méthyle pur, à température ambiante (Tableau 11, Entrée 4). Comme précédemment, l'oléate de méthyle est totalement converti et seule la formation d'ozonides est observée. Toutefois, la réaction d'ozonolyse est exothermique et le fait de ne pas utiliser de solvant entraîne une hausse de température du milieu, d'autant plus importante lorsque la quantité de substrat augmente. Cette élévation de température peut entraîner la décomposition des ozonides.<sup>124</sup> Cette décomposition conduit à la formation d'aldéhydes (< 10% massique) mais aussi à un dégagement gazeux (sans doute  $\text{O}_2$ ) qui entraîne une surpression dans le montage.

Il est important de noter que pour toutes les réactions d'ozonolyse réalisées ci-dessus, il est nécessaire de contrôler la quantité d'ozone introduite. En effet, lorsque toutes les insaturations présentes dans le milieu ont réagi, il est possible que l'ozone en excès joue le



rôle d'oxydant.<sup>137</sup> Lorsque la température du milieu s'élève (exothermicité de l'ozonolyse) due à l'absence de solvant, la formation d'aldéhydes issus de la décomposition des ozonides peut être observée. L'oxydation de ces aldéhydes par l'ozone conduit à la formation d'acides carboxyliques. Deux possibilités peuvent être envisagées pour limiter la formation d'acides carboxyliques au cours de l'ozonolyse : une régulation de la température du milieu réactionnel pour éviter la décomposition des ozonides ou un contrôle de la quantité d'ozone introduite par rapport à la quantité d'insaturation présente dans le milieu. Dans notre cas, une solution d'iodure de potassium (KI) placée à la sortie du réacteur permet une visualisation (passage d'une solution jaunâtre à une solution brune) de l'excès d'ozone dans le milieu. Comme décrit précédemment, le fait de travailler à température ambiante limite la saturation du milieu par l'ozone (coloration bleue), ainsi lorsque la solution de KI change de couleur, l'ozone n'est plus consommé et la production d'ozone est stoppée. De cette manière, il est possible de limiter l'oxydation des produits de réaction par l'ozone.

A l'issue de cette étude sur l'influence du solvant, la conversion ainsi que la sélectivité en ozonides ne sont pas influencées par la nature du solvant aprotique utilisé. De plus, l'ozonolyse réalisée sans solvant, directement par bullage du mélange  $O_3/O_2$  dans l'oléate de méthyle pur permet d'atteindre les mêmes résultats de conversion et de sélectivité, qu'en présence de solvant.

### *II.3.2. OZONOLYSE EN PRESENCE DE PIEGEUR D'OXYDES D'ALDEHYDES*

#### *II.3.2.1. Etat de l'art*

Une méthode originale de synthèse d'aldéhydes à partir de l'ozonolyse de composés insaturés a été décrite par Schwartz *et al.*<sup>165,166</sup> Dans cette étude, l'étape de réduction des ozonides n'est pas nécessaire. En effet, ces travaux reposent sur le piégeage des oxydes d'aldéhydes intermédiaires par un oxyde d'amine : le 4-méthylmorpholine 4-oxyde (NMMO) comme représenté sur la Figure 70. Ainsi, la formation d'ozonide n'est plus observée, ce qui limite les risques liés à la formation d'ozonides potentiellement instables et dangereux. Les auteurs ont réalisés l'ozonolyse de l'oléate de méthyle dans le dichlorométhane, à 0°C, en présence de NMMO (3 eq.) et ont obtenu un rendement en 9-oxononanoate de méthyle de 96%.

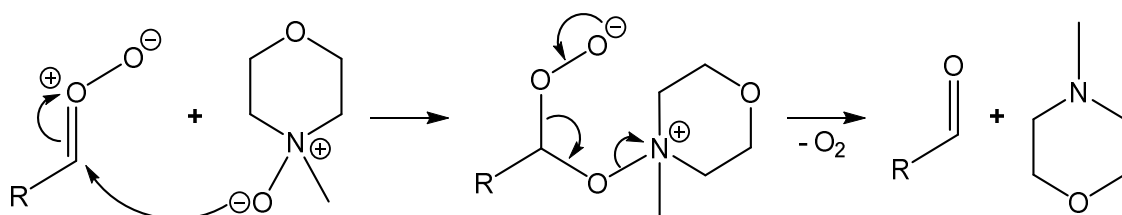


Figure 70 : Réduction d'un oxyde d'aldéhyde par un oxyde d'amine : le NMMO.

Dans la même optique, les récents travaux de Willand-Charnley *et al.*<sup>167</sup> proposent l'utilisation de pyridine comme piègeur d'oxyde d'aldéhyde. L'ozonolyse de l'oléate de méthyle dans le dichlorométhane, à  $-78^{\circ}\text{C}$ , en présence d'au minimum 2 équivalents de pyridine conduit à un rendement en 9-oxononanoate de méthyle de 78%. Néanmoins, à l'égard des risques liés à l'utilisation de la pyridine, ce procédé n'a pas été développé dans cette étude.

### II.3.2.2. Résultats

Le piègeur d'oxyde d'aldéhyde (NMMO) a été testé dans le cadre de ces travaux (Figure 71). La formation d'ozonide n'est pas observée et l'ozonolyse de l'oléate de méthyle dans ces conditions permet d'obtenir, à température ambiante, le 9-oxononanoate de méthyle avec un rendement de 96%.

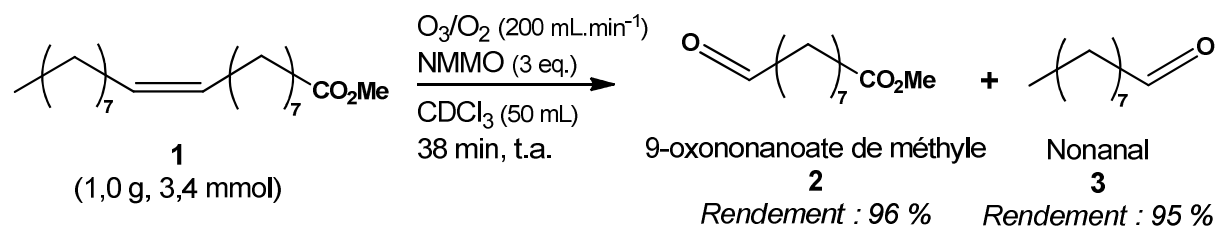


Figure 71 : Ozonolyse de l'oléate de méthyle en présence de NMMO.

Toutefois, le co-produit de réaction (NMM) n'est pas régénéré en NMMO sous l'action de  $\text{O}_3$ . Il est donc difficile d'envisager cette méthode de synthèse du 9-oxononanoate de méthyle pour ce projet. De plus, le coût du NMMO (63,10€ pour 25g, Sigma Aldrich) ne permet pas une mise à l'échelle industrielle de ce procédé.

### II.3.3. REDUCTION SELECTIVE DES OZONIDES

Après avoir établi un procédé d'ozonolyse performant, il est nécessaire de réduire les ozonides pour former les aldéhydes correspondants : le 9-oxononanoate de méthyle et le nonanal.

### II.3.3.1. Etat de l'art

Plusieurs réducteurs ont été utilisés dans la littérature. Anders *et al.*<sup>158,168</sup> revendiquent la réduction des ozonides de l'oléate de méthyle, dans le méthanol, par du zinc (Zn) et de l'acide acétique (AcOH) avec un rendement en carbonyle de 92%. L'étude de Pryde *et al.* montre la possibilité d'obtenir un rendement de 94% en 9-oxononanoate de méthyle (pureté : 90%) à partir de l'ozonolyse de l'oléate de méthyle dans le méthanol, à -20°C, suivie d'une étape de réduction par Zn/AcOH. Dans les mêmes conditions, d'autres solvants de réaction ont été testés (dichlorométhane, acide acétique) mais aucun ne permet d'atteindre le rendement obtenu dans le méthanol. Toutefois, l'utilisation du mélange Zn/AcOH entraîne des complications lors de l'étape de purification à cause des sels de zinc produits.<sup>158</sup> Ces sels sont difficiles à éliminer sans dégrader les aldéhydes formés.

Le tétrahydruroaluminate de lithium (LiAlH<sub>4</sub>)<sup>169,170</sup> ou le tétrahydruroborate de sodium (NaBH<sub>4</sub>)<sup>171,172</sup> ont été étudiés dans le cadre de la réduction d'ozonides.<sup>173,174</sup> Cependant, ces deux réducteurs ne permettent pas de réduire sélectivement les ozonides en aldéhydes mais conduisent dans la majorité des cas à l'alcool correspondant ou à des sous-produits issus de réarrangements.

Le DMS est couramment utilisé comme réducteur d'ozonides. Pappas *et al.*<sup>175</sup> mettent en œuvre le DMS comme réducteur d'oxydes d'aldéhydes formés au cours de l'ozonolyse de différentes oléfines. En solution dans le méthanol, les rendements en aldéhydes dépassent 70% pour chaque substrat et pour certains les rendements sont supérieurs à 90-95%. Ramachandran *et al.*<sup>163</sup> ont réalisé la réduction d'ozonides de l'oléate de méthyle avec le DMS, dans le méthanol, en 1 heure mais ne précisent pas de rendement en aldéhydes. Kula *et al.*<sup>176</sup> rapportent la synthèse d'aldéhyde à partir d'huile de ricin commerciale par ozonolyse dans le méthanol, à -20°C, suivie d'une réduction par le DMS. Le rendement en aldéhydes n'est pas donné.

L'utilisation de triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) comme réducteur d'ozonides a également été largement étudiée dans la littérature.<sup>177-180</sup> Le mécanisme de réduction d'ozonides par la triphénylphosphine a été décrit par Lorenz et Parks (Figure 72).<sup>160</sup>

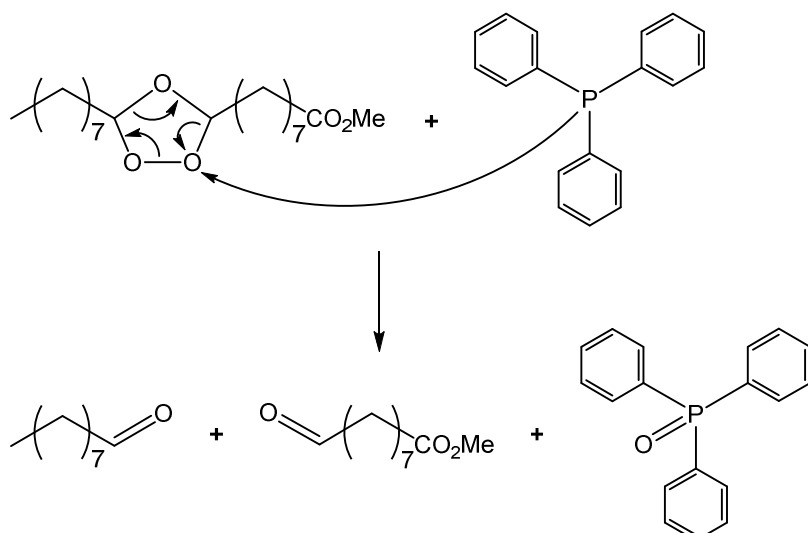


Figure 72 : Mécanisme de réduction d'ozonide par le triphénylphosphine.

Willand-Charnley *et al.*<sup>167</sup> rapportent l'ozonolyse de l'oléate de méthyle dans le dichlorométhane, à -78°C, suivie d'une étape de réduction avec PPh<sub>3</sub> comme réducteur. Dans ces conditions, le 9-oxononanoate de méthyle est synthétisé avec un rendement de 75%.

La triphénylphosphine permet la réduction des ozonides en aldéhydes avec des rendements élevés et de manière sélective. Cependant, l'oxyde de triphénylphosphine produit et l'excès de triphénylphosphine compliquent l'étape de purification. Une alternative peut venir de l'utilisation de triphénylphosphine supportée.<sup>181</sup> Dans cette optique, les travaux de Sieber *et al.*<sup>182</sup> comparent l'utilisation de triphénylphosphine, de triphénylphosphine supportée sur résine de polystyrène ainsi que de triphénylphosphine supportée sur polyéthylène glycol (PEG). Dans le cas de la réduction d'ozonides issus de dérivés du styrène, et d'aromatiques ayant une structure proche, la triphénylphosphine supportée sur PEG offre de meilleurs rendements que les deux autres réducteurs. Toutefois, la régénération de ce réducteur supporté sur PEG nécessite également l'utilisation de réactif tel que l'hydrure d'aluminium (AlH<sub>3</sub>).

L'hydrogénation catalytique a aussi été amplement décrite comme méthode de réduction d'ozonide. L'intérêt de cette méthode de réduction est la formation d'eau comme co-produit de la réaction, l'utilisation d'un catalyseur solide et de fait la possibilité de recycler ce catalyseur. Dans la littérature, quatre catalyseurs ont retenu une attention particulière : le palladium,<sup>124</sup> le palladium sur charbon,<sup>158,164,183-185</sup> le palladium sur carbonate de calcium<sup>155,186</sup> et le catalyseur de Lindlar<sup>164,184,187</sup> (palladium sur un support de carbonate de calcium, empoisonné au plomb).

Les travaux de Pryde *et al.*<sup>183</sup> décrivent l'ozonolyse de l'oléate de méthyle dans le méthanol suivie d'une étape de réduction par bullage d'hydrogène en présence de palladium sur

charbon (10% de Pd sur le catalyseur), à température ambiante. Le rendement en carbonyle dans ces conditions est de 76%. Ces travaux ont été complétés par une autre étude de Pryde et Cowan<sup>185</sup> qui vise à comparer les effets de solvants. Le mélange acétate d'éthyle et 20% d'acide acétique offre un rendement en 9-oxononanoate de méthyle de 93% (pureté : 87%) pour une étape d'hydrogénation menée à 35°C. Ces résultats sont sensiblement supérieurs à ceux obtenus dans le méthanol seul (rendement : 85%, pureté : 84%). Le n-butanol, l'acide propionique ainsi que le n-heptane en mélange avec des alcools ont été testés comme solvant d'hydrogénation, sans amélioration par rapport aux résultats précédemment cités.

Toujours dans le cadre de la réduction d'ozonides produits à partir de l'oléate de méthyle, une influence sur l'ajout de pyridine dans le solvant de réaction (méthanol) a été montrée. En effet, la composition du produit de réaction de 68,4% massique en 9-oxononanoate de méthyle dans le méthanol augmente à 88,7% massique en présence de pyridine dans le méthanol. Dans ce cas, la pyridine limite la formation d'acétal. La substitution du mélange méthanol/pyridine par un mélange dichlorométhane/pyridine diminue sensiblement la composition en 9-oxononanoate de méthyle dans le brut réactionnel de 88,7% massique à 56,6% massique, avec une formation de produits non identifiés à hauteur de 41,6% massique.

Moore *et al.*<sup>184</sup> ont réalisé une étude comparative entre le catalyseur de Lindlar et le palladium sur charbon. Dans le cas du catalyseur de Lindlar, la réduction des ozonides, formés à partir de l'oléate de méthyle dans le 2-méthoxyéthanol, a été réalisée par bullage d'hydrogène, à 15-20°C dans la solution. Dans ces conditions, le rendement en carbonyle est de 76%. La réduction à partir de palladium sur charbon, dans les mêmes conditions que précédemment, conduit à un rendement similaire de 75% en carbonyle. Néanmoins, l'ajout d'acide acétique, comme co-solvant, dans le cadre de l'étude avec le palladium sur charbon permet d'obtenir un rendement en carbonyle de 98% pour un temps de réaction de moins d'une heure et une température de réaction comprise entre 10°C et 15°C.

Toutefois, la réduction d'ozonide par hydrogénation catalytique met en jeu une solution de peroxydes (ozonides, oxydes d'aldéhyde, oligomères,...) et, en règle générale, un catalyseur pyrophorique. Il est donc nécessaire d'être attentif au mode d'introduction des réactifs. De plus, l'utilisation de solvants halogénés est limitée, dans le cadre de l'hydrogénation, en raison de leur réactivité avec l'hydrogène.<sup>186</sup> Il est donc nécessaire de favoriser des solvants non-halogénés de type alcools ou hydrocarbures.

Une synthèse des meilleurs réducteurs reportés dans la littérature pour la réduction d'ozonides a été réalisée (Tableau 12).

Tableau 12 : Réduction d'ozonides dans différentes conditions expérimentales.

Réducteur	Solvant	Température	Rendement	Réf.	Remarques
DMS	MeOH	-70°C à t.a.	70 - 95 %	163	-
		-60°C à t.a.		175	
		-10°C à t.a.		176	
Zn/AcOH	MeOH	30-35°C	92 %	158,168	Purification et élimination des sels compliqués
LiAlH <sub>4</sub> NaBH <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	-	73 - 90 %	169-174	Manque de sélectivité en aldéhydes, réduction en alcool
	Pentane	-10°C à 36°C			
	MeOH	-20°C à t.a.			
	EtOH/H <sub>2</sub> O (1/1)	25°C à 100°C			
PPh <sub>3</sub>	Dichlorométhane	-78°C à t.a.	75 %	167	Purification compliquée
			50 - 93 %	177,180	
Pd/C	MeOH	t.a.	76 %	183	Présence de solvant
		0°C	85 %	185	
H <sub>2</sub>	AcOH/AcOEt (20%)	35°C	93 %	184	
	Lindlar	10 - 15°C	76 %		
Pd/C	2-méthoxyéthanol	15 - 20°C	75 %	184	
	2-méthoxyéthanol/AcOH	15°C	98 %		

De nombreux réducteurs sont envisageables pour la réduction d'ozonides, dans divers systèmes de solvants, pour des températures voisines de 25°C.

Dans ce projet, l'étude des réducteurs s'est limitée au DMS, PPh<sub>3</sub> et le système H<sub>2</sub>/Catalyseur. En effet, ces trois réducteurs donnent des rendements supérieurs à 90%. Le meilleur résultat est obtenu dans le cadre de l'hydrogénation catalytique avec le système H<sub>2</sub>-Pd(5)/C, le rendement en carbonyle atteint 98%. A noter que dans cette bibliographie, la réduction d'ozonides sans solvant n'a jamais été mentionnée.

### II.3.3.2. Réduction en présence de DMS et PPh<sub>3</sub>

Les réactions de réduction d'ozonides ont été réalisées dans le chloroforme deutéré pour faciliter les analyses RMN <sup>1</sup>H de suivi de conversion des ozonides (cf. Partie Expérimentale, Chapitre III, paragraphe VI.3, page 79). Le sulfure de diméthyle (DMS) conduit à une conversion de 50% des ozonides présents dans le milieu, après 5h de réaction (Figure 73).

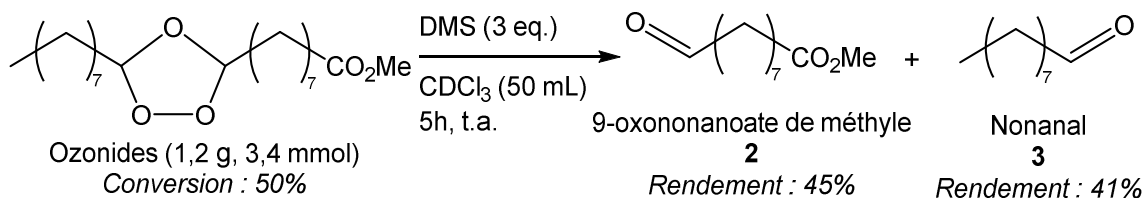


Figure 73 : Réduction d'ozonides issus d'oléate de méthyle par le DMS.

L'augmentation de ce temps de réaction n'a pas d'influence sur la conversion. Les rendements en 9-oxononanoate de méthyle et en nonanal sont respectivement de 45% et 41%. La différence de rendement entre les deux aldéhydes peut être expliquée par la volatilité du nonanal.<sup>165</sup> Malgré l'intérêt que représente le DMSO comme co-produit de ce procédé, la conversion, les rendements et le large excès de DMS ne permettent pas d'envisager un procédé intéressant, à partir de ce réducteur, dans le cadre de cette étude.

Un autre réducteur a donc été testé : la triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>). Dans ce cas, la conversion des ozonides est totale après 17 heures de réaction (Figure 74). La bonne sélectivité de ce réducteur conduit à un rendement en 9-oxononanoate de méthyle de 95%. De plus, la quantité de réducteur mise en jeu dans cette réaction (1,1 eq.) a été largement diminuée par rapport au DMS (3 eq.).

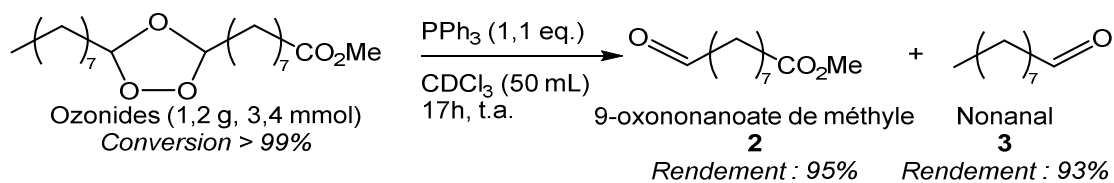
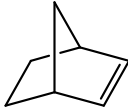
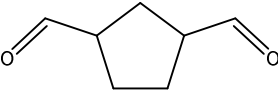
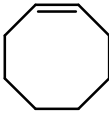
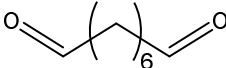
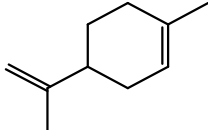
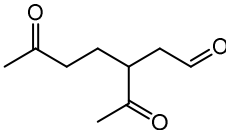
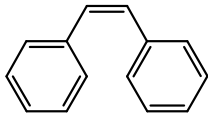
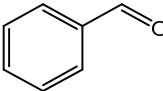

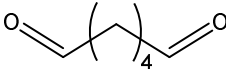
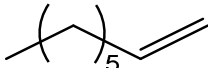
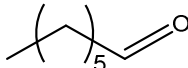
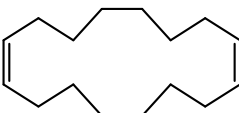
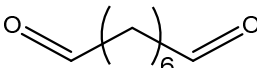


Figure 74 : Réduction d'ozonides issus de l'oléate de méthyle par PPh<sub>3</sub>.

Au vu des très bons résultats obtenus avec la triphénylphosphine, d'autres ozonides issus de molécules ayant des structures différentes ont été réduits par ce système O<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub> (Tableau 13).

Tableau 13 : Ozonolyse suivie d'une étape de réduction par  $PPh_3$ .

Entrée	Réactifs	Produits	Rendement <sup>a</sup>
1			> 99%
2			> 99%
3			> 99%
4			> 99%
5			> 99%
6			> 99%
7			> 99%

<sup>a</sup>Déterminé par CPG. Conditions : 1) Réactifs (2 mmol),  $O_3/O_2$  (1,6% mol, 200 mL.min<sup>-1</sup>),  $CH_2Cl_2$  (100 mL), -78°C. 2)  $PPh_3$  (1,5 eq. par insaturation), t.a.

Le but était de déterminer si cette méthode d'ozonolyse réductrice est applicable à d'autres composés que les esters d'acides gras. Pour chacun des substrats, les analyses par CPG montrent que le réactif est totalement consommé. De plus, après réduction des intermédiaires par  $PPh_3$ , le chromatogramme de chaque produit ne révèle la présence que d'un pic témoignant de la très bonne sélectivité de ce procédé. A noter que l'ozonolyse de ces substrats a été réalisée à -78°C dans le dichlorométhane pour limiter les risques liés à la production d'ozonides de réactivité inconnue.

Comme il a été mentionné dans le paragraphe précédent, la formation de  $Ph_3PO$  et l'excès de  $Ph_3P$  complique la mise au point d'une méthode de purification des produits de réaction. Une technique, utilisée au laboratoire, consiste à faire précipiter un maximum de  $Ph_3PO$  dans un minimum d'éther diéthylique à froid (0-5°C) avant de réaliser la méthode de purification de l'aldéhyde-ester par distillation sous vide ou par colonne de silice (cf Partie expérimentale, paragraphe II.4). Le recyclage de cet oxyde de triphénylphosphine nécessite l'utilisation de composés tels que le trichlorosilane ( $HSiCl_3$ ) et la diméthyle aniline



(Me<sub>2</sub>NPh).<sup>188</sup> Il n'est donc pas concevable dans l'optique de ce projet d'utiliser de tels produits car les critères environnementaux ne seraient pas respectés.

### II.3.3.3. Réduction par hydrogénation catalytique

L'avantage de l'hydrogénation catalytique, comme méthode de réduction des ozonides, réside essentiellement dans la formation de l'eau comme co-produit et dans la possibilité de recycler le catalyseur solide. L'étude bibliographique des différents catalyseurs (cf. Tableau 12) a porté le choix du catalyseur sur le palladium supporté sur charbon actif. Une première synthèse a donc été menée dans CDCl<sub>3</sub>, à température ambiante, par bullage d'hydrogène dans le milieu avec 10% massique de catalyseur contenant 5% massique de palladium sur un support de charbon actif (Figure 75).

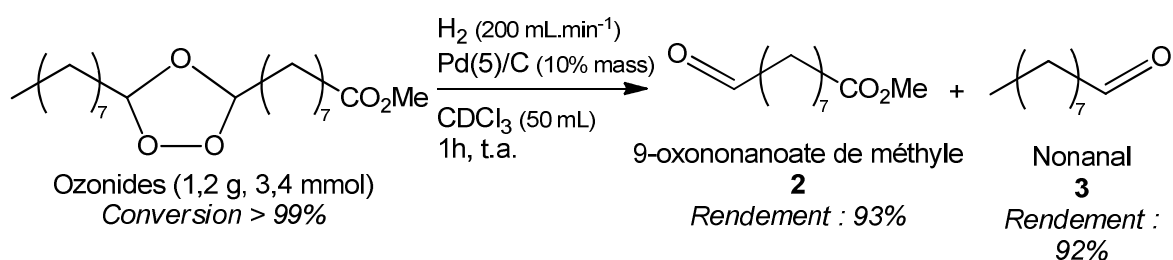


Figure 75 : Réduction d'ozonides issus de l'oléate de méthyle par hydrogénation catalytique.

Dans ces conditions, après 1 heure de réaction, la conversion en ozonide est totale (disparition du signal des protons du cycle trioxolane en RMN <sup>1</sup>H, cf. Annexe 9) et le rendement en 9-oxononanoate de méthyle est de 93 %.

A température ambiante, les ozonides de l'oléate de méthyle sont liquides, ce qui permet donc d'envisager une hydrogénation catalytique directement dans un milieu d'ozonides purs. L'étude bibliographique réalisée précédemment ne fait pas mention de réduction, par hydrogénation catalytique, sans solvant. Dans ces conditions, l'ajout du catalyseur (pyrophorique) doit se faire progressivement car les ozonides sont des peroxydes et peuvent réagir violemment avec le catalyseur. Dans les mêmes conditions que précédemment, la réduction par hydrogénation catalytique d'ozonides de l'oléate de méthyle a été réalisée, sans solvant, directement par bullage de H<sub>2</sub> dans le milieu (Figure 76).

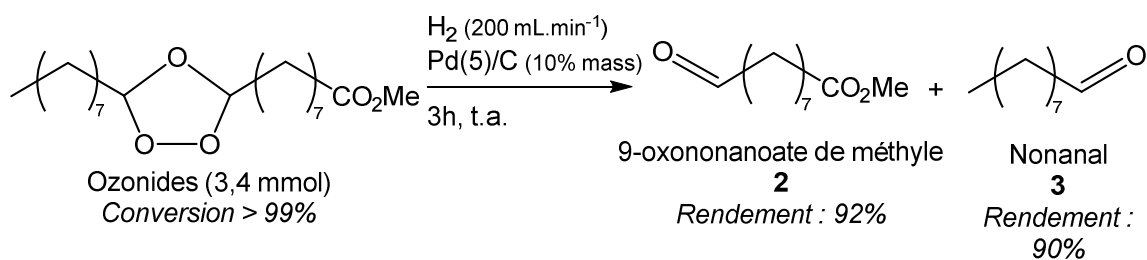


Figure 76 : Réduction d'ozonides issus de l'oléate de méthyle par hydrogénation catalytique, sans solvant.

La conversion des ozonides n'est complète qu'après 3h de réaction tandis que la réaction dans le  $\text{CDCl}_3$  était totale après 1h. Cependant, le rendement en 9-oxononanoate de méthyle est comparable et atteint 92% dans ces conditions. Le solvant n'influence donc pas le rendement mais augmente la vitesse de réaction. Une plus grande solubilité de  $\text{H}_2$  dans  $\text{CDCl}_3$  que dans le mélange ozonide-catalyseur pourrait être à l'origine de ce résultat.

#### *II.3.4. CONCLUSIONS*

L'ozonolyse de l'oléate de méthyle permet la conversion totale du substrat et la formation sélective des ozonides dans plusieurs solvants aprotiques, à température ambiante. L'ozonolyse de l'acide oléique dans ces conditions n'a pas permis d'atteindre les résultats obtenus à partir de l'ester méthylique. L'ozonolyse réalisée directement dans l'oléate de méthyle pur par bullage d'un mélange  $\text{O}_3/\text{O}_2$ , à température ambiante, conduit à une synthèse sélective des ozonides.

La réduction des ozonides de l'oléate de méthyle par le DMS n'a pas permis d'atteindre une conversion suffisante pour développer cette méthode de réduction. L'utilisation de  $\text{PPh}_3$  dans les mêmes conditions a permis d'atteindre une conversion totale des ozonides ainsi que des rendements supérieurs à 90%. Toutefois, le recyclage de  $\text{Ph}_3\text{PO}$  nécessite l'utilisation de produits toxiques, onéreux et difficiles à mettre en œuvre. L'hydrogénation catalytique a donc été étudiée car ce système a pour avantage de générer de l'eau comme co-produit et donne un rendement en 9-oxononanoate de méthyle similaire à celui obtenu à partir du  $\text{Ph}_3\text{P}$ .

### **II.4. OZONOLYSE REDUCTRICE D'ESTERS GRAS D'HUILE DE COLZA**

En raison de ces résultats prometteurs et dans le but d'optimiser ce procédé, l'ozonolyse et l'hydrogénation catalytique comme méthode de réduction d'ozonides a été appliquée à un substrat moins onéreux que l'oléate de méthyle (199 € les 25g, Sigma Aldrich) : un mélange d'esters méthyliques produit à partir de l'huile de colza (3€/kg soit 0,075€ les 25g). Même en prenant en compte l'étape de transestérification pour produire les esters méthyliques, l'huile de colza reste moins onéreuse que l'oléate de méthyle commercial.

#### *II.4.1. PREPARATION D'ESTER GRAS A PARTIR DE L'HUILE DE COLZA*

La production des esters méthyliques à partir de l'huile de colza est décrite dans le paragraphe II.2.3.1 de la partie expérimentale. Une méthanolyse de l'huile de colza a permis la production d'un mélange d'esters méthyliques saturés et insaturés ainsi que du glycérol. Après l'élimination du glycérol, un mélange d'esters méthyliques est obtenu avec une distribution donnée dans la Figure 77.

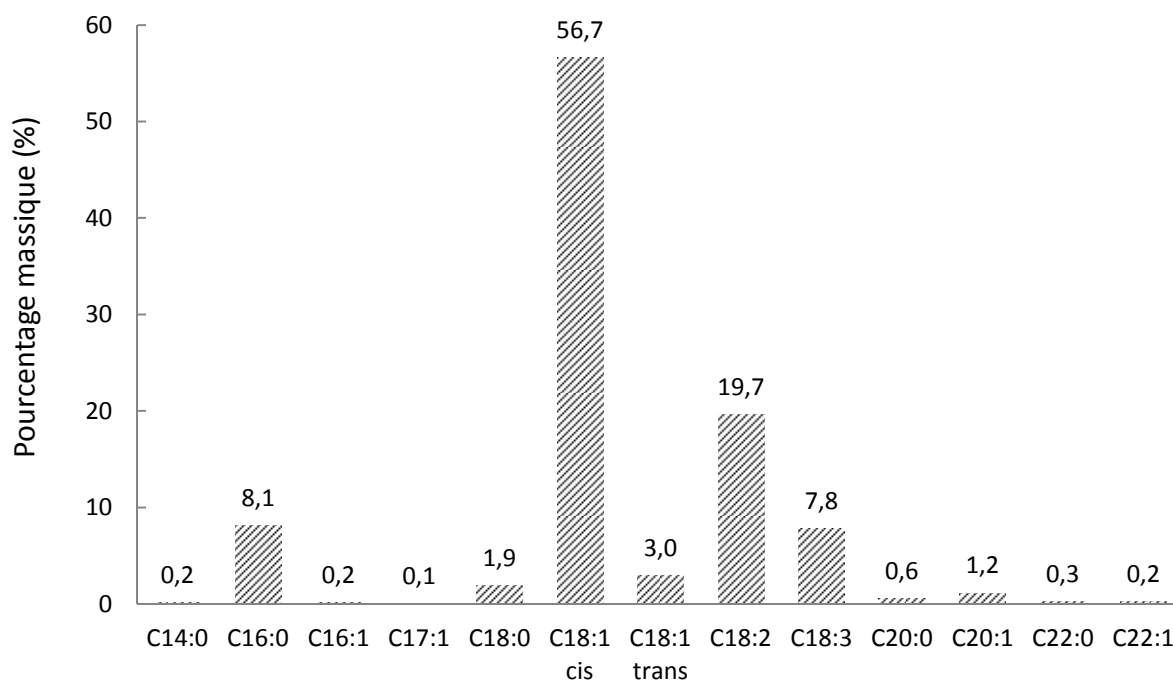


Figure 77 : Distribution des différents esters méthyliques de l'huile de colza.

Les esters méthyliques majoritaires sont l'oléate de méthyle (C18:1 - 56,7% massique), le linoléate de méthyle (C18:2 - 19,7% massique) et le linoléate de méthyle (C18:3 - 7,8% massique). La quantité totale d'esters méthyliques insaturés représente 88,9% massique du mélange. Les esters méthyliques saturés sont majoritairement le palmitate de méthyle (C16:0 - 8,1% massique) et le stéarate de méthyle (C18:0 - 1,9% massique). L'indice d'iode de ce mélange d'esters méthyliques est égal à 93.

Au vu de cette distribution, pour 1 g d'esters méthyliques d'huile de colza, il y a 0,388 mmol d'esters méthyliques saturés qui ne réagiront pas au cours de l'ozonolyse réductrice, 2,98 mmol d'esters méthyliques insaturés dont 4,17 mmol d'insaturations (en prenant en compte le linoléate et le linoléate de méthyle qui possèdent respectivement 2 et 3 insaturations par chaîne grasse). Ce mélange ainsi obtenu a été directement utilisé comme matière première brute en substitution de l'oléate de méthyle pur.

#### II.4.2. OZONOLYSE DES ESTERS GRAS D'HUILE DE COLZA

Suite à l'étude menée à partir de l'oléate de méthyle, l'ozonolyse des esters gras d'huile de colza a directement été menée sans solvant, à température ambiante. Les conditions opératoires sont décrites dans la partie expérimentale, paragraphe II.2.3.2 : bullage du mélange  $O_3/O_2$  (1,6 % molaire,  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), sans solvant, à température ambiante (Figure 78).

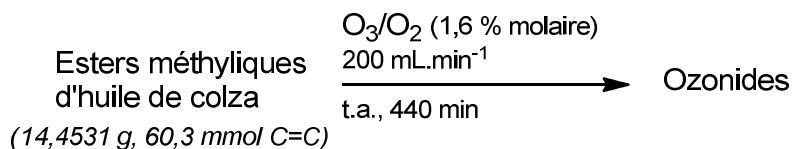


Figure 78 : Ozonolyse des esters méthyliques d'huile de colza.

La conversion des insaturations, présentes dans le milieu, est totale pour un ratio ozone/insaturations de 1,08.

Dans ces conditions, une hausse de la température du milieu a été observée. De ce fait, une étude de l'exothermicité de l'ozonolyse a été réalisée dans des conditions visant à simuler au maximum des conditions adiabatiques, c'est-à-dire en calorifugeant au mieux le réacteur (Figure 79). Ainsi, une élévation de température de 96% a été observée suite à l'ozonolyse de 14,4531 g (60,3 mmol d'insaturations) d'esters méthyliques.

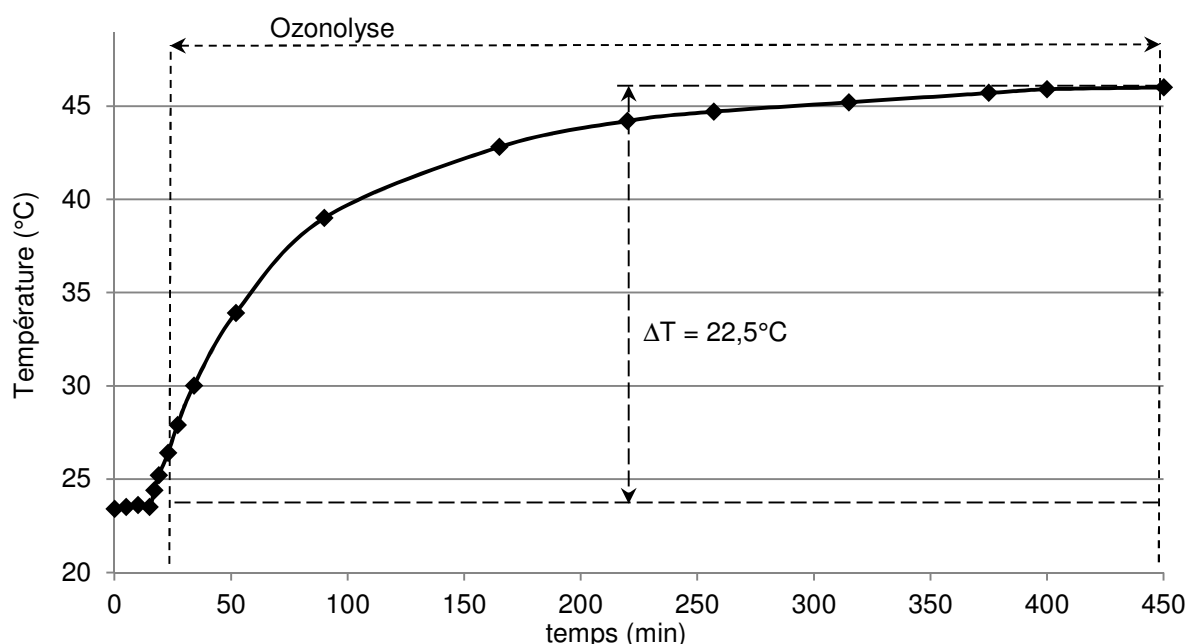


Figure 79 : Suivi de la température du milieu réactionnel lors de l'ozonolyse, sans solvant des esters méthyliques issus de l'huile de colza.

L'allure de la courbe de température laisse à penser, cependant, que le système n'est pas parfaitement adiabatique ou alors que l'énergie libérée par la réaction est absorbée par les esters méthyliques saturés qui ne réagissent pas ou par les ozonides formés. Cette étude n'a pas été approfondie par manque de temps. Toutefois, il est possible d'évaluer la chaleur dissipée au cours de cette réaction à l'aide des travaux de Borghi *et al.*<sup>189</sup> qui a déterminé la capacité calorifique de l'oléate de méthyle ( $410 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). En approximant la capacité calorifique du mélange d'esters méthyliques à celui de l'oléate de méthyle (représentant plus de 56% massique du mélange et 64 % massique d'esters produisant l'aldéhyde-ester en

C9), l'ozonolyse des 14 g d'esters méthyliques d'huile de colza a libéré 556 J. A plus grande échelle, l'exothermicité de cette réaction peut entraîner des complications vis-à-vis de la stabilité des ozonides à cause de l'augmentation de la température. Toutefois, un système de récupération de la chaleur dissipée éviterait cette hausse de température.

L'ozonolyse des esters gras d'huile de colza a été réalisée jusqu'à une échelle de 90g de matières premières.

### II.4.3. HYDROGENATION CATALYTIQUE DES OZONIDES D'ESTERS GRAS D'HUILE DE COLZA

A partir du brut réactionnel obtenu après ozonolyse des esters méthyliques de l'huile de colza, une hydrogénation sans solvant par bullage de H<sub>2</sub> directement dans le milieu - composé seulement des ozonides d'esters méthyliques et du catalyseur - a été menée (Figure 80). Dans ces conditions, la conversion de tous les ozonides (disparition du signal en RMN <sup>1</sup>H) est totale après 9,5 h de réaction. Le rendement en 9-oxononanoate de méthyle est de 91 %, proche de celui obtenu à partir de l'oléate de méthyle. Ce rendement a été calculé en prenant en compte les différents acides gras conduisant à la formation de cet aldéhyde-ester en C<sub>9</sub>.

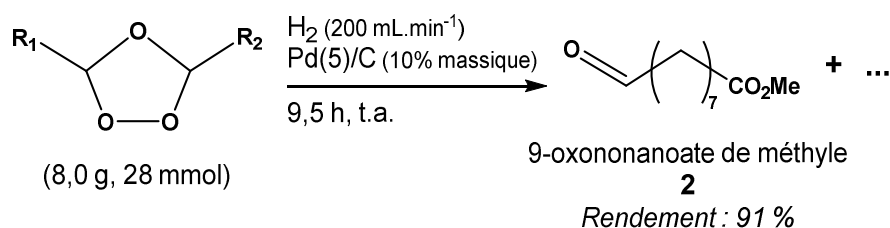


Figure 80 : Hydrogénation catalytique des ozonides d'esters gras d'huile de colza.

#### II.4.3.1. Influence de la quantité de catalyseur

La quantité de catalyseur mise en jeu dans la réaction a été étudiée par diminution du pourcentage massique de catalyseur introduit (Tableau 14). Comme attendu, la diminution de la masse de catalyseur dans la réaction augmente le temps de réaction à 12,25 h pour 7,5 % massique de Pd(5)/C et 16,5 h pour 5 % massique de Pd(5)/C. La diminution de la quantité de catalyseur n'a pas d'influence sur le rendement de la réaction.

Tableau 14 : Hydrogénation catalytique des ozonides issus d'esters méthyliques de l'huile de colza.

Ozonides d'esters méthyliques d'huile de colza (8,0 g, 28 mmol)

$\xrightarrow[\text{t.a.}]{\text{H}_2 (200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1})}$

9-oxononanoate de méthyle **2** + ...

Entrée	Catalyseur	Quantité de catalyseur (%mass)	Temps <sup>a</sup> (h)	Rendement <sup>b</sup> (%)
1	Pd(5)/C	10	9,5	91
2	Pd(5)/C	7,5	12,25	89
3	Pd(5)/C	5	16,5	91

<sup>a</sup> Jusqu'à conversion totale des ozonides - <sup>b</sup> Rendement isolé

#### II.4.3.2. Recyclage du catalyseur

Le recyclage du Pd(5)/C a par la suite été envisagé. Dans ce but, une étude sur la recyclabilité du catalyseur a été menée à partir de la réaction modèle avec 10 % massique de Pd(5)/C (Figure 81). Pour cela, le catalyseur a été mis en jeu dans l'étape de réduction comme précédemment (Ozonides (20 mmol), Pd(5)/C (10 % mass), H<sub>2</sub> (200 mL.min<sup>-1</sup>), 9,5 h, température ambiante), récupéré par filtration puis introduit de nouveau dans un cycle catalytique.

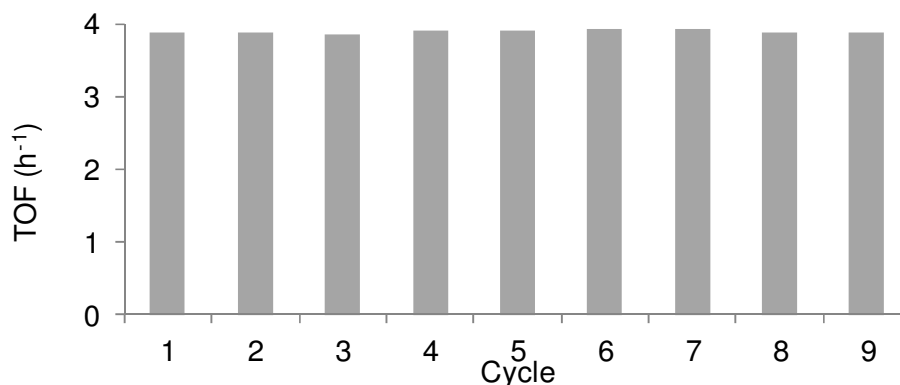


Figure 81 : Etude du recyclage du catalyseur Pd(5)/C au cours de la réduction des ozonides issus des esters méthyliques d'huile de colza.

Après neuf cycles catalytiques, le catalyseur offre une réduction totale des ozonides après 9,5 h et une sélectivité en aldéhyde constante. Expérimentalement, une perte maximum de 5 % massique de catalyseur a été observée en grande partie due à l'étape de filtration du catalyseur à l'issue de la réduction. Il est donc possible de recycler Pd(5)/C dans ce procédé, ce qui est un atout majeur pour la production du 9-oxononanoate de méthyle et permet d'envisager la réduction en système continu.

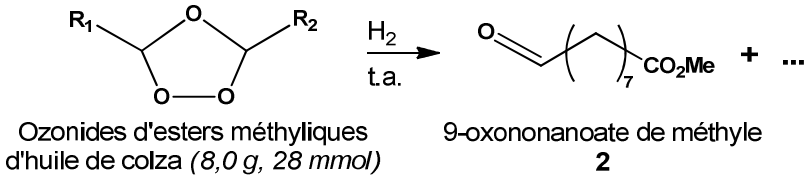
#### II.4.3.3. Lixiviation du métal

Une étude a été réalisée sur la lixiviation du palladium, déposé sur le catalyseur, dans le milieu réactionnel. En effet, l'utilisation de catalyseur hétérogène peut conduire à une perte de métal dans le milieu. Après plusieurs recyclages du catalyseur, cette quantité de métal dissous dans le milieu peut augmenter et fausser l'activité du catalyseur. Pour mesurer la quantité de métal dissoute dans le milieu, une analyse par ICP-AES a été réalisée sur le brut réactionnel d'un cycle catalytique. Une quantité de moins de 5 ppm de Pd a été mesurée dans l'échantillon. De plus, une autre expérience a été effectuée où l'hydrogénation catalytique d'ozonides issus d'esters méthyliques d'huile de colza a été conduite jusqu'à 50% de conversion en ozonides. L'agitation est arrêtée et le catalyseur a été extrait du milieu avant que le brut réactionnel ne soit de nouveau placé sous H<sub>2</sub>. Ainsi, nous n'avons pas observé d'évolution de la conversion en ozonides dans le milieu dès lors que le catalyseur a été retiré. Ces deux expériences montrent que le palladium est bien stabilisé sur le catalyseur et que la très faible lixiviation de métal dans le milieu n'a pas d'influence sur l'activité du catalyseur.

#### II.4.3.4. Quantité d'hydrogène introduit

L'étape de réduction a été étudiée avec un bullage d'hydrogène de 200 mL.min<sup>-1</sup>, ce qui signifie un très large excès (138 eq.) de H<sub>2</sub> dans les conditions opératoires décrites. Dans le but de réduire la quantité d'hydrogène, celui-ci a été introduit sous pression dans un autoclave. La synthèse a été réalisée sous une pression de 16 bar (1,5 eq.) de H<sub>2</sub>, à température ambiante (Tableau 15).

Tableau 15 : Hydrogénation catalytique des ozonides d'esters méthyliques d'huile de colza.

				
Ozonides d'esters méthyliques d'huile de colza (8,0 g, 28 mmol)		9-oxononanoate de méthyle <b>2</b>		
Entrée	Catalyseur	Quantité de catalyseur (%mass)	Temps <sup>a</sup> (h)	Rendement <sup>b</sup> (%)
1	Pd(5)/C <sup>c</sup>	10	9,5	91
2	Pd(5)/C <sup>d</sup>	10	0,54	92

<sup>a</sup> Jusqu'à conversion totale des ozonides - <sup>b</sup> Rendement isolé - <sup>c</sup> H<sub>2</sub> (200 mL.min<sup>-1</sup>)

<sup>d</sup> P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 16 bar

Dans ces conditions, la réduction des ozonides est totale après 0,54 h, diminuant ainsi significativement le temps de réaction. Le rendement en 9-oxononanoate de méthyle n'a pas

été affecté par cette méthode d'introduction de H<sub>2</sub> et atteint 92 %. Aucune trace d'alcool-ester, issu de la réduction de l'aldéhyde-ester, n'a été détectée par analyse RMN <sup>1</sup>H du brut réactionnel.

#### II.4.4. PURIFICATION DU 9-OXONONANOATE DE METHYLE

Pour la suite du projet, il est important de travailler avec des produits ayant une grande pureté (>95%) pour les étapes ultérieures de fonctionnalisation du 9-oxononanoate de méthyle. En effet, comme le montre la Figure 82, l'analyse par CPG/SM du brut réactionnel d'hydrogénation catalytique d'ozonides d'esters méthyliques montre les différents produits de réaction.

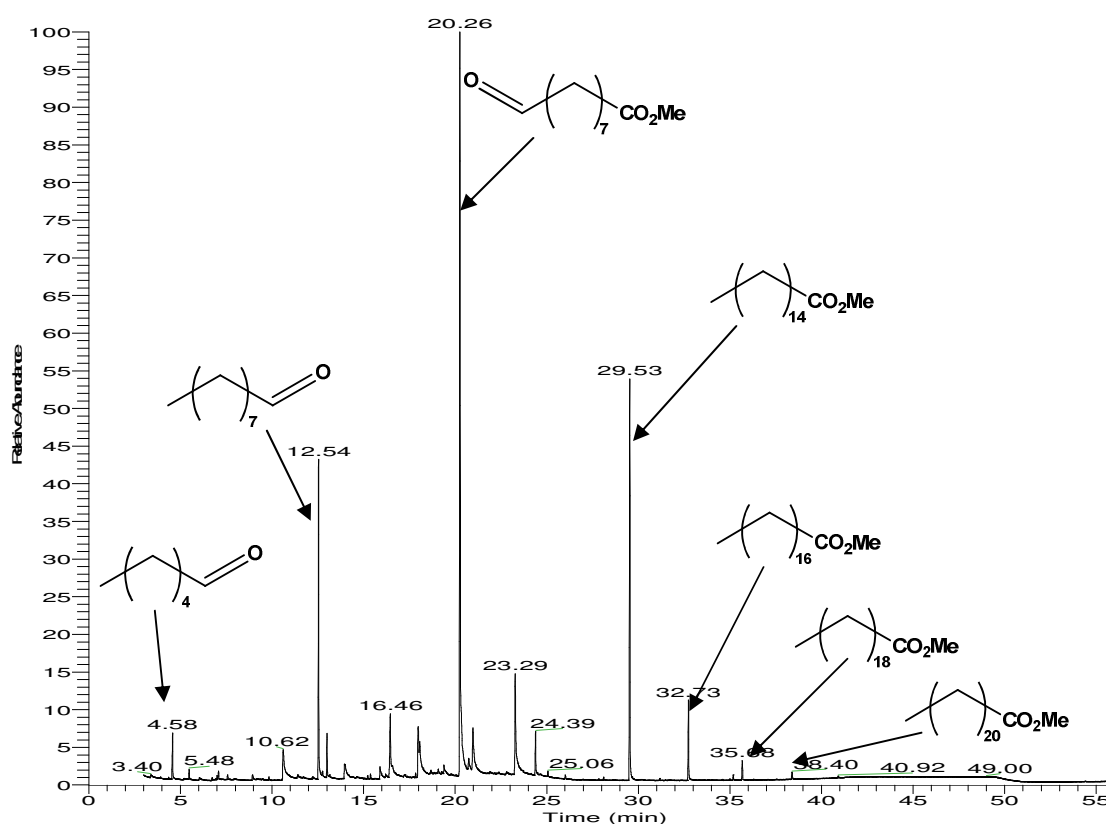


Figure 82 : Analyse CPG/SM d'un brut réactionnel d'hydrogénation catalytique d'ozonides d'esters méthyliques d'huile de colza.

Les esters méthyliques saturés avec une chaîne grasse de 16 à 22 atomes de carbones, n'ayant pas réagi, sont présents. Les aldéhydes issus de la coupure oxydante sont également analysés. Toutefois, le propanal et le 1,3-propanedial n'ont pas été détectés, leur faible température d'ébullition (Tableau 16) pouvant conduire à leur élimination au cours de la réaction. Après purification, les co-produits se retrouvent dans différentes fractions : les plus volatils (hexanal, nonanal) sont les premiers composés à être éliminés, suivis du 9-oxononanoate de méthyle et pour finir les esters gras saturés n'ayant pas réagi.



Tableau 16 : Température d'ébullition des produits issus de la réduction des ozonides des esters méthyliques de l'huile de colza.

Composé	Tébullition à 760 mmHg (°C)
Propanal	48
1,3-Propanedial	108
Hexanal	130
Nonanal	195
9-oxononanoate de méthyle	249
PPh <sub>3</sub> O	360
PPh <sub>3</sub>	377
Palmitate de méthyle	332
Stéarate de méthyle	355

Deux méthodes de purification ont été utilisées dans le cadre de ces travaux : la distillation sous vide et la purification sur colonne de silice (SiO<sub>2</sub>). La procédure pour chacune des deux méthodes a été décrite dans la partie expérimentale (paragraphe II.4).

Compte tenu des différences de température d'ébullition (Tableau 16) des différents produits issus de la réduction des ozonides de l'oléate de méthyle et plus généralement des esters méthyliques de l'huile de colza, il est possible de séparer ces produits par distillation.

Les températures d'ébullition élevées conduisent à réaliser cette distillation sous vide (7-8 mbar) pour diminuer les températures de chauffe et limiter la dégradation des produits à purifier. Ainsi, la distillation sous vide permet de séparer le 9-oxononanoate de méthyle (90°C à 7 mbar, pureté ≈ 95%) des autres composés présents dans le brut réactionnel.

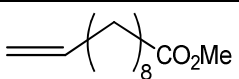
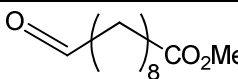
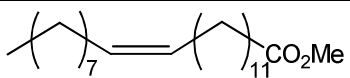
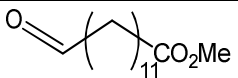
La distillation sous vide ne nécessite pas de solvant mais consomme une grande quantité d'énergie pour le chauffage.

La colonne de silice est réalisée à température ambiante mais requiert une quantité de solvant proportionnelle à la quantité de produit à purifier. Ainsi à l'échelle du laboratoire, la purification sur colonne de silice offre un confort en termes de temps de travail et de haute pureté du produit final (> 99 %). Toutefois, à une échelle plus importante (semi-pilote, pilote), la distillation fractionnée sous vide s'avère la méthode de purification la plus appropriée. Dans le cadre de ces travaux, la distillation sous vide a permis de produire le 9-oxononanoate de méthyle avec une pureté maximale de 95 %. Toutefois, l'optimisation de la distillation permettrait d'atteindre les valeurs obtenues après purification sur colonne de SiO<sub>2</sub>.

## II.5. SYNTHÈSE D'ALDÉHYDE-ESTER DE LONGUEUR DE CHAÎNE CARBONÉE VARIABLE

Dans le but de développer une gamme de monomères (et de polymères) issus de cette coupure oxydante, d'autres substrats possédant des chaînes carbonées de longueurs différentes ont été préparés via l'ozonolyse et l'hydrogénation catalytique sans solvant, à température ambiante. Ainsi, d'autres molécules plateformes ont été synthétisées par le procédé développé dans le cadre des esters méthyliques d'huile de colza. L'utilisation d'esters méthyliques tels que l'undécénoate de méthyle (C11) et l'érucate de méthyle (C22), comme matières premières, a permis la synthèse de plusieurs grammes (6 à 15 g) d'aldéhyde-ester, respectivement, en C<sub>10</sub> et en C<sub>13</sub> avec de bons rendements (Tableau 17).

Tableau 17 : Application du procédé d'ozonolyse réductrice pour la synthèse d'aldéhyde-ester à chaîne grasse de 10 et 13 atomes de carbone.

Substrat	Conversion	Produit	Rdt
undécénoate de méthyle 	>99 %		93 %
cis-13-érucate de méthyle 	>99 %		94 %

Conditions : O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (1,6 % mol), Pd(5)/C (10 % massique), H<sub>2</sub> (1,5 eq.), t.a.

## II.6. CONCLUSIONS

L'ozonolyse réductrice d'une molécule modèle, l'oléate de méthyle, a permis la mise au point d'un procédé plus respectueux de l'environnement. En effet, l'ozonolyse est réalisée sans solvant, à température ambiante, à partir d'un mélange O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (1,6 % mol) comme seul réactif. Dans les conditions de réaction, la formation sélective d'ozonides est observée et le seul co-produit de cette étape est l'oxygène moléculaire n'ayant pas réagi. Ensuite, la mise au point de l'étape de réduction des ozonides a permis de confirmer l'intérêt de l'hydrogénation catalytique en tant que procédé économe en atome. En effet, l'hydrogène réduit les ozonides présents dans le milieu pour ne former comme sous-produit que de l'eau. Cette réduction réalisée à température ambiante, sans solvant, permet la production du 9-oxononanoate de méthyle avec un rendement de 92 %. Néanmoins, le coût de l'oléate de méthyle comme réactif limite les applications industrielles de ce procédé. Par conséquent, la suite de l'étude a porté sur l'utilisation d'une matière première moins onéreuse : l'huile de colza. Par sa composition en acides gras, cette huile représente une matière première de choix pour la synthèse du 9-oxononanoate de méthyle. En effet, elle est constituée à plus de 85 % d'acides gras conduisant à la synthèse de l'aldéhyde-ester en C<sub>9</sub> souhaité. Toutefois,

l'huile de colza a subi une étape de méthanolyse avant son utilisation pour obtenir un mélange d'esters méthyliques. La synthèse du 9-oxononanoate de méthyle a été réalisée à partir d'ester méthylique d'huile de colza par ozonolyse sans solvant, à température ambiante, suivie d'une réduction des ozonides par hydrogénation catalytique en présence de 10 % massique de Pd(5)/C. L'ozonolyse réductrice de ce mélange d'esters méthyliques a permis de produire le 9-oxononanoate de méthyle avec un rendement de 92%.

Dans le but de développer un procédé le plus économe possible, le recyclage du catalyseur ainsi que la quantité de H<sub>2</sub> mise en œuvre dans l'étape de réduction ont été étudiés. Le catalyseur est recyclable puisqu'il n'y a pas de perte de rendement après neuf cycles catalytiques. L'hydrogénation sous pression a permis de réduire considérablement la quantité de H<sub>2</sub> engagée mais aussi de diminuer le temps de réaction de manière significative. Dans ces conditions, des aldéhyde-esters - possédant une chaîne carbonée allant de 9 à 13 atomes de carbone - ont été obtenus avec un rendement supérieur à 90 %. La mise au point de la méthode de purification de ces aldéhyde-esters a permis d'obtenir les produits désirés avec des puretés supérieures à 95%. Pour la suite du projet, plus de 100 g de 9-oxononanoate de méthyle ont été synthétisés, au laboratoire, suivant ce procédé et utilisés soit dans les étapes de fonctionnalisation ultérieures, soit distribués aux partenaires comme référence ou réactif.

CHAPITRE V : FONCTIONNALISATION DU  
9-OXONONANOATE DE METHYLE POUR LA  
SYNTHESE DE MONOMERES



Après la mise au point d'une méthode de production du 9-oxononanoate de méthyle performante et respectueuse de l'environnement, le but du projet FatClevAld est de produire des monomères à partir de cette molécule plateforme (Figure 83).

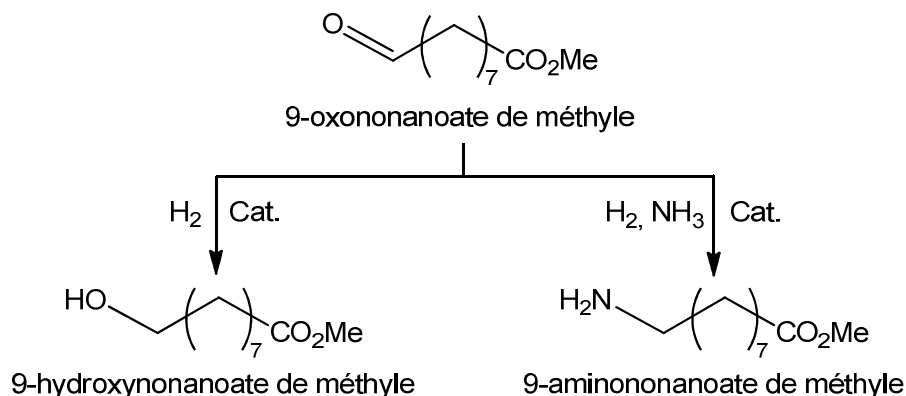


Figure 83 : Fonctionnalisation d'une molécule plateforme en monomères.

Deux types de monomères ont été ciblés : un alcool-ester (9-hydroxynonanoate de méthyle) par hydrogénation catalytique et un amino-ester (9-aminononanoate de méthyle) par amination réductrice, dans le but de produire respectivement des polyesters et des polyamides.

## I. HYDROGENATION SELECTIVE DE LA FONCTION ALDEHYDE

La réduction de la fonction aldéhyde du 9-oxononanoate de méthyle pour former le 9-hydroxynonanoate de méthyle comme monomère a été étudiée par hydrogénation catalytique (Figure 84).

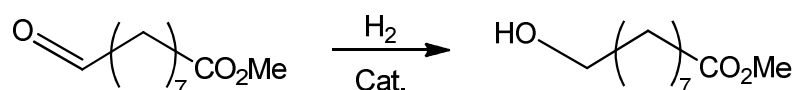


Figure 84 : Fonctionnalisation du 9-oxononanoate de méthyle en 9-hydroxynonanoate de méthyle.

Cet alcool-ester sera ensuite utilisé dans une étape de polymérisation pour produire un polyester bio-sourcé. Toutefois, cette étape de polymérisation ne fait pas partie des travaux de ce projet et ne sera pas décrite ici.

### I.1. ETAT DE L'ART

Dans la littérature, plusieurs stratégies ont été menées pour la production du 9-hydroxynonanoate de méthyle : soit à partir du 9-oxononanoate de méthyle, soit à partir

des ozonides issus de l'oléate de méthyle. Les réducteurs les plus couramment utilisés sont le tétrahydroborate de sodium<sup>173,190</sup> ( $\text{NaBH}_4$ ), le tétrahydroaluminate de lithium<sup>173</sup> ( $\text{LiAlH}_4$ ) ou l'hydrogénation catalytique.<sup>191-193</sup>

Toutefois, l'emploi de  $\text{LiAlH}_4$  en tant que réducteur n'est pas sélectif pour la réduction de la fonction aldéhyde ou du motif trioxolane (ozonide). En effet,  $\text{LiAlH}_4$  est un réducteur puissant et conduit à la formation de diols après réduction également de la fonction ester ou acide.<sup>173</sup>

Par contre, Sousa et Bluhm<sup>173</sup> rapportent la réduction d'ozonides de l'oléate de méthyle par  $\text{NaBH}_4$  dans un système de solvant hétérogène (chloroforme-eau-éthanol) pour former l'acide 9-hydroxynonanoïque avec un rendement de 46%. De même, Matikainen *et al.*<sup>194</sup> ont conduit la réduction du 9-oxononanoate de méthyle dans le méthanol par  $\text{NaBH}_4$  pour produire l'alcool-ester correspondant avec un rendement de 72%.

Flippin *et al.*<sup>195</sup> décrivent un système borane-sulfure de diméthyle ( $\text{BH}_3\text{-DMS}$ ) comme réducteur d'ozonides issus de l'oléate de méthyle avec un rendement en alcool-ester de 96%. Toutefois, l'utilisation de quatre équivalents de  $\text{BH}_3\text{-DMS}$  et les étapes de traitement liés à l'utilisation de borane ne permettent pas d'envisager cette méthode de réduction pour cette étude.

L'hydrogénation catalytique d'aldéhyde est la méthode la plus décrite en raison des différents catalyseurs mis en jeu dans ce procédé. Le nickel de Raney,<sup>191-193</sup> le nickel sur célite,<sup>196</sup> le platine<sup>191,192</sup> et le ruthénium<sup>192</sup> sont les catalyseurs les plus couramment utilisés.

Le brevet de Pfeiffer *et al.*<sup>193</sup> décrit la synthèse du 9-hydroxynonanoate de méthyle à partir d'ozonides issus de l'oléate de méthyle par hydrogénation catalytique avec le nickel de Raney. Sous une pression de  $\text{H}_2$  allant de 62 à 75 bar avec une température de réaction de 60 à 85°C, le rendement en alcool-ester varie de 76 à 79,5 %.

Pryde *et al.*<sup>192</sup> se sont intéressés à la réduction de l'aldéhyde-ester mais aussi des hydroperoxydes formés par réactivité des oxydes d'aldéhydes avec les alcools utilisés comme solvant d'ozonolyse (Figure 64, page 98). La réduction des hydroperoxydes ne donne pas de résultats aussi intéressants que ceux obtenus à partir du 9-oxononanoate de méthyle et ne seront donc pas décrits. Une première étude du solvant de réduction a été menée soit dans le tétrahydrofurane (THF) soit dans l'acétate d'éthyle avec le nickel de Raney comme catalyseur. La réduction est totale après 4,5 h, dans le THF, pour des pressions de  $\text{H}_2$  allant de 35 à 63 bar, une température de réaction de 100-110°C. Un rendement en alcool-ester de 84,6% est obtenu. Dans l'acétate d'éthyle, la réaction est totale après 8,75 h, pour une pression de  $\text{H}_2$  de 35 bar, une température de réaction de 120°C et donne un rendement en alcool-ester de 85,6%. Une dernière réduction dans l'acétate d'éthyle à partir de ruthénium supporté sur charbon a été menée. La réaction est totale après

4 h pour une pression de H<sub>2</sub> de 35 bar, une température de réaction de 100°C et le rendement en alcool-ester est de 83%.

White *et al.*<sup>191</sup> réalisent la réduction du 9-oxononanoate de méthyle par hydrogénation catalytique, dans le méthanol, avec comme catalyseur le nickel de Raney, pour des pressions de H<sub>2</sub> de 40 à 70 bar et des températures de réaction de 80 à 100°C. Dans ces conditions, ils revendiquent un rendement en 9-hydroxynonanoate de méthyle de 91%.

L'hydrogénation catalytique offre les meilleurs résultats pour la synthèse de l'alcool-ester à partir du 9-oxononanoate de méthyle. Les conditions de températures et de pressions décrites varient et seront fixées à 50°C et à 50 bar de H<sub>2</sub> au cours de ces travaux.

## I.2. REDUCTION SELECTIVE DE L'ALDEHYDE-ESTER

Dans les conditions opératoires suivantes : Pd(5)/C, température ambiante, 1,5 éq. de H<sub>2</sub>, sans solvant, la réduction des ozonides n'a pas conduit à la formation d'alcool-ester. C'est pourquoi l'étude de la réduction de la fonction aldéhyde en alcool a été étudiée en présence de solvant et de différents catalyseurs (Tableau 18).

Tableau 18 : Hydrogénation catalytique du 9-oxononanoate de méthyle.

9-oxononanoate de méthyle **2**  $\xrightarrow[\text{Catalyseur}]{\text{H}_2}$  9-hydroxynonanoate de méthyle **4**

Entrée	Catalyseur <sup>a</sup>	Solvant	Temps (h)	Conv. <b>2</b> (%)	Rendement <sup>b</sup> <b>4</b> (%)
1	Pd(5)/C	n-Heptane	4,0	72	81
2	Pt(5)/C	n-Heptane	4,0	76	84
3	Ni Raney	n-Heptane	4,0	>99	79
4	Ni Raney	MeOH	1,5	>99	92
5	Ni Raney	n-Heptane	1,5	29	28
6	Pd(5)/C	MeOH	1,5	42	40
7	Pd(5)/C	MeOH	4,0	>99	93

<sup>a</sup> 10%mass, <sup>b</sup> Rendement isolé.

Conditions : **2** (5.4 mmol), P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 bar, T= 50°C, 30 mL.

La réduction sélective par hydrogénation catalytique a été réalisée en présence de Pd(5)/C, dans un premier temps, afin de développer un procédé de synthèse du 9-hydroxynonanoate de méthyle avec le même catalyseur que l'étape précédente (Tableau 18, Entrée 1). La réduction du 9-oxononanoate de méthyle avec ce catalyseur dans l'heptane, à 50°C, et pour une pression en H<sub>2</sub> de 50 bar conduit à la conversion de 72% de l'aldéhyde-ester et un



rendement en 9-hydroxynonanoate de méthyle de 81%, après 4h (Tableau 18, Entrée 1). Dans les mêmes conditions, le catalyseur Pt(5)/C donne les mêmes résultats en terme de conversion et de rendement (Tableau 18, Entrée 2). En revanche, après 4h de réduction, le nickel de Raney permet la conversion totale de l'aldéhyde-ester et conduit à un rendement proche de ceux obtenus en présence de Pd(5)/C ou de Pt(5)/C (Tableau 18, Entrée 3). La formation de l'acide-ester a été observée dans le cas du nickel de Raney dans l'heptane et diminue donc le rendement en alcool-ester même si la conversion est totale. D'après les travaux menés dans la littérature, l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney a été conduite dans le méthanol (Tableau 18, Entrée 4). Dans ce cas, la conversion en 9-oxononanoate de méthyle est totale après 1,5h de réaction et le rendement en alcool-ester est de 92%. La vitesse de réaction est augmentée dans le méthanol et conduit à une meilleure sélectivité en alcool-ester. Les données de solubilité de l'hydrogène dans l'heptane (à 50°C,  $1,22 \text{ mol.m}^{-3}.\text{atm}^{-1}$ )<sup>197</sup> et dans le méthanol (à 50°C,  $4,438 \text{ mol.m}^{-3}.\text{atm}^{-1}$ )<sup>198</sup> permettent de mettre en relation la vitesse de réaction et la solubilité de l'hydrogène dans le milieu en fonction du solvant. Pour vérifier cette observation, les résultats obtenus lors de la réduction dans le méthanol ont été comparés à ceux obtenus dans l'heptane au même temps de réaction (Tableau 18, Entrée 5). Après 1,5 h de réaction, la conversion de l'aldéhyde-ester n'est que de 29% dans le n-heptane. Le solvant a donc une influence sur la solubilisation de H<sub>2</sub> dans le milieu et par conséquent sur la vitesse de réduction de l'aldéhyde-ester. En raison des résultats obtenus en présence de nickel de Raney, l'hydrogénation a été réalisée en présence de Pd(5)/C, dans le méthanol. Pd(5)/C permet la conversion de 42% de 9-oxononanoate de méthyle après 1,5h (Tableau 18, Entrée 6) mais aussi une conversion totale après 4h de réaction (Tableau 18, Entrée 7). Dans le dernier cas, le rendement en 9-hydroxynonanoate de méthyle est de 93%.

Au vu des résultats de la réduction de l'aldéhyde en alcool, la réduction des ozonides des esters gras d'huile de colza a été réalisée dans les meilleures conditions obtenues précédemment et décrites ci-dessous (Figure 85).

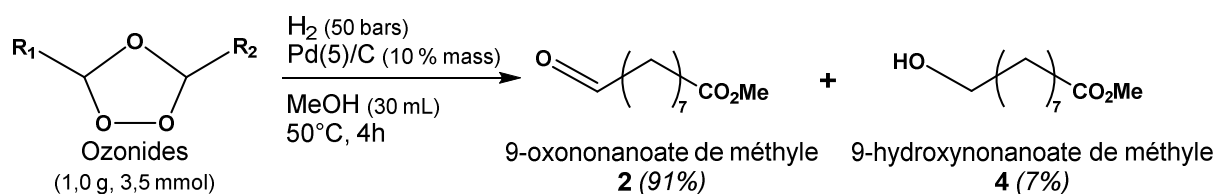


Figure 85 : Hydrogénation catalytique des ozonides d'esters méthyliques d'huile de colza dans les conditions de réduction de la fonction aldéhyde.

La réduction des ozonides conduit à un rendement de 91% en aldéhyde-ester et seulement 7% en alcool-ester. Cette différence de réactivité entre l'aldéhyde-ester pur et les ozonides

d'esters gras peut être expliquée par l'empoisonnement du catalyseur ou une solubilité limitée de H<sub>2</sub> due à la présence d'esters méthyliques saturés et de sous-produits (propanal, 1,3-propandial, nonanal et hexanal) dans le milieu. Il est donc difficile de réduire l'ozonide directement en alcool-ester dans ces conditions. La production de l'alcool-ester, à partir des ozonides, devra être réalisée en deux étapes, comprenant une purification intermédiaire.

### I.3. CONCLUSIONS

Le rendement de 93%, en 9-hydroxynonanoate de méthyle, obtenu à partir de Pd(5)/C est prometteur pour ce projet car cela permet d'envisager un procédé de synthèse de ce monomère directement à partir des esters méthyliques d'huile de colza. En effet, une étape d'ozonolyse des esters méthyliques permet la production d'ozonides. Ensuite, une première réduction catalytique dans des conditions douces (sans solvant et à température ambiante) permet la réduction des ozonides en aldéhydes. Après une étape de purification, une seconde hydrogénation catalytique avec le même catalyseur conduit à la production de l'alcool-ester avec un rendement global de 85,5 % (Figure 86).

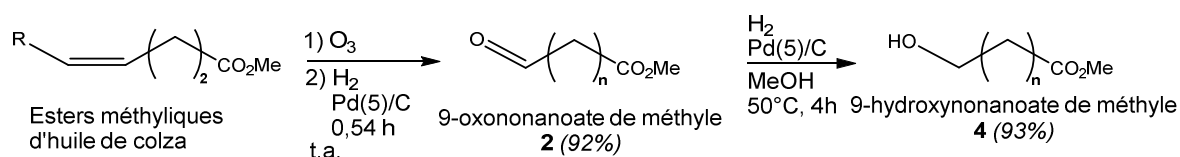


Figure 86 : Synthèse du 9-hydroxynonanoate de méthyle à partir d'esters méthyliques d'huile de colza.

Dans un même solvant, l'activité catalytique du nickel de Raney est meilleure que celle du Pd(5)/C. En effet, le nickel de Raney permet de réduire le temps de réaction. Néanmoins, le recyclage du nickel de Raney peut entraîner une perte de son activité catalytique. En effet, la séparation des produits de réaction et du catalyseur, comme précédemment décrite (filtration), peut conduire à une désactivation de ce dernier car il n'est plus en solution et peut être oxydé. Pour limiter cette désactivation, la séparation des différentes phases (solides et liquides) peut être réalisée par centrifugation. La synthèse du 9-hydroxynonanoate de méthyle par réduction directe des ozonides d'esters méthyliques d'huile de colza ne permet pas d'atteindre les rendements obtenus dans les conditions mises au point à partir de l'aldéhyde-ester pur. La purification du 9-oxononanoate de méthyle intermédiaire est nécessaire pour produire sélectivement l'alcool-ester.

Le choix du catalyseur de réduction de l'aldéhyde en alcool dépend donc des exigences : soit un procédé recyclable avec un seul et même catalyseur : Pd(5)/C, soit une vitesse de réaction plus rapide : Ni/Raney.

## II. AMINATION REDUCTRICE DE LA FONCTION ALDEHYDE

A l'instar de la réduction de la fonction aldéhyde du 9-oxononanoate de méthyle en alcool pour produire un alcool-ester comme monomère, il est possible de substituer la fonction aldéhyde par une fonction amine à la suite d'une réaction d'amination réductrice (Figure 87).

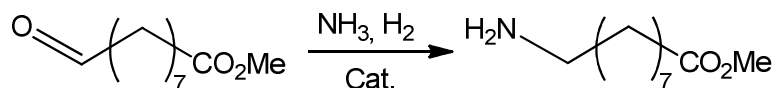


Figure 87 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle.

Ainsi, le 9-aminononanoate de méthyle formé peut être utilisé comme monomère pour la production de polyamides bio-sourcés. Comme dans le chapitre précédent, cette étude consiste à développer un procédé le plus efficace et économe possible.

L'utilisation de  $\text{NH}_3$  requiert une définition des termes suivants :

- ❖ ammoniacque : en solution aqueuse, noté  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  ;
- ❖ ammoniac : gaz, noté  $\text{NH}_{3(\text{g})}$ .

### II.1. ÉTAT DE L'ART

La préparation d'amine par réduction des produits d'amination entre un carbonyle et  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  (Figure 88) a été mise en évidence par Mignonac au début du XX<sup>ème</sup> siècle et rapportée dans le livre de Wang.<sup>199</sup> L'amination réductrice d'aldéhydes se déroule en plusieurs étapes.<sup>200</sup> La condensation de la fonction carbonyle et amine forme une carbinolamine (également nommé hémiaminal ou hémiaminoacétal) qui, après élimination d'eau, conduit à une imine ou base de Schiff. Cette imine est ensuite réduite en amine. L'amine peut également être formée directement par hydrogénolyse de la carbinolamine intermédiaire.

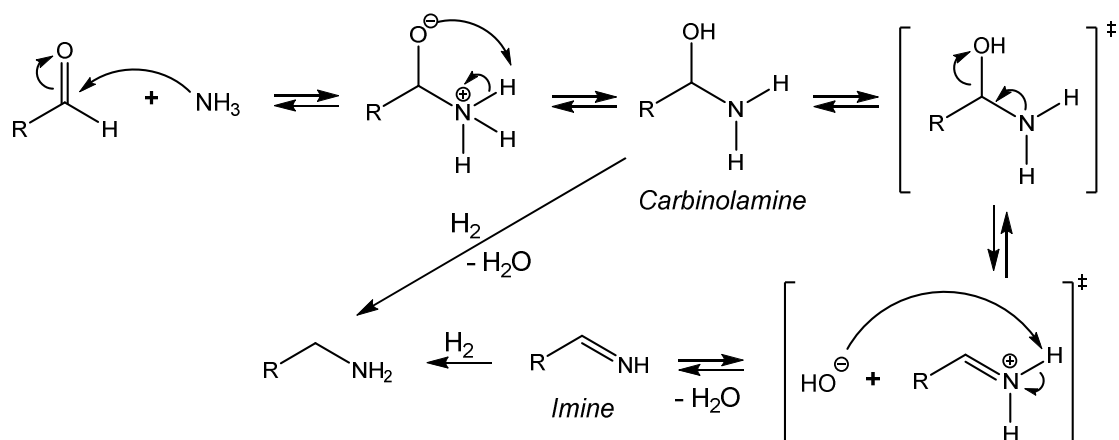


Figure 88 : Mécanisme d'amination réductrice de carbonyle.

L'hydrogène est couramment utilisé comme agent réducteur des imines. Toutefois, d'autres réducteurs peuvent être utilisés : le cyanoborohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ),<sup>201-203</sup> le triacétoxyborohydrure de sodium :  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ ,<sup>204</sup> le tétrahydroborate de sodium :  $\text{NaBH}_4$ ,<sup>205</sup> la potasse alcoolique et le pentacarbonyle de fer  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,<sup>206,207</sup> le système  $\text{BH}_3$ -pyridine<sup>208</sup> ainsi que l'acide formique (réaction de Leuckart-Wallach).

La purification des amines primaires, secondaires ou tertiaires est souvent difficile. Dans le but de simplifier cette étape de purification, il est nécessaire de contrôler la sélectivité en amine de la réaction. Le facteur déterminant de la sélectivité est principalement le choix du catalyseur mais, dans certains cas, la structure des substrats et les conditions de réactions peuvent aussi jouer un rôle. La formation d'amines secondaire et tertiaire est possible suivant le schéma réactionnel décrit dans la Figure 89.

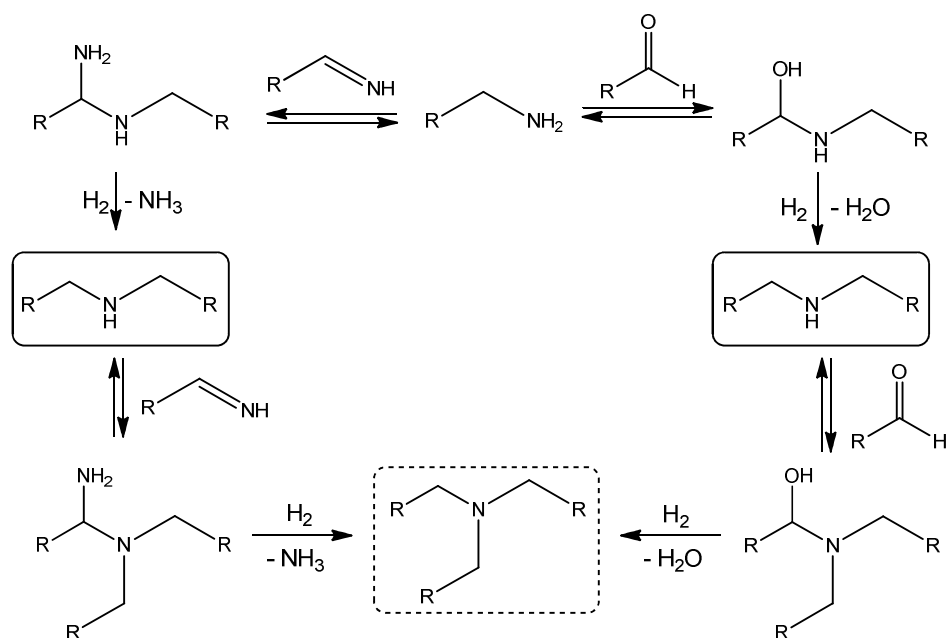


Figure 89 : Mécanisme de formation d'amines secondaire et tertiaire au cours de l'amination réductrice de carbonyle.

L'amine primaire formé dans le milieu peut réagir avec l'imine intermédiaire pour conduire, après hydrogénolyse, à l'amine secondaire correspondante. De même, l'amine primaire peut réagir avec le carbonyle de départ pour donner, après déshydratation et hydrogénation, l'amine secondaire. Ces deux étapes peuvent se reproduire avec l'amine secondaire pour former l'amine tertiaire.

La synthèse sélective d'une amine primaire n'est pas aisée et pour ce faire plusieurs facteurs expérimentaux sont à prendre en considération. Tout d'abord, la réduction de l'imine par  $\text{H}_2$  doit être rapide pour éviter la formation d'amines secondaires par réaction de l'amine primaire et de l'imine (Figure 90, Voie A).<sup>209</sup> De plus, l'amine produite *in situ* peut réagir avec l'aldéhyde-ester pour former également une amine secondaire (Figure 90, Voie B).<sup>200</sup> Cette

amine secondaire formée peut de nouveau réagir sur l'imine ou l'aldéhyde-ester pour former une amine tertiaire par le même schéma réactionnel.

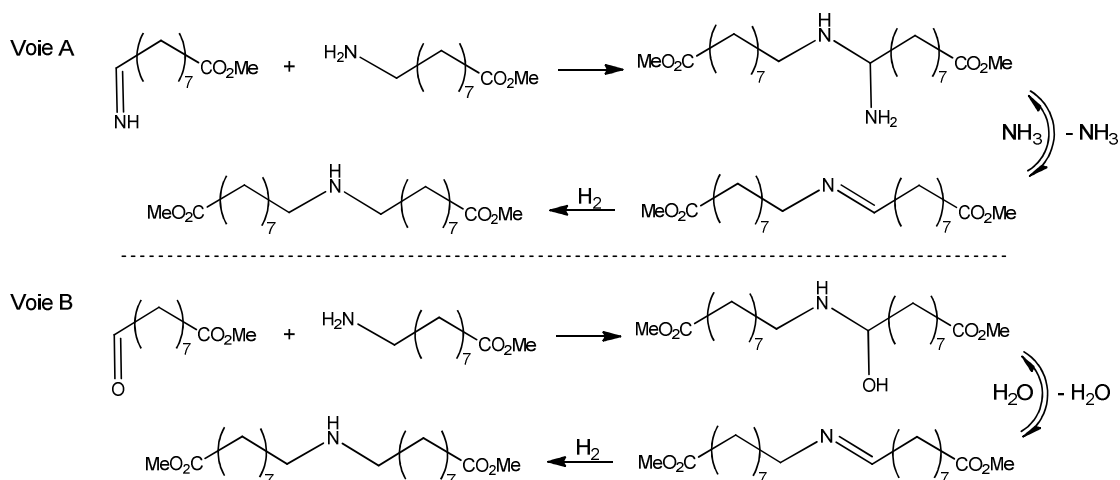


Figure 90 : Formation d'amine secondaire au cours de l'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle.

La sélectivité en amine primaire peut être améliorée par l'utilisation d'un excès de 3 à 6 équivalents d'ammoniaque.<sup>209-211</sup> De plus, il est reporté dans la littérature que l'ajout de sels (acétate ou chlorure d'ammonium)<sup>212-214</sup> dans le milieu permet de limiter la réactivité de l'amine primaire. En effet, l'amine primaire est plus basique que l'ammoniaque car, dans le cas de l'amine, l'azote subit les effets inductifs donneurs des groupements alkyles qui lui sont substitués, ce qui renforce sa charge partielle négative et le rend plus nucléophile et plus basique. Ainsi l'échange entre un ammonium et l'amine primaire permet de former un alkylammonium moins réactif que son amine correspondante (Figure 91) car la paire d'électrons sur l'azote n'est plus disponible pour réagir avec la fonction carbonyle ou l'imine.

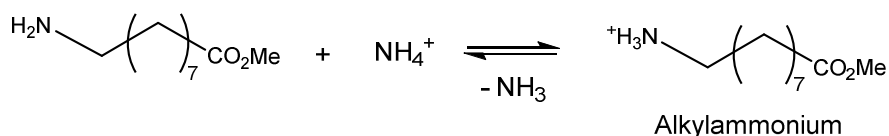


Figure 91 : Réactivité entre une amine primaire et un ion ammonium.

De plus, l'emploi de ce type de sels dans le milieu réduit la formation d'alcool par hydrogénation de la fonction aldéhyde.<sup>200</sup> L'utilisation d'un catalyseur favorisant la réduction de l'imine plutôt que celle de la fonction aldéhyde permet également de limiter la formation de l'alcool-ester correspondant.

La réaction d'aldolisation de l'aldéhyde-ester de départ est aussi à considérer comme réaction secondaire au cours de l'amination réductrice. En effet, le temps de contact du réactif avec un catalyseur acide ou basique peut conduire à la formation d'aldéhyde  $\alpha,\beta$ -

insaturé (Figure 92). Pour minimiser cette réaction parasite, l'addition lente du réactif, à température élevée, peut être une solution.<sup>209</sup>

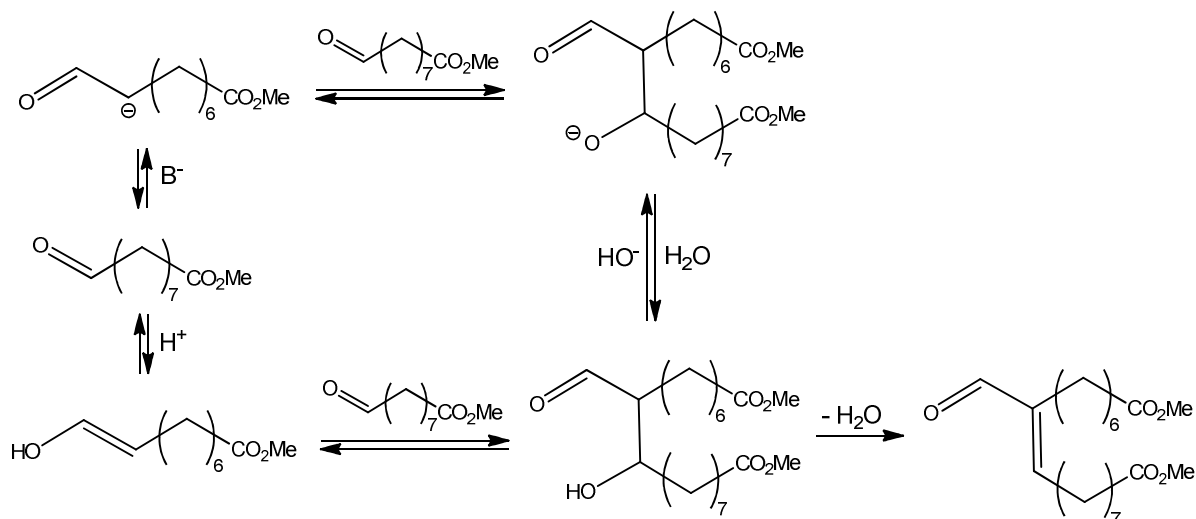


Figure 92 : Réaction d'aldolisation du 9-oxononanoate de méthyle.

Une autre réaction secondaire serait l'amination réductrice de la fonction ester (Figure 93). Toutefois, cette réaction requiert des températures (200 à 350°C) et des pressions (30 à 300 bar) plus élevées comparées à l'amination réductrice de la fonction aldéhyde.<sup>215</sup>

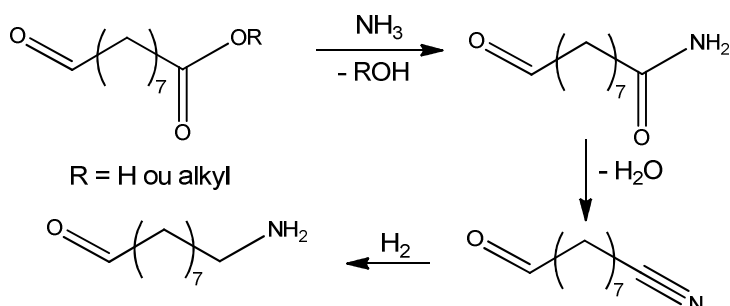


Figure 93 : Amination réductrice de la fonction ester du 9-oxononanoate de méthyle.

L'amination réductrice d'aldéhyde par l'ammoniaque ( $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ ) (ou des amines primaires ou secondaires) a été étudiée en présence de catalyseurs homogènes à base de cobalt et de rhodium, pour des températures de 100 à 160°C et des pressions en  $\text{H}_2$  de 100 à 300 bar. Dans ces conditions, la synthèse d'amine donne des rendements jusqu'à 100% dans le cas de l'amination du benzaldéhyde avec la n-butylamine ou avec la pipéridine.<sup>216</sup>

Gross *et al.*<sup>217</sup> décrivent l'amination réductrice de l'hexanal par une solution aqueuse d'ammoniaque, dans le toluène, à 145°C. Dans ces conditions, l'utilisation d'un catalyseur homogène bimétallique à base de rhodium et d'iridium ( $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ) conduit à la synthèse de l'hexylamine avec un rendement de 45%. La même synthèse à partir du n-pentanal et du n-octanal donne un rendement de 47% en pentylamine et en octylamine. La formation d'alcool est négligeable. Cependant dans ces conditions les amines secondaires et

les aldols correspondants aux aldéhydes sont produits en quantités non négligeables. Les auteurs ne précisent pas les valeurs de rendement de ces produits secondaires.

Parmi les travaux précédemment réalisés,<sup>218-220</sup> le nickel de Raney semble le catalyseur le plus adapté à la synthèse d'amines primaires dans des conditions de pressions et de températures douces. Cependant, le recyclage du nickel de Raney peut conduire à une perte significative de son activité.

Le brevet de Nagareda *et al.*<sup>210</sup> recommande l'emploi de nickel de Raney pour l'amination réductrice de carbonyle avec une teneur comprise entre 0,1 et 10% massique et une température de réaction comprise entre 100 et 140°C. Il est mentionné qu'une température supérieure à 200°C entraîne la formation en grande quantité de sous-produits et conduit donc à une chute significative du rendement de la réaction.

L'emploi de nickel déposé sur un support d'alumine conduit à des résultats intéressants dans l'amination de carbonyle,<sup>221,222</sup> de même que l'utilisation de catalyseur à base de cobalt.<sup>223,224</sup> Toutefois, dans le dernier cas, les conditions opératoires sont plus drastiques (130-160°C, 60-350 bar) qu'avec le nickel.

Plusieurs travaux concernant la synthèse du 9-aminononanoate de méthyle (ou de l'acide correspondant), à partir du 9-oxononanoate de méthyle (ou de l'acide correspondant) ont été menés.

Miller *et al.*<sup>225</sup> ont réalisé la synthèse de l'acide 9-aminononanoïque à partir du 9-oxononanoate de méthyle dans le méthanol à 75°C, pendant 4h, avec un rapport molaire ammoniacque/aldéhyde de 7,5. L'utilisation de nickel de Raney (60 g/mol d'aldéhyde) et d'une pression de H<sub>2</sub> de 69 bar conduit, après hydrolyse du 9-aminononanoate de méthyle, à une composition du brut réactionnel de 82% en amino-acide. Les co-produits formés au cours de cette réaction sont l'acido-amine (6,9%), l'acido-ester (5,4%) et l'acido-alcool (5,4%). La diminution de la pression de H<sub>2</sub> à 35 bar ou l'utilisation d'un mélange MeOH/Heptane (1/1) comme solvant ne permet pas d'améliorer la sélectivité en amino-acide.

Les travaux de Perkins *et al.*<sup>124</sup> ont conduit à l'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle dans le méthanol avec l'emploi d'un catalyseur de nickel sur céélite (kieselguhr). L'hydrogénation a été réalisée à 85°C et sous une pression en H<sub>2</sub> de 100 bar, pendant 3h. L'acido-ester est directement hydrolysé en amino-acide. En effet, l'acido-ester est plus stable et peut être conservé plus facilement que l'acido-ester. Dans ces conditions, la synthèse de l'acide 9-aminononanoïque a été menée avec un rendement de 70%.

Une autre solution, pour limiter la polymérisation spontanée du 9-aminononanoate de méthyle, est proposée par Kohlhase *et al.*<sup>226</sup> qui décrivent la synthèse du 9-aminononanamide (Figure 94) comme monomère.

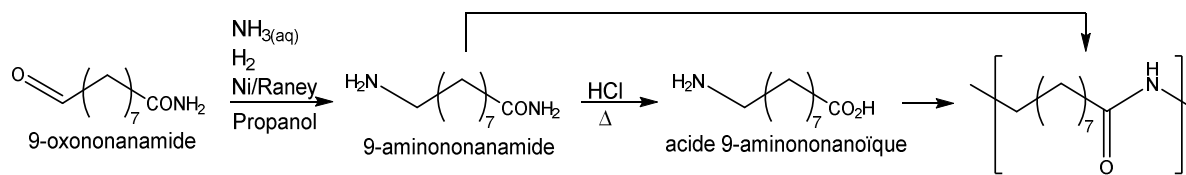


Figure 94 : Synthèse du 9-aminononanamide comme alternative au 9-oxononanoate de méthyle.

Pour ce faire, le réactif n'est pas l'aldéhyde-ester mais l'aldéhyde-amide<sup>227</sup> correspondant, qui est introduit dans le propanol avec du nickel de Raney et de l'ammoniaque, sous une pression de H<sub>2</sub> allant de 30 à 200 bar et une température de 50 à 90°C. Ces conditions permettent la synthèse du 9-aminononanamide avec un rendement de 82%.

Les brevets de Dubois<sup>228,229</sup> décrivent un procédé d'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle par l'emploi d'ammoniaque, d'un solvant alcoolique et de nickel de Raney. La pression en H<sub>2</sub> est de 100 à 150 bar et la température de réaction est maintenue entre 100-110°C pendant 4h. Dans ces conditions, la synthèse de l'amino-ester offre un rendement de 76 %.

L'objectif de ce projet est d'utiliser l'ammoniac (NH<sub>3(g)</sub>) comme source d'amine pour la préparation d'amino-esters primaire. Une seule étude dans la littérature fait mention de l'emploi d'ammoniac pour l'amination d'aldéhyde. En effet, les travaux de Weisser, rapportés dans la revue de Mallat *et al.*,<sup>209</sup> portent sur la conversion de l'isobutyraldéhyde en isobutylamine à 300°C et 230 bar de NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>, avec un catalyseur WS<sub>2</sub>-NiS. Cependant, ces conditions drastiques de température et de pression ne sont pas envisageables pour développer une synthèse de monomères dans des conditions « douces ».

Finalement, les travaux de Dubois donnent les meilleurs résultats pour l'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle et seront une référence pour l'étude d'amination réductrice conduite au cours de ce projet.

## II.2. AMINATION REDUCTRICE DU 9-OXONONANOATE DE METHYLE

### II.2.1. AMMONIAQUE EN SOLUTION

L'amination réductrice en présence d'ammoniaque a été réalisée dans le but de produire l'amino-ester primaire par une voie de synthèse connue. En effet, le 9-aminononanoate de méthyle n'est pas une molécule commerciale, il est donc nécessaire de la produire pour pouvoir l'identifier et le caractériser.

Pour ce faire, une première synthèse (Figure 95) à partir du brevet US 2011/0104764 A1<sup>228</sup> a été réalisée. Les conditions décrites dans ce brevet font mention du nickel de Raney comme



catalyseur et de l'utilisation de trois équivalents d'ammoniaque avec une pression en H<sub>2</sub> de 100 bar, à 100°C, pendant 4h.

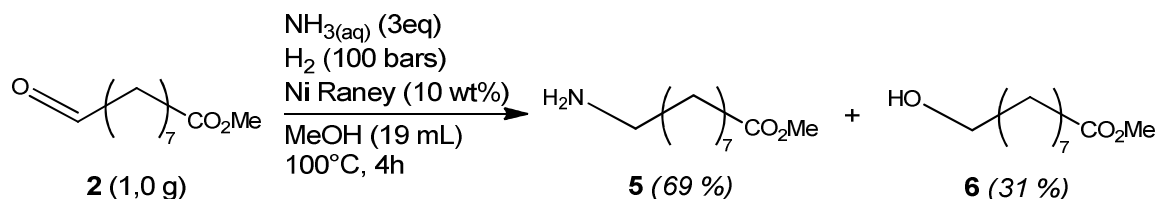


Figure 95 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle par l'ammoniaque.

L'analyse CPG du brut réactionnel (Figure 96) montre la formation de l'amino-ester mais aussi de l'alcool-ester dans les proportions suivantes : 61% de 9-aminononanoate de méthyle et 39% de 9-hydroxynonanoate de méthyle.

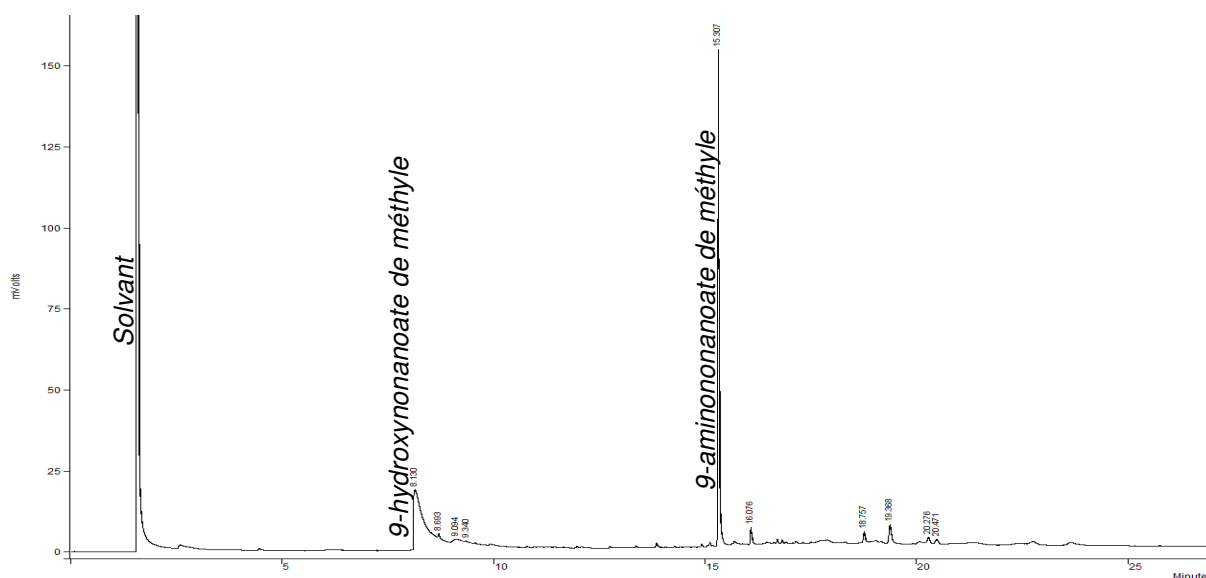


Figure 96 : Chromatogramme CPG de l'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle par l'ammoniaque.

A la suite de cette synthèse, deux verrous techniques ont été mis en évidence : l'analyse et la purification du 9-aminononanoate de méthyle. Etant donné la réactivité de cette molécule (amidation inter- ou intramoléculaire), l'analyse par CPG couplée à un spectromètre de masse n'a pas permis d'identifier l'amino-ester. En effet, cet appareil, décrit dans la partie expérimentale (paragraphe V.4.2), n'a pas permis de mettre en évidence le pic moléculaire du 9-aminononanoate de méthyle mais a toutefois confirmé la présence d'azote dans la structure. Une analyse par spectrométrie de masse, sans CPG, a été réalisée directement à partir du brut réactionnel en solution dans le méthanol (1 mg/mL). L'échantillon est introduit directement dans la source. Le spectromètre de masse utilisé est un Waters 3100 Mass Detector équipé d'une source d'ionisation par électrospray (ESI) dont la tension de cône est

de 70V. Dans ces conditions, le pic moléculaire  $[MH^+]$  du 9-aminononanoate de méthyle a pu être détecté pour une valeur de  $m/z$  de 188,28 (Figure 97). Ce résultat confirme donc la dégradation de l'amino-ester dans le système de CPG/SM. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette décomposition étant donné la fragilité de la molécule à analyser : la température de l'injecteur ou celle de la colonne. Toutefois, l'analyse par CPG de l'amino-ester a été réalisée par CPG/FID avec une bonne reproductibilité des temps de rétention.

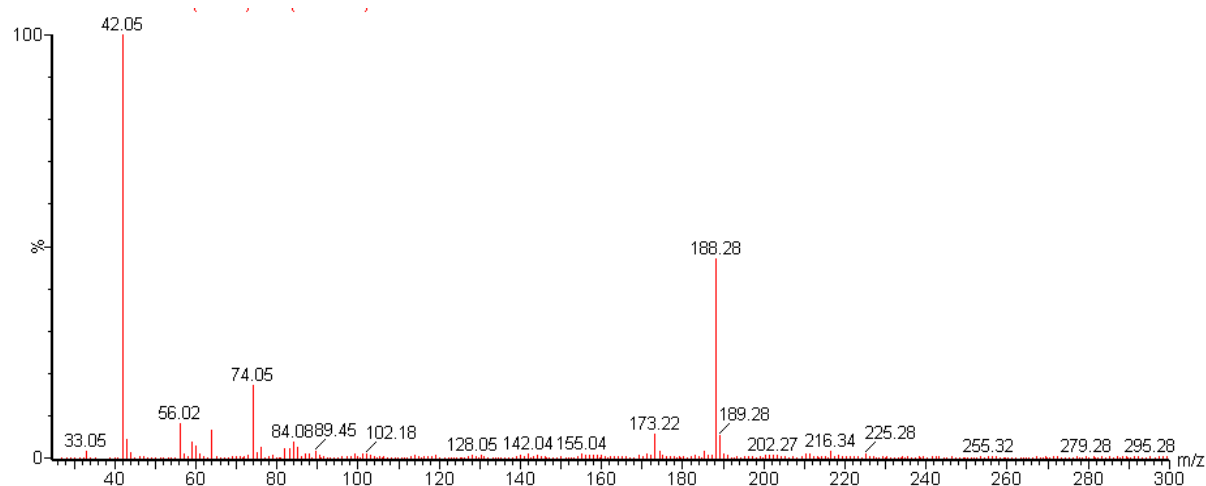


Figure 97 : Analyse par spectroscopie de masse du brut réactionnel d'amination réductrice de l'aldéhyde-ester.

La purification de l'amino-ester n'est pas aisée en grande partie à cause de sa réactivité. La distillation sous vide conduit à la disparition du 9-aminononanoate de méthyle et à la formation d'un milieu visqueux. Une réaction de condensation (polymérisation) de l'amino-ester pourrait être à l'origine de ce changement de viscosité du milieu réactionnel (passage d'un milieu liquide à un milieu visqueux). L'analyse du produit de décomposition n'a pas été approfondie car une méthode de purification par colonne de silice a été mise au point (cf. partie expérimentale, paragraphe IV.1). En effet, la détermination de l'éluant a été compliquée par la nature de l'amino-ester (interaction avec la silice importante). Un système de quatre solvants a été utilisé : AcOEt/MeCN/MeOH/H<sub>2</sub>O (80/16/2/2). L'ajout de 0,5% volumique de TEA, à ce système, permet une meilleure résolution (séparation) des produits sur la colonne. Ce type de purification permet de travailler à température ambiante et ainsi limiter les réactions parasites. De fait, le 9-aminononanoate de méthyle a pu être purifié sous sa forme amino-ester (Figure 98), sa conservation se fait à 5°C sous atmosphère inerte. Par la suite, un étalonnage par CPG de ce produit a pu être réalisé. En effet, l'analyse CPG (FID) a montré une bonne corrélation par rapport aux quantités injectées.

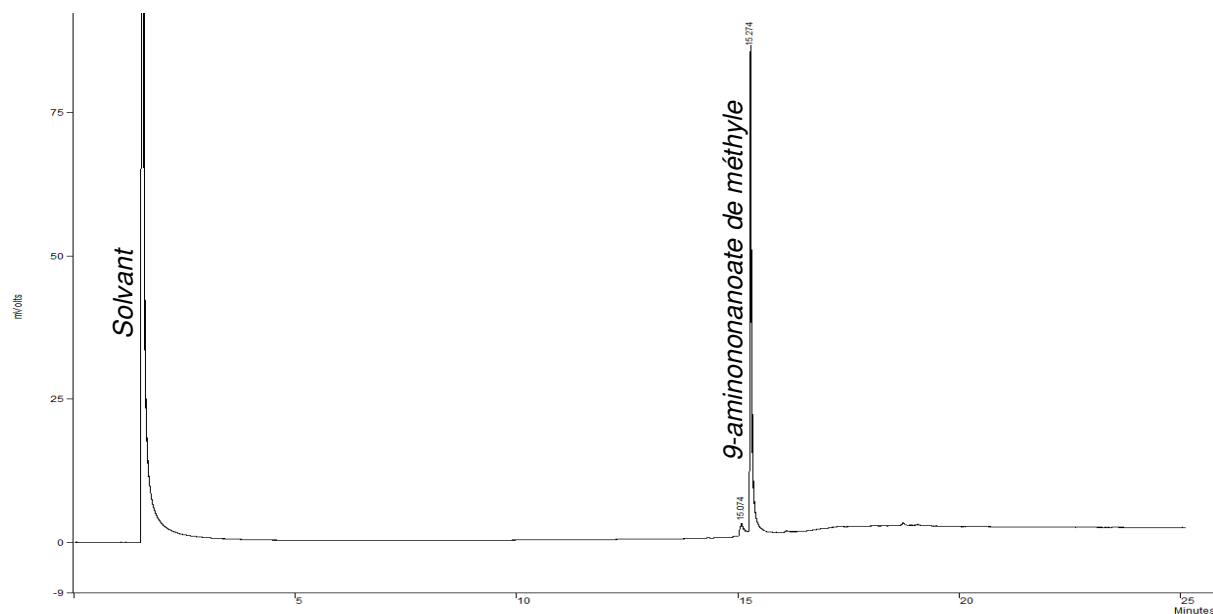


Figure 98 : Chromatogramme CPG du 9-aminononanoate de méthyle.

De plus, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  du produit pur a permis de confirmer la structure du 9-aminononanoate de méthyle (Figure 99).

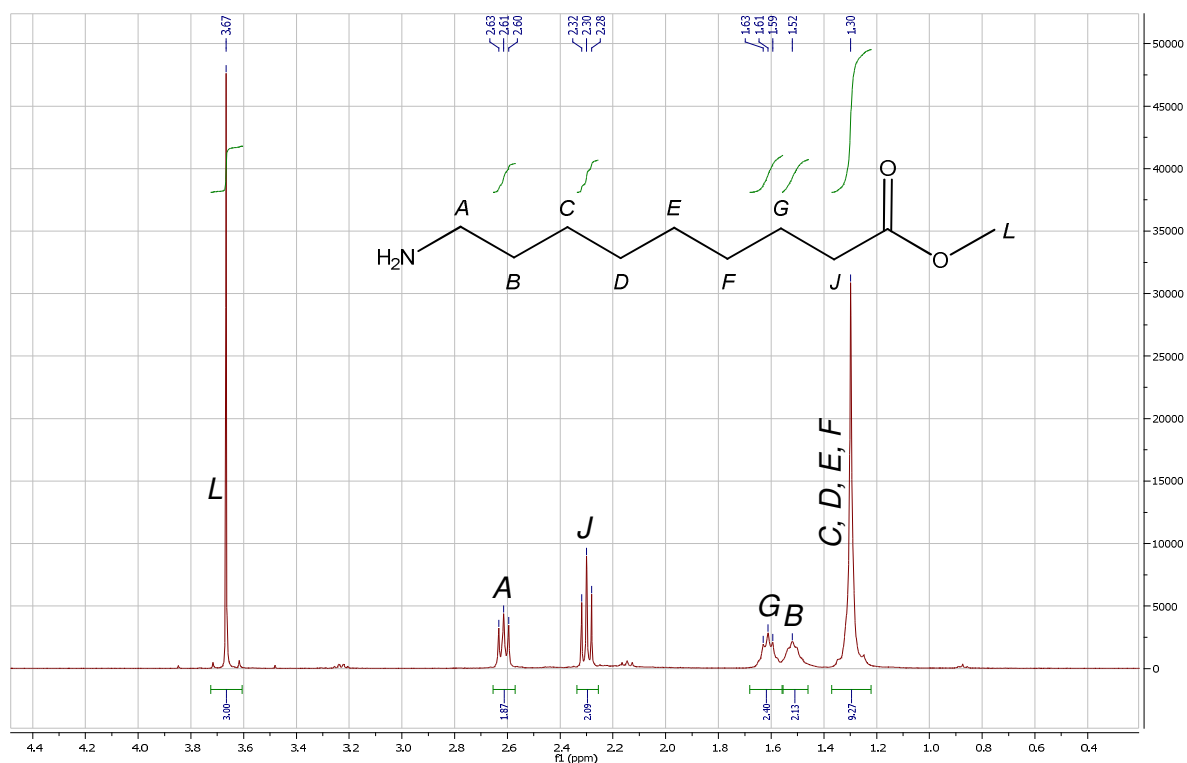


Figure 99 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 9-aminononanoate de méthyle.

## II.2.2. AMMONIAC EN PHASE GAZ

Une des conditions pour développer cette étape de fonctionnalisation dans le cadre du projet, est l'utilisation de l'ammoniac ( $\text{NH}_3(\text{g})$ ). Toutefois, contrairement à l'amination par l'ammoniaque ( $\text{NH}_3(\text{aq})$ ), il n'est pas possible de réaliser l'amination, à  $100^\circ\text{C}$ . A cette température, la gazéification du méthanol dans l'autoclave entraîne une hausse de la pression de l'ordre de 30 bar. Or, la pression maximale que peut délivrer une bouteille d'ammoniac pur n'est que de 7 bar. De fait, l'introduction de l'ammoniac n'a pu être réalisée qu'à des pressions inférieures à 7 bar. Par conséquent, au cours de ces travaux, l'ammoniac a été introduit dans le réacteur à température ambiante et à pression atmosphérique. L'utilisation d'ammoniac pur nécessite une attention toute particulière pour les appareils utilisés et les conditions de travail car ce gaz est corrosif et toxique. Pour réaliser l'amination réductrice à partir de l'ammoniac, deux méthodes d'introduction des réactifs gazeux ont été étudiées : i) introduction de  $\text{NH}_3$  jusqu'à amination complète du carbonyle puis introduction de  $\text{H}_2$  jusqu'à réduction totale de l'imine, ii) introduction de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2$ , en même temps dans le réacteur, dès le début de la synthèse.

Dans un premier temps, les conditions d'amination ont été définies pour produire sélectivement l'imine intermédiaire. Ensuite, l'étape de réduction de cette imine a été menée avec différents catalyseurs.

### II.2.2.1. Introduction de $\text{NH}_3$ puis $\text{H}_2$

#### II.2.2.1.1. Formation de l'imine intermédiaire

L'amination du 9-oxononanoate de méthyle (2,0 g, 10,7 mmol) a été réalisée sans catalyseur dans le méthanol, sous une pression en  $\text{NH}_3$  de 13 bar (31,9 mmol, 3eq.), à  $50^\circ\text{C}$  (Figure 100).

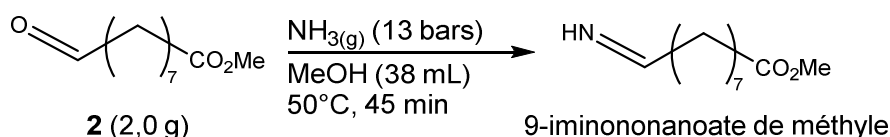


Figure 100 : Amination du 9-oxononanoate de méthyle en présence d'ammoniac.

L'ammoniac introduit, à température ambiante, dans le réacteur induit une élévation de température du milieu réactionnel jusqu'à  $45\text{-}50^\circ\text{C}$  qui est ensuite maintenu à  $50^\circ\text{C}$  pendant 45 minutes. La conversion du réactif est totale après 45 minutes et l'analyse CPG du brut réactionnel permet de déterminer que la distribution, calculée d'après les aires des pics, est de 82% en 9-iminononanoate de méthyle et de 18% en sous-produits minoritaires qui n'ont pu être identifiés (Figure 101).

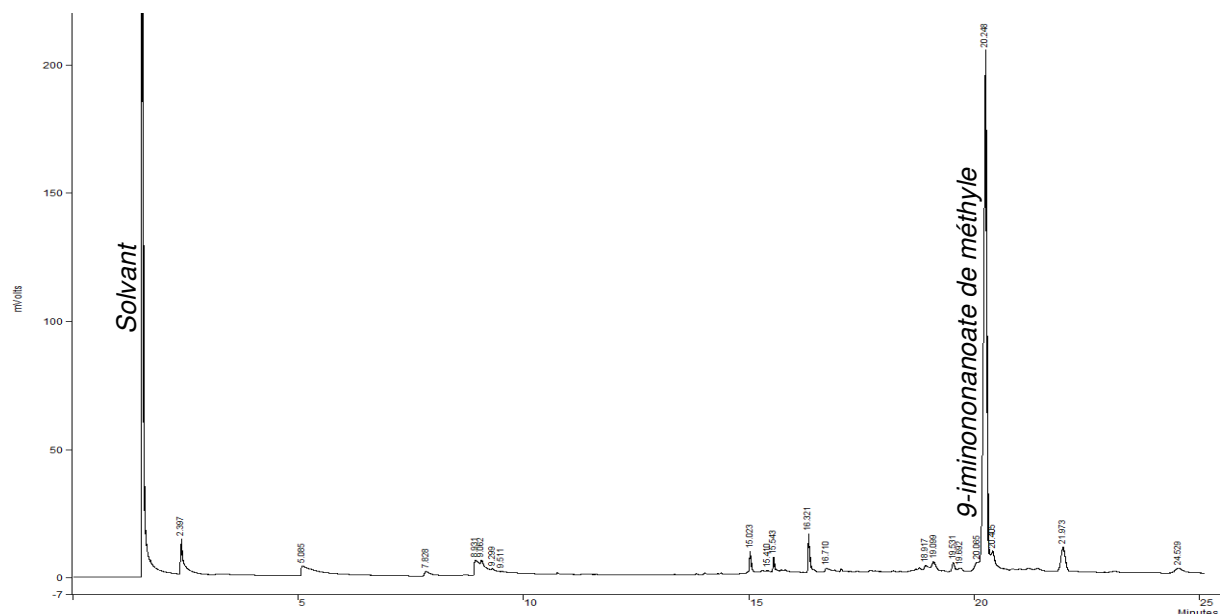


Figure 101 : Chromatogramme CPG du brut réactionnel d'amination de l'aldéhyde-ester sans catalyseur.

Pour réaliser l'amination à température ambiante, il est nécessaire d'attendre la dissipation de la chaleur libérée, suite à l'introduction de  $\text{NH}_3(\text{g})$ . La température du réacteur chute rapidement (10 minutes) de 40 à 25°C et est régulée à 25°C sous agitation. Après 24 h sous pression de  $\text{NH}_3$ , le 9-oxononanoate de méthyle n'est pas totalement converti (80%), toutefois la proportion d'imine est comparable à celle obtenue à 50°C. La température d'amination du 9-oxononanoate de méthyle pour le reste de l'étude a donc été fixée à 50°C pour limiter le temps de réaction.

Le 9-iminononanoate de méthyle doit être conservé en solution (dans le méthanol par exemple) à basse température (0-5°C) pour limiter sa dégradation.

Pour limiter les manipulations sur le réacteur entre l'étape d'amination et de réduction, le catalyseur pourrait être introduit en début de réaction. Pour ce faire, l'amination du 9-oxononanoate de méthyle a donc été réalisée en présence de Pd(5)/C ou de nickel de Raney pour vérifier que le catalyseur n'a pas d'influence sur la formation sélective de l'imine (Tableau 19).

Tableau 19 : Distribution des produits d'amination du 9-oxononanoate de méthyle avant introduction de  $\text{H}_2$ .

Catalyseur	Distribution	
	Imine (%)	Autres (%)
Ni/Raney	81	19
Pd(5)/C	79	21
-	82	18

Le 9-iminononanoate de méthyle est formé majoritairement pour chaque catalyseur. Les résultats obtenus en présence de catalyseur sont comparables à l'amination sans catalyseur. Le catalyseur n'a donc pas d'influence sur la sélectivité en imine et peut être introduit directement en début de synthèse, limitant ainsi le nombre d'intervention sur le réacteur en cours de synthèse.

#### II.2.2.1.2. Réduction sélective de l'imine

L'imine est produite *in situ* avant chaque réduction catalytique pour limiter une possible dégradation. Entre l'étape d'amination et de réduction, l'excès de  $\text{NH}_3$  dans le réacteur est éliminé par balayage à l'azote.

- *Réduction sans catalyseur*

Dans le but de mettre en évidence l'influence du catalyseur au cours de la réduction de l'imino-ester, la réduction du 9-iminononanoate de méthyle a été réalisée dans le méthanol, à  $100^\circ\text{C}$ , sans catalyseur sous une pression de  $\text{H}_2$  de 100 bar (Figure 102).

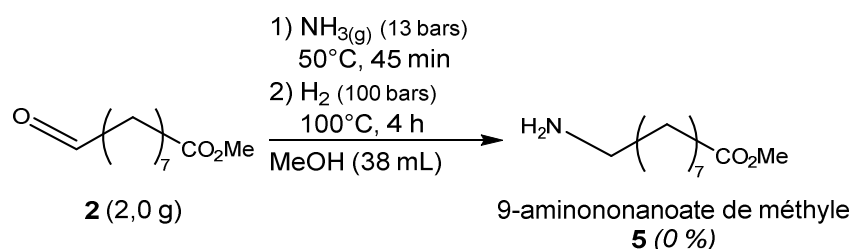


Figure 102 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à  $100^\circ\text{C}$ , sans catalyseur.

La conversion de l'imino-ester est nulle après 4 h sous 100 bar de  $\text{H}_2$ . Le catalyseur est donc nécessaire pour former l'amino-ester souhaité.

- *Réduction avec catalyseur*

Les premiers travaux de réduction sélective de l'imine ont été réalisés en présence du catalyseur Pd(5)/C, dans le but de développer un procédé de synthèse de la molécule plateforme et des monomères par le biais du même catalyseur.

La réduction de l'imine intermédiaire est conduite dans les mêmes conditions qu'à partir de l'ammoniaque, c'est-à-dire à  $100^\circ\text{C}$  et sous une pression de  $\text{H}_2$  de 100 bar (Figure 103).

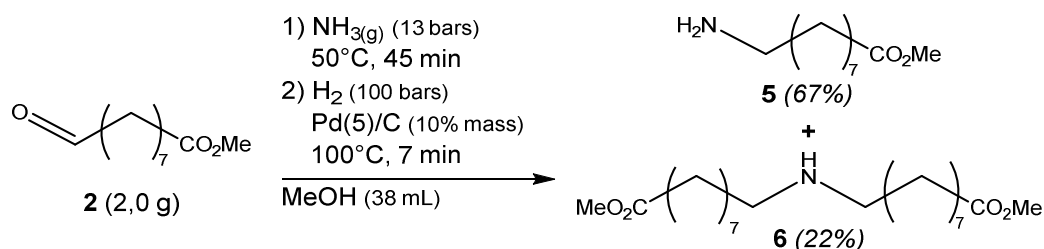


Figure 103 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à  $100^\circ\text{C}$ .

Après seulement 7 minutes de réaction, l'imine intermédiaire est totalement réduite. L'analyse CPG du brut réactionnel (Figure 104) donne une proportion de 67% en 9-aminononanoate de méthyle, de 22 % en amino-ester secondaire et 11 % de sous-produits non identifiés.

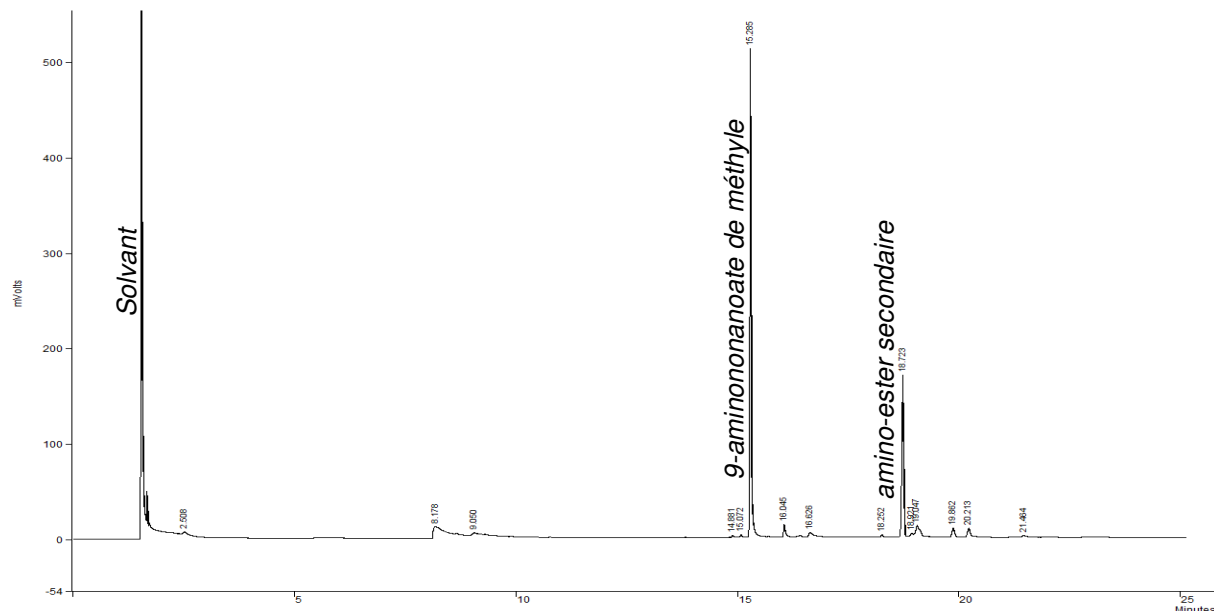


Figure 104 : Chromatogramme CPG du brut réactionnel d'amination réductrice de l'aldéhyde-ester à 100°C.

La formation de l'amine secondaire a été mise en évidence, après analyse du brut réactionnel par RMN  $^1\text{H}$ , par la présence d'un signal à 2,51 ppm attribué au  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'amine secondaire (Figure 105).

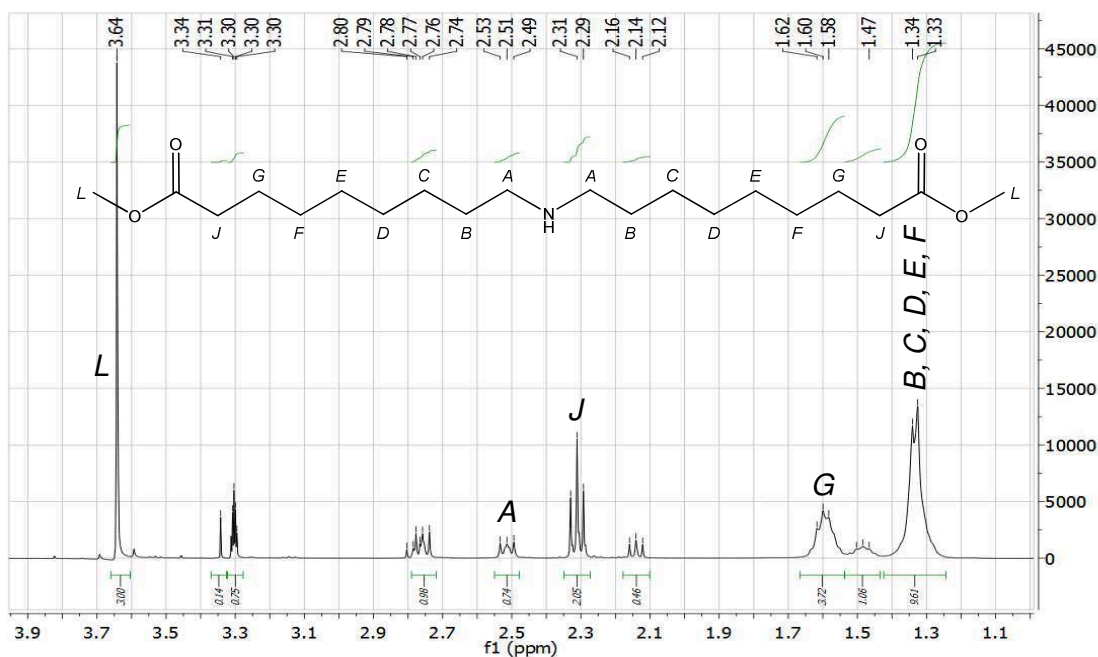


Figure 105 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du brut réactionnel d'amination réductrice.

- *Température de réduction de l'imino-ester*

La diminution de la température de réduction, à 50°C, permet de travailler à la même température que l'étape d'amination précédente (Figure 106).

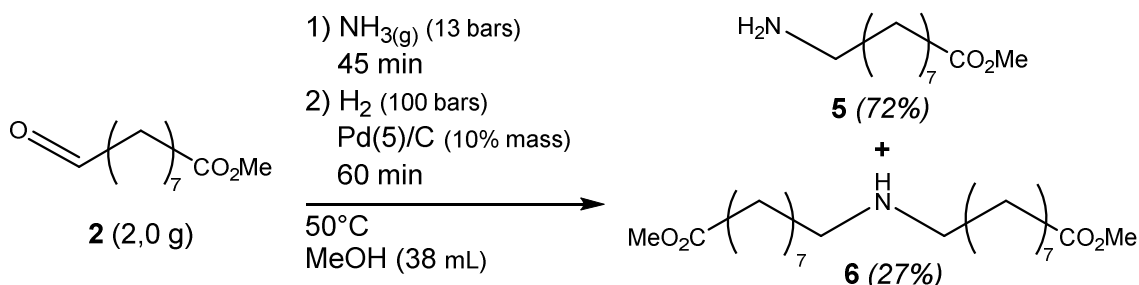


Figure 106 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à 50°C.

Un suivi cinétique de l'amination réductrice, à 50°C, a montré que la proportion de 9-oxononanoate de méthyle a rapidement chuté à 6 % tandis que celle du 9-iminononanoate de méthyle atteint 84 % après 5 minutes d'amination (Figure 107). La conversion totale d'aldéhyde-ester est obtenue après 45 minutes d'amination. NH<sub>3</sub> est éliminé et H<sub>2</sub> introduit. Après 15 minutes de réduction, l'imino-ester est totalement consommé et la distribution des produits de réaction est de 65 % en 9-aminononanoate de méthyle et de 27 % en amino-ester secondaire. Après 1 h de réaction, cette distribution atteint 72 % en amino-ester primaire tandis que celle en amino-ester secondaire reste stable à 27 % (Figure 108).

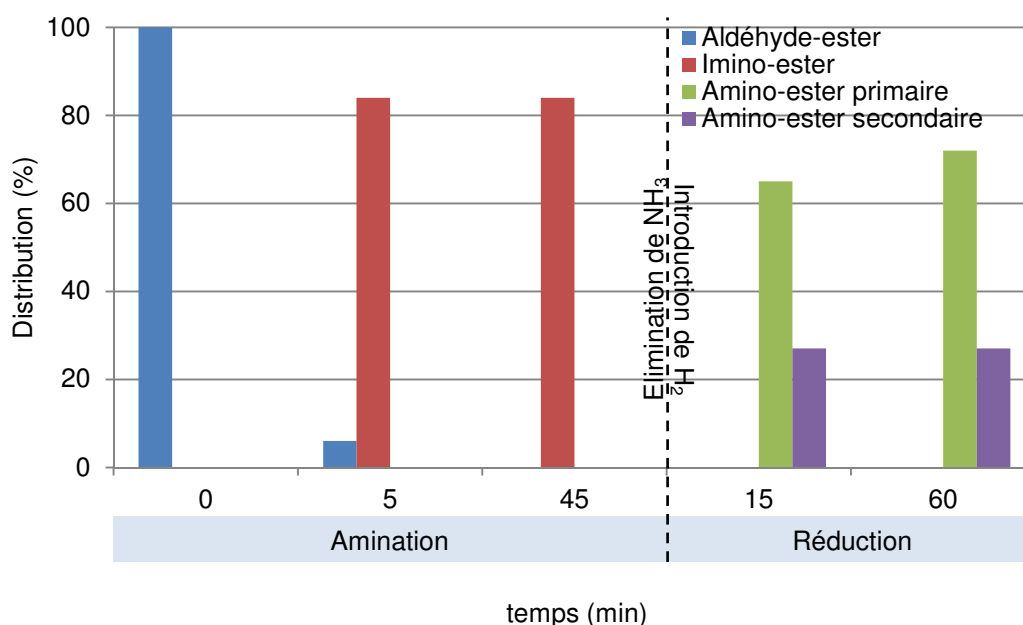


Figure 107 : Distribution des produits d'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à 50°C.



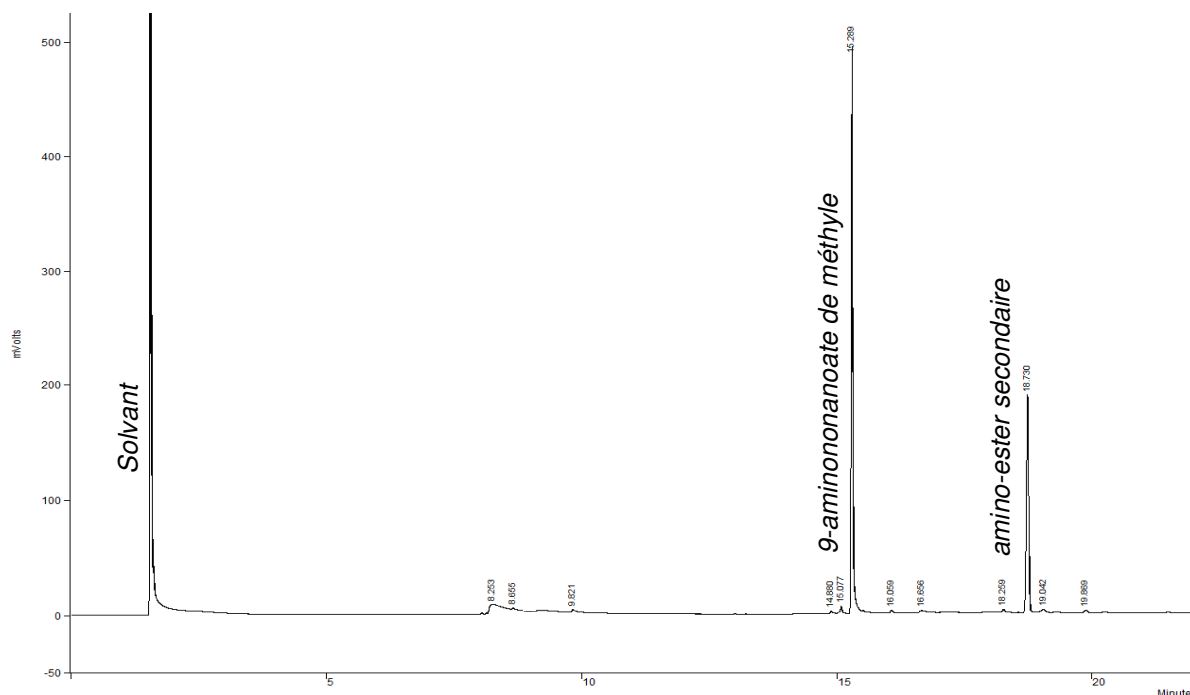


Figure 108 : Chromatogramme CPG du brut réactionnel d'amination réductrice de l'aldéhyde-ester à 50°C.

La diminution de la température de réduction améliore la sélectivité en amino-ester primaire.

- Influence de l'élimination de  $NH_3$  avant l'ajout de  $H_2$

Au cours des précédentes synthèses d'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle, l'hydrogénation a été réalisée à 50 ou 100°C après avoir, au préalable, éliminé l'excès de  $NH_3$  par dégazage après la première étape d'amination. Toutefois, pour limiter les manipulations liées à l'utilisation d'ammoniac, une synthèse a été menée sans dégazage de  $NH_3$  avant l'étape de réduction (Figure 110).

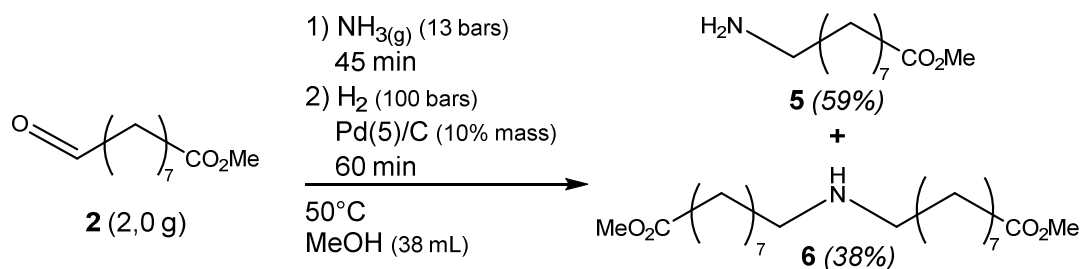


Figure 109 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à 50°C, sans éliminer  $NH_3$ .

Après 45 minutes d'amination, l'oléate de méthyle est totalement converti et la proportion de 9-iminononanoate de méthyle atteint 86 %. Après 1h de réduction, le chromatogramme CPG du brut réactionnel confirme la conversion totale de l'imino-ester et donne une proportion de 9-aminononanoate de méthyle de 59% et en amine secondaire de 38% (Figure 110).

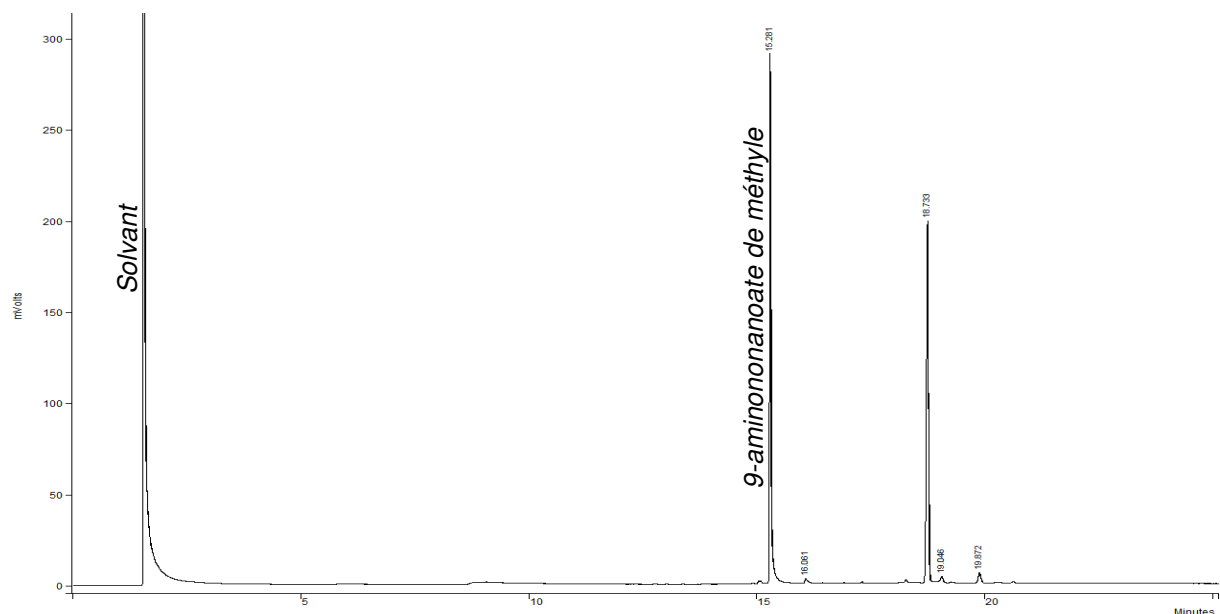


Figure 110 : Chromatogramme CPG du brut réactionnel d'amination de l'aldéhyde-ester à 50°C, sans élimination de  $\text{NH}_3$ .

La présence de  $\text{NH}_3$  au cours de la réduction de l'imine intermédiaire réduit la proportion d'amine primaire (de 72 % à 59 %) et augmente la quantité d'amine secondaire (de 27 % à 38 %). Une adsorption de  $\text{NH}_3$  sur le catalyseur limitant l'adsorption de  $\text{H}_2$  et donc la vitesse de réduction de l'imino-ester, pourrait être à l'origine de cette différence de distribution. En effet, la réactivité de l'imino-ester et de l'amino-ester primaire conduit à la formation de l'imino-ester secondaire et après réduction à l'amino-ester secondaire (Figure 90, Voie A). Pour limiter la formation d'amino-ester secondaire, l'ammoniac doit être éliminé du réacteur avant l'introduction de  $\text{H}_2$ .

- *Effet de la quantité de  $\text{NH}_3$*

Pour compléter l'étude d'amination réductrice et dans le but de réduire la quantité d'ammoniac introduit dans le réacteur, une synthèse a été réalisée avec une sous-stœchiométrie de  $\text{NH}_3$  par rapport au 9-oxononanoate de méthyle (Tableau 20).  $\text{NH}_3$  a été éliminé du réacteur avant l'introduction de  $\text{H}_2$ . La conversion du 9-oxononanoate de méthyle est totale après 45 minutes d'amination et celle du 9-iminononanoate de méthyle également après 30 minutes d'hydrogénation. L'analyse CPG du brut réactionnel donne une distribution de 35 % en 9-aminononanoate de méthyle et de 34 % en amino-ester secondaire (Tableau 20, Entrée 2). La modification de la quantité d'ammoniac a bien une influence sur la sélectivité en amine primaire de la réaction. La diminution du ratio  $\text{NH}_3$ /aldéhyde entraîne une proportion plus importante de sous-produits.

Tableau 20 : Effet de la quantité de  $\text{NH}_3(\text{g})$  sur la distribution des produits d'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle.

Entrée	<b>2</b>		$\text{NH}_3$	Conversion (%) <b>2</b>	Distribution (%)		
	masse	mole			<b>5</b>	<b>6</b>	Autres
1	2,0 g	10,75	$> 3 \text{ eq.}$	$> 99$	72	27	1
2		mmol	$< 1 \text{ eq.}$		35	34	31

L'utilisation d'une quantité de  $\text{NH}_3(\text{g})$  d'au moins 3 équivalents par rapport à l'aldéhyde-ester sera donc maintenue pour le reste de l'étude dans le but de favoriser la production du 9-aminononanoate de méthyle.

- *Influence de l'ajout de  $\text{NH}_4\text{Cl}$*

D'après la littérature, l'ajout de chlorure d'ammonium améliore la sélectivité de la réaction en amine primaire. Dans ce projet, la synthèse sélective de l'amino-ester primaire est recherchée. De fait, pour réduire la quantité d'amino-ester secondaire, l'amination réductrice a été réalisée en présence de 1,1 équivalent de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Tableau 21, Entrée 1).

Tableau 21 : Influence du chlorure d'ammonium sur la distribution des produits d'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle.

Entrée	<b>2</b>		$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Conversion (%) <b>2</b>	Distribution (%)		
	masse	mole				<b>5</b>	<b>6</b>	Autres
1	2,0 g	10,75	$> 3 \text{ eq.}$	1,1 eq.	$> 99$	63	13	24
2		mmol	$< 1 \text{ eq.}$			60	34	6

La distribution des produits de réaction, 63 % en 9-aminononanoate de méthyle et 13% en amino-ester secondaire, est plus faible que dans la synthèse réalisée sans  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Contrairement aux résultats reportés dans la littérature, la présence de chlorure d'ammonium n'améliore pas la sélectivité en amine primaire dans le cas d'un excès de  $\text{NH}_3$ , mais augmente la quantité de sous-produits.

La même étude a été menée avec une quantité en sous-stœchiométrie de  $\text{NH}_3$  ( $< 1$  eq.) et conduit à une conversion totale de l'aldéhyde-ester et de l'imine. Les proportions d'aino-ester primaire et d'aino-ester secondaire sont respectivement de 60 % et de 34 % (Tableau 21, Entrée 2). La présence du chlorure d'ammonium influe donc sur la sélectivité en amine primaire, lorsque la quantité de  $\text{NH}_3$  est inférieure à la stœchiométrie, en limitant la formation de sous-produit. Toutefois, la proportion d'aino-ester secondaire reste inchangée avec ou sans  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Le chlorure d'ammonium ne permet pas d'améliorer la sélectivité en amino-ester primaire dans les conditions d'amination choisies, c'est-à-dire en excès de  $\text{NH}_{3(g)}$ .

#### II.2.2.2. Introduction simultanée de $\text{NH}_{3(g)}$ et $\text{H}_2$

Pour limiter les opérations à mener sur le réacteur, les deux réactifs  $\text{NH}_{3(g)}$  et  $\text{H}_2$  ont été introduits en même temps dans le réacteur en début de réaction (Figure 111).

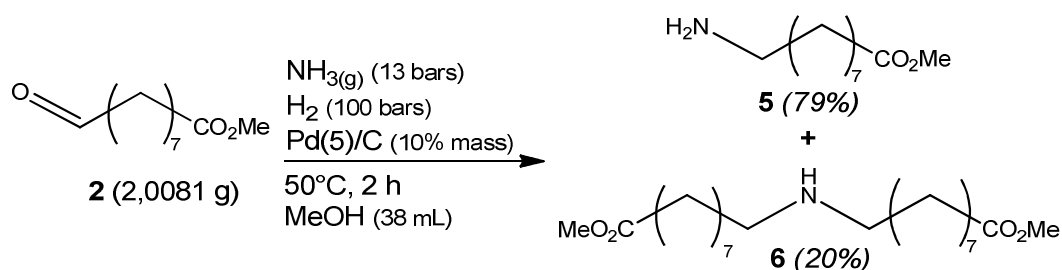


Figure 111 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle par  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2$  à  $50^\circ\text{C}$ .

Après 55 minutes de réaction, la conversion de l'aldéhyde-ester est totale et la proportion de 9-iminononanoate de méthyle atteint 80 %. Après 2 h, l'imino-ester est totalement réduit et la distribution est de 79 % en 9-aminononanoate de méthyle et de 20 % en amino-ester secondaire. L'introduction conjointe des réactifs ( $\text{NH}_{3(g)}$  et  $\text{H}_2$ ) améliore la proportion d'aino-ester primaire par rapport à l'introduction successive des gaz (sans dégazage de  $\text{NH}_{3(g)}$ ) mais augmente le temps de réaction d'un facteur 2. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ces différences de cinétique et de sélectivité : i) la dissolution des deux gaz dans le milieu qui pourrait augmenter les temps de réaction d'amination et de réduction, ii) la compétition d'adsorption de  $\text{NH}_{3(g)}$  et  $\text{H}_2$  sur le catalyseur, iii) en présence de  $\text{NH}_{3(g)}$ , le degré d'oxydation du palladium sur le catalyseur peut changer, passage de  $\text{Pd}(0)$  à  $\text{Pd}(\text{II})$ . La réduction catalytique de l'imino-ester est alors limitée. L'aino-ester primaire, présent dans le milieu réactionnel, peut donc réagir avec l'imino-ester pour former, après réduction, l'aino-ester secondaire. Cette modification du degré d'oxydation du catalyseur doit être

limitée dans le cadre de l'addition simultanée de  $\text{NH}_3(\text{g})$  et  $\text{H}_2$  car la réduction catalytique de l'imine est plus favorable et la sélectivité en amino-ester primaire est meilleure que celle obtenue au cours de l'introduction successive des gaz. Ces hypothèses n'ont pas encore été confirmées mais sont en cours d'étude.

### II.3. CONCLUSIONS

L'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle par l'ammoniac a entraîné de nombreuses complications expérimentales. Tout d'abord, il a été nécessaire de préparer le 9-aminononanoate de méthyle par une autre voie de synthèse pour pouvoir l'identifier et le caractériser car cette molécule n'est pas commerciale. Ensuite, l'utilisation d'ammoniac a nécessité l'utilisation de matériel adapté, capable de résister à ce gaz toxique et extrêmement corrosif. Enfin, la réactivité de cet amino-ester primaire a limité la méthode de purification à l'utilisation d'une colonne de silice. En effet, cette technique ne nécessite pas d'élévation de température limitant ainsi la polymérisation de l'amino-ester en polyamide.

Une fois ces verrous techniques levés, le but de la fonctionnalisation était de produire sélectivement l'amino-ester primaire. L'amination à  $50^\circ\text{C}$ , dans le méthanol, suivie d'une réduction en présence de 10 % massique de Pd(5)/C et une pression de  $\text{H}_2$  de 100 bar, toujours à  $50^\circ\text{C}$  conduit à une proportion de 72 % de 9-aminononanoate de méthyle.

L'influence de l'ammoniac sur la réduction de l'imine a montré que l'élimination de l'excès de  $\text{NH}_3$  améliore la sélectivité en amino-ester primaire. L'ajout de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  n'a pas permis d'améliorer cette sélectivité lorsque l'ammoniac est en excès. Toutefois, lorsque la quantité de  $\text{NH}_3$  est plus faible ( $< 1$  eq.) la présence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  favorise la formation de l'amino-ester primaire.

La réduction de l'imine peut être menée à  $100^\circ\text{C}$  pour ainsi diminuer le temps de réaction. Cependant la proportion de 9-aminononanoate de méthyle n'est plus que de 67 %.

Enfin, l'introduction dès le début de la réaction des deux gaz ( $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2$ ) donne une proportion de 9-aminonanoate de méthyle de 79 % mais conduit à une augmentation du temps de réaction (2 h).

L'utilisation de nickel de Raney comme catalyseur sera réalisée ultérieurement.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES



Les travaux réalisés au cours de ce doctorat ont été menés dans le cadre du projet FatClevAld. Ce projet supporté par l'Agence Nationale de la Recherche repose sur la synthèse d' $\alpha,\omega$ -alcool-ester et d' $\alpha,\omega$ -amino-ester comme monomères à partir de ressources renouvelables (Figure 112). Les travaux menés au sein de l'IC2MP ont porté sur l'utilisation d'esters méthyliques d'huiles végétales, notamment l'oléate de méthyle qui est l'ester méthylique mono-insaturé le plus courant dans les végétaux et plus largement dans la nature. Ces travaux ont été menés en trois parties distinctes.

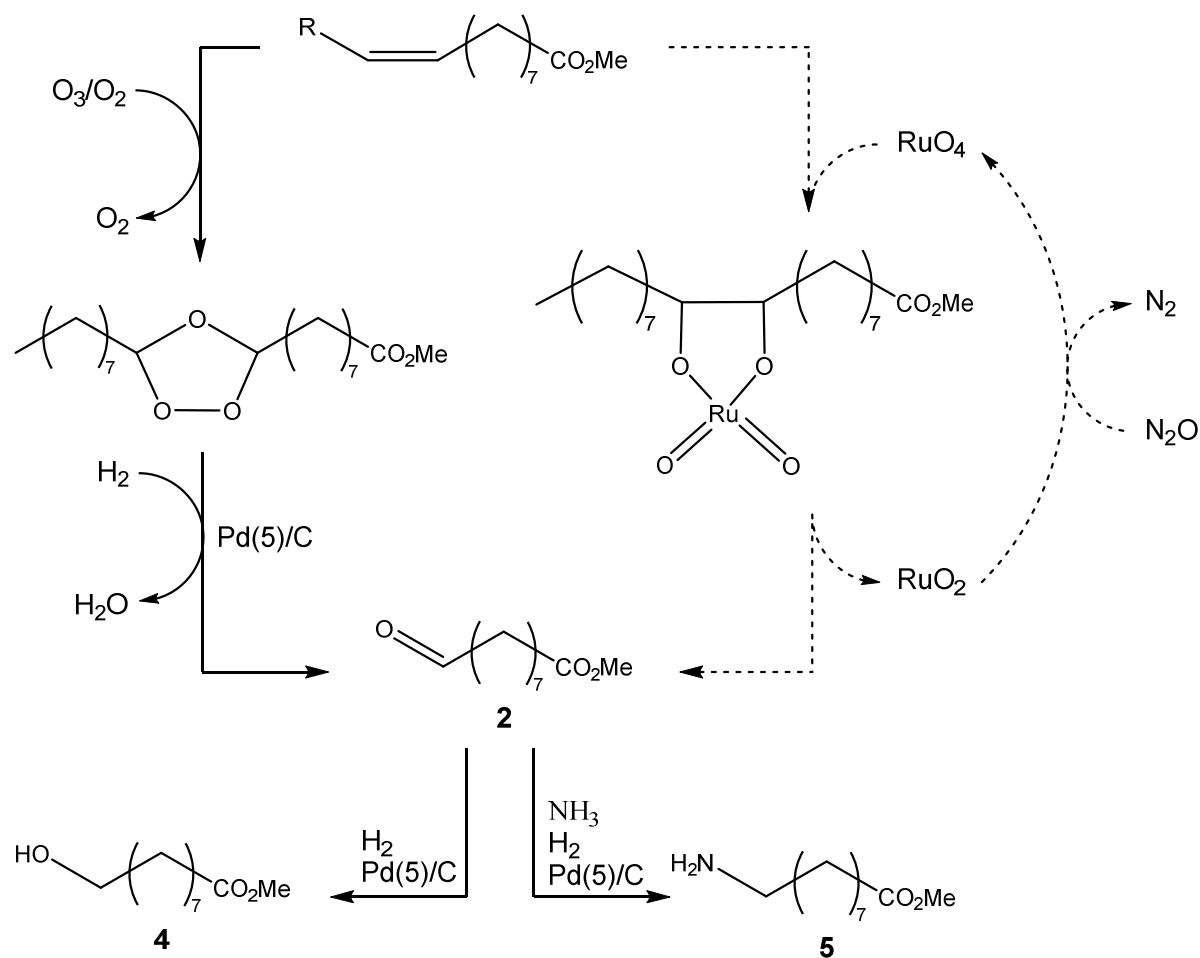


Figure 112 : Synthèse de monomères bio-sourcés issus d'esters méthyliques d'huiles végétales.

Tout d'abord, la production d'une molécule plateforme, le 9-oxononanoate de méthyle **2**, a été étudiée par coupure oxydante de liaisons éthyléniques, à partir de l'oléate de méthyle, par deux voies de synthèses différentes : la première repose sur un système catalytique ruthénium-protoxyde d'azote et la deuxième sur l'ozonolyse couplée à une étape de réduction. Le système [Ru]-N<sub>2</sub>O n'a pas permis la coupure oxydante car l'espèce active dans ce procédé catalytique - RuO<sub>4</sub> - n'a pas pu être produite à partir de Ru<sup>3+</sup> ou RuO<sub>2</sub> sous l'action de N<sub>2</sub>O. Le pouvoir oxydant de N<sub>2</sub>O n'est pas suffisant dans les conditions de l'étude



alors que le périodate de sodium ( $\text{NaIO}_4$ ) a conduit à la formation du 9-oxononanoate de méthyle.

Les travaux menés au laboratoire sur l'ozonolyse réductrice ont permis de produire sélectivement les trois ozonides respectifs de l'oléate de méthyle par bullage d'un mélange  $\text{O}_3/\text{O}_2$  (1,6 % molaire) sans solvant et à température ambiante. Puis, la réduction des ozonides a été réalisée par hydrogénation catalytique, sans solvant, à température ambiante et en présence d'un catalyseur hétérogène (10 % massique) à base de palladium (5 % massique) supporté sur charbon. L'étude a montré que, sous bullage de  $\text{H}_2$  ( $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), le rendement en 9-oxononanoate de méthyle atteint 92%. Dans ces conditions expérimentales, le remplacement de l'oléate de méthyle par une matière première brute, les esters méthyliques d'huile de colza, ne modifie pas les performances du procédé puisque le rendement en aldéhyde-ester est inchangé (92%). L'étude de recyclabilité du catalyseur a permis de montrer que Pd(5)/C est stable après 9 cycles catalytiques puisqu'il n'y a pas de perte d'activité. Le catalyseur est donc recyclable par simple filtration. La réduction sous pression de  $\text{H}_2$  a permis de réduire significativement la quantité d'hydrogène introduite mais aussi le temps de réduction qui a été divisé par 20 environ. Enfin, la purification du 9-oxononanoate de méthyle peut être menée de deux façons en fonction de la quantité de produit à purifier et de la pureté souhaitée. La distillation sous vide permet de travailler sur des quantités importantes (de 1g à plusieurs centaines de grammes). Cependant, la pureté de l'aldéhyde-ester, au laboratoire, n'a pas dépassé 95%, tandis que la purification sur colonne de silice permet d'obtenir une pureté supérieure à 99%. Toutefois l'utilisation d'une quantité de solvant non-négligeable est un facteur à prendre en compte dans la mise au point d'un procédé de synthèse sans solvant. Ces conditions expérimentales d'ozonolyse réductrice ont été appliquées à deux autres esters méthyliques insaturés : l'undécénoate de méthyle et le *cis*-13-érucate de méthyle. Ainsi la production de plusieurs grammes d' $\alpha,\omega$ -aldéhyde-ester avec respectivement 10 et 13 atomes de carbone a été réalisée avec des rendements supérieures à 90%.

L'hydrogénation catalytique sélective de la fonction aldéhyde du 9-oxononanoate de méthyle en 9-hydroxynonanoate de méthyle a été étudiée en utilisant le même catalyseur que l'étape de réduction des ozonides (Pd(5)/C) mais aussi en présence de nickel de Raney. Cette réaction a été menée sous pression de  $\text{H}_2$  (50 bar) dans le méthanol, à  $50^\circ\text{C}$ , en présence de 10 % massique de catalyseur. Pd(5)/C conduit à un rendement en alcool-ester de 93% après 4h tandis que le nickel de Raney donne un rendement similaire pour un temps de réaction plus court (1h). La réduction des ozonides d'esters méthyliques d'huiles de colza a également été étudiée dans les mêmes conditions permettant d'envisager la production d'alcool-ester directement à partir du brut réactionnel de l'ozonolyse. Toutefois, le rendement en alcool-ester n'a atteint que 7 % tandis que le rendement en 9-oxononanoate de méthyle

était de 91 %. Cette différence de réactivité entre les ozonides et l'aldéhyde-ester pur peut être due à la présence des esters méthyliques saturés et autres co-produits de la réaction.

L'amination réductrice de l'aldéhyde-ester permet la synthèse du 9-aminononanoate de méthyle comme monomères (Figure 112). Plusieurs difficultés ont été rencontrées au cours de cette étude : l'identification des produits de réaction et la purification de l'amino-ester ont demandé un travail important. L'amination du 9-oxononanoate de méthyle par l'ammoniac à 50°C, dans le méthanol, suivie d'une réduction de l'imine en présence de 10 % massique de Pd(5)/C et une pression de H<sub>2</sub> de 100 bar, toujours à 50°C, conduit majoritairement à la synthèse du 9-aminononanoate de méthyle (72 %). Le co-produit de réaction est l'amino-ester secondaire. Plusieurs paramètres ont été testés pour limiter la formation de cet amino-ester secondaire. L'ajout de NH<sub>4</sub>Cl n'a pas permis de limiter la quantité d'amine secondaire produite. L'introduction simultanée de NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub> permet d'améliorer la proportion d'amino-ester primaire (79 %) mais augmente le temps de réaction (2 h).

Finalement, la synthèse des deux synthons (9-hydroxynonanoate de méthyle et 9-aminononanoate de méthyle) a été réalisée avec des rendements ou distributions élevés.

Tous les co-produits formés au cours des différentes synthèses peuvent être valorisés : les esters méthyliques saturés comme lubrifiant par exemple ; le nonanal issu de l'ozonolyse réductrice dans l'industrie chimique (cosmétique, agroalimentaire,...). O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, quant à eux, ne représentent pas de problème de traitement ou de valorisation.

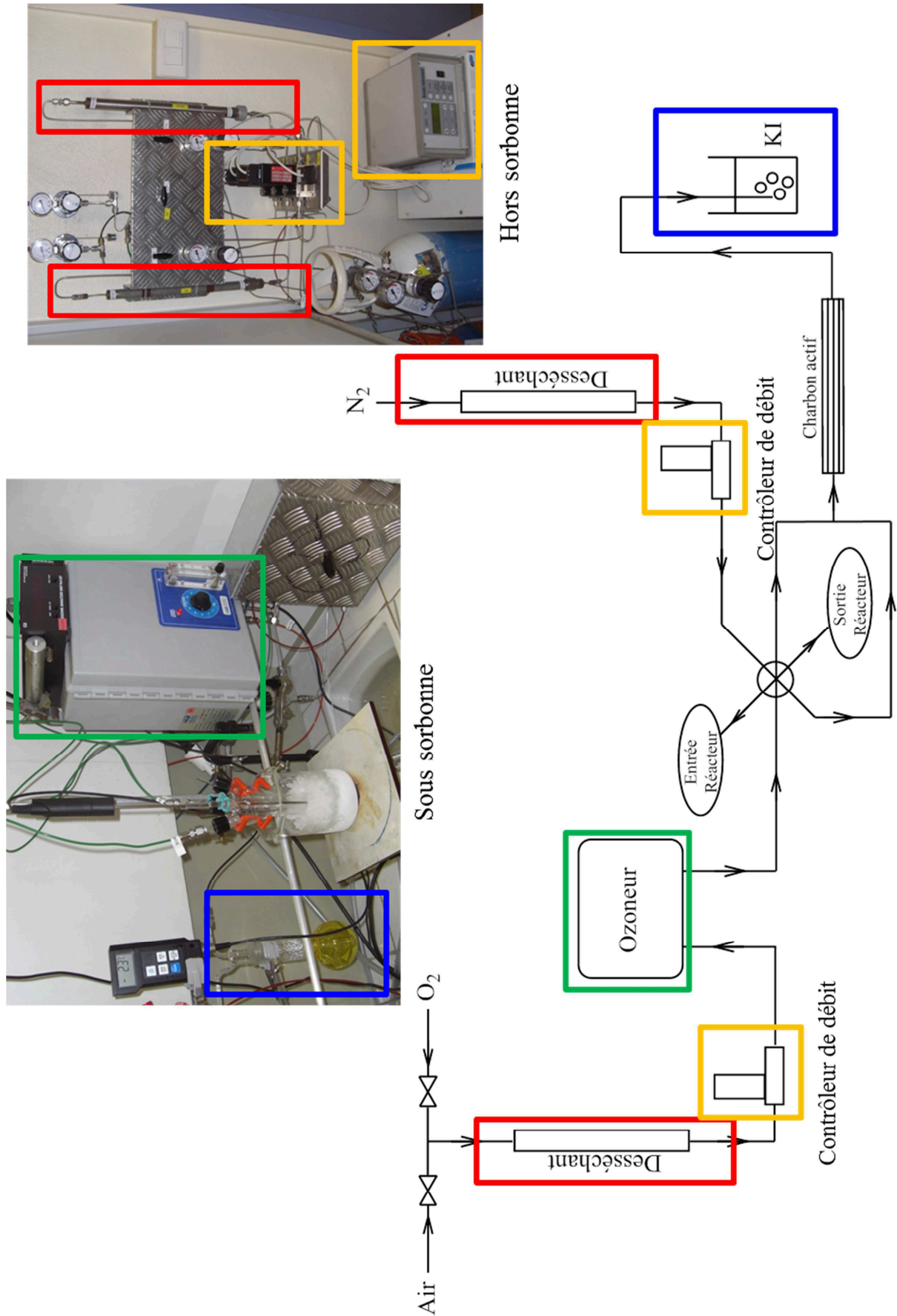
Plusieurs paramètres restent à être optimisés notamment pour l'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle : l'utilisation de nickel de Raney associé à l'ammoniac, l'étude du recyclage du catalyseur et l'élimination du solvant. Ces deux derniers points seront également intéressants à étudier dans le cadre de la synthèse de l'alcool-ester. En effet, la réduction directe des ozonides en alcool-ester n'a pas conduit à des résultats intéressants mais la réduction menée sur l'aldéhyde-ester pur, sans solvant, pourrait permettre de développer un procédé de synthèse du 9-hydroxynonanoate de méthyle sans solvant.



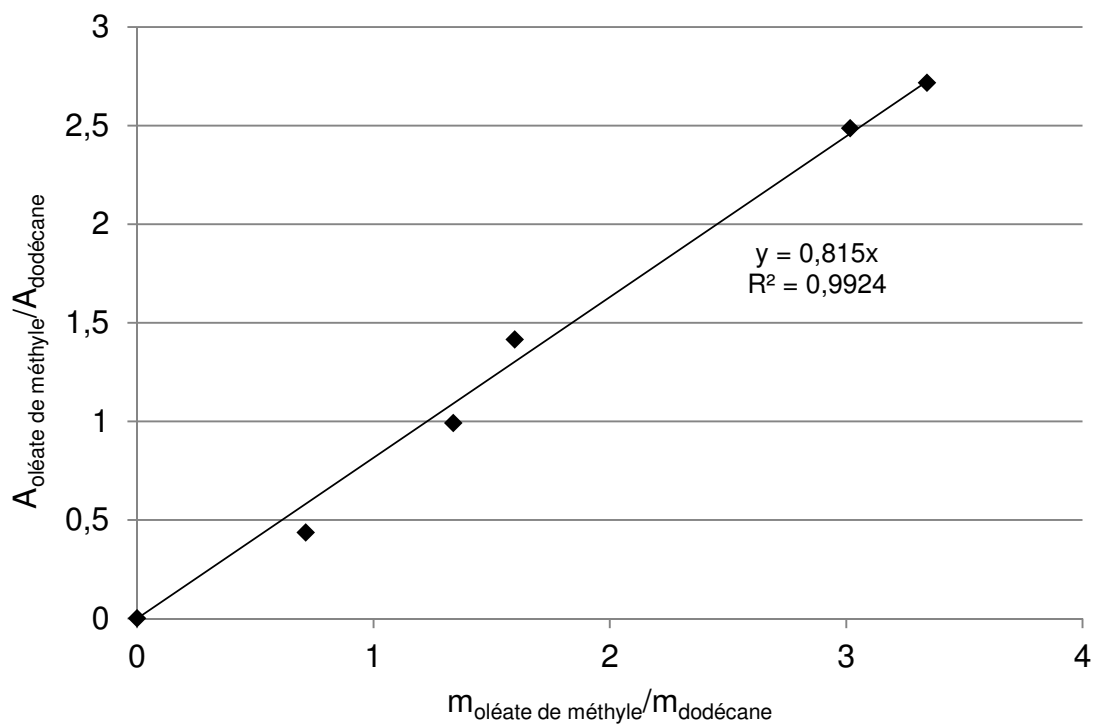
# ANNEXES



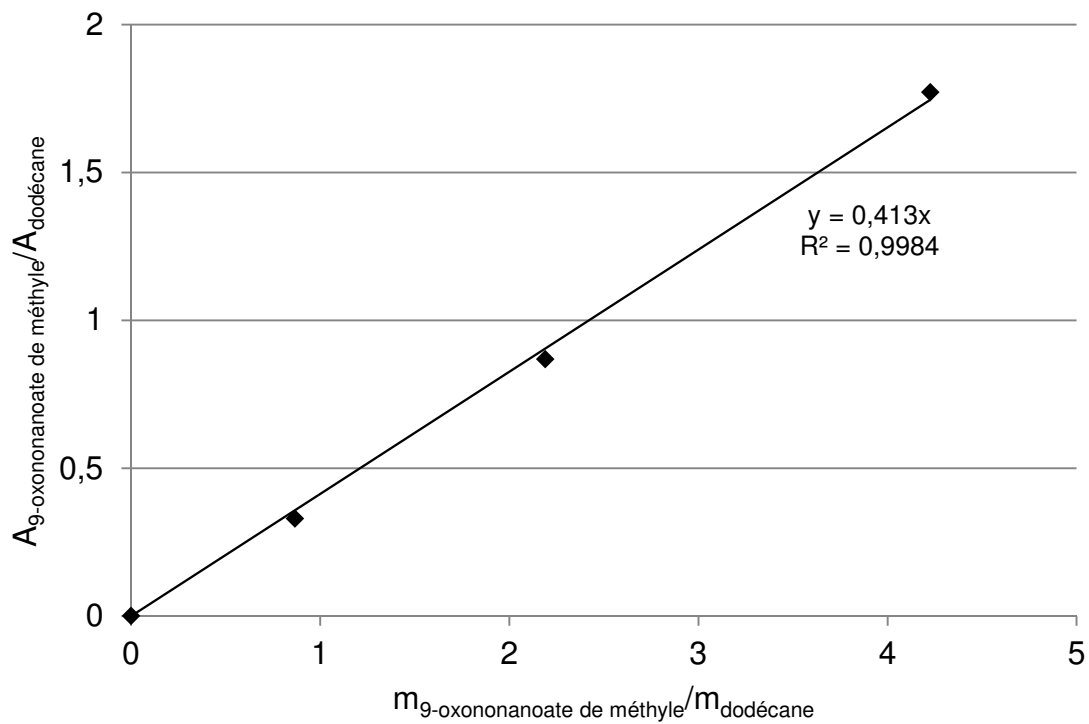
Annexe 1 : Montage pour la production et l'introduction d'ozone dans le réacteur.



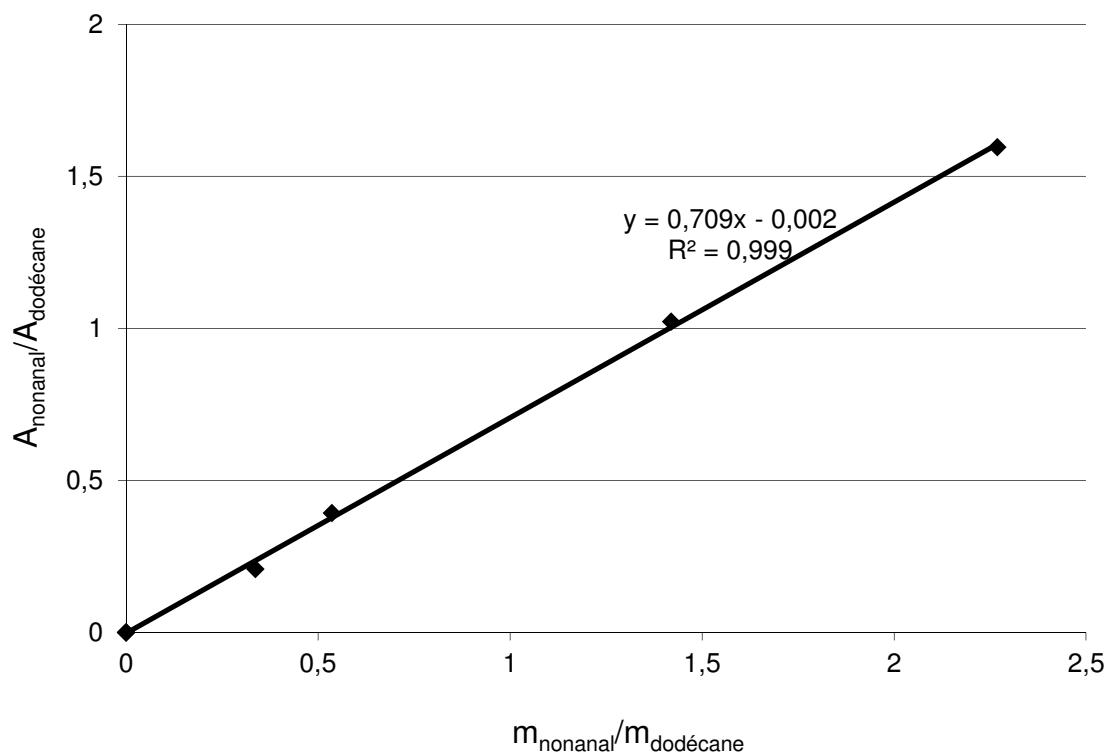
Annexe 2 : Droite d'étalonnage de l'oléate de méthyle.



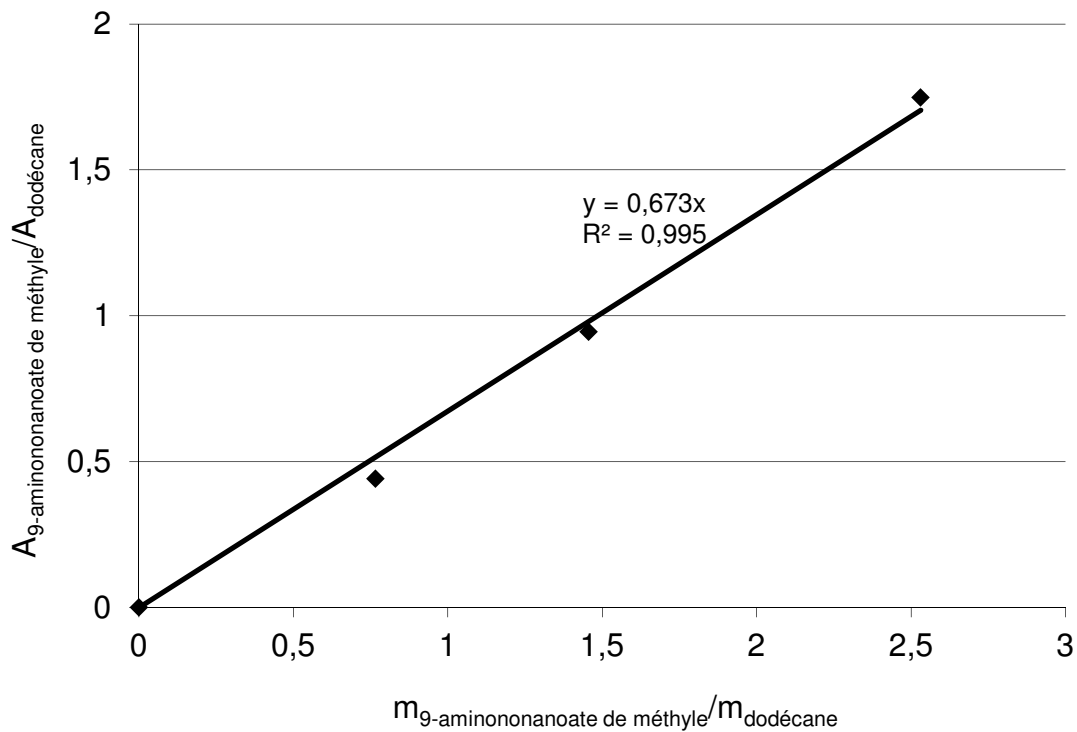
Annexe 3 : Droite d'étalonnage du 9-oxononanoate de méthyle.



Annexe 4 : Droite d'étalonnage du nonanal.

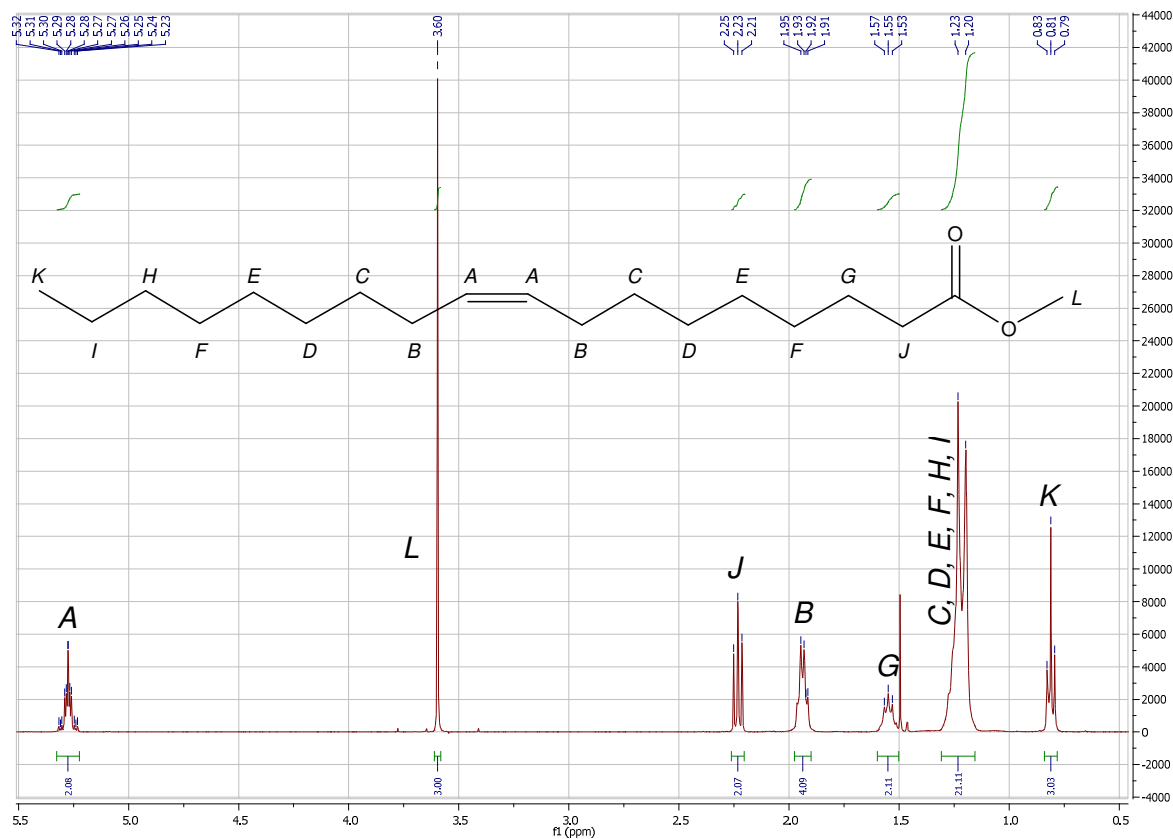


Annexe 5 : Droite d'étalonnage du 9-aminononanoate de méthyle.

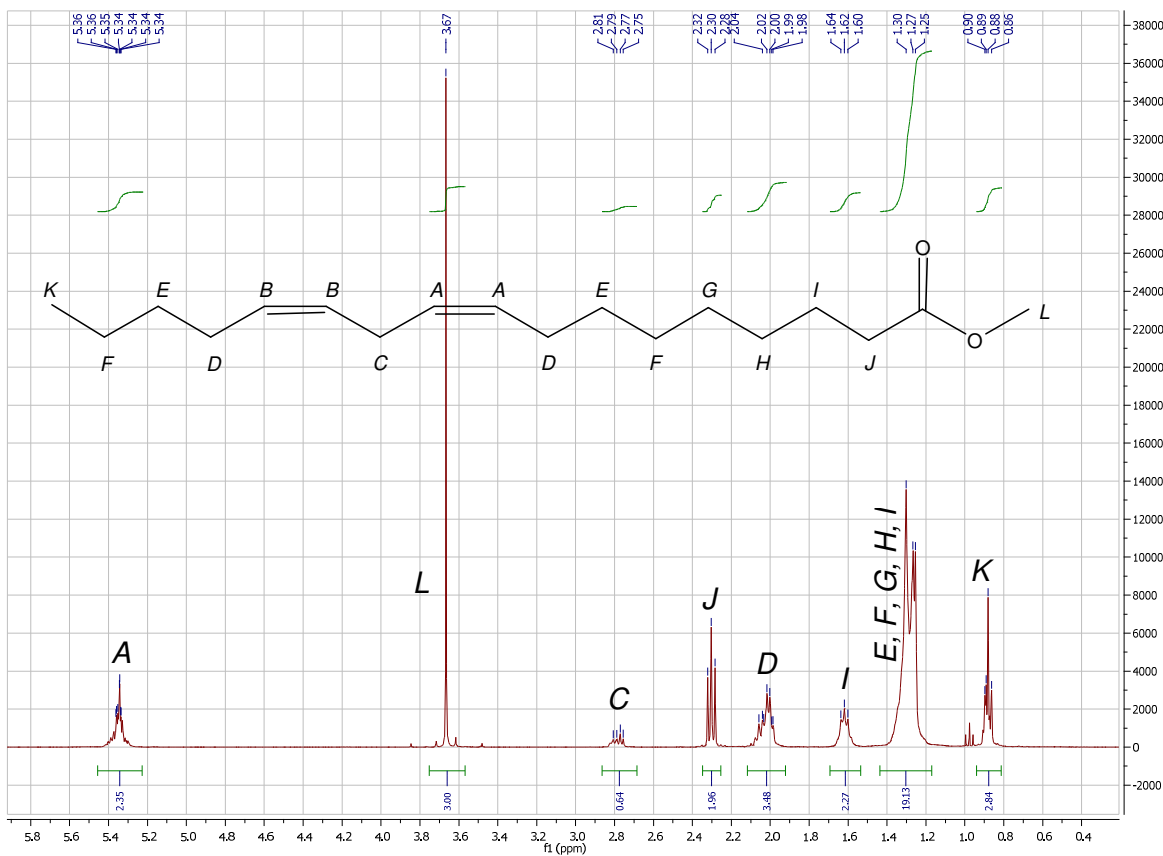


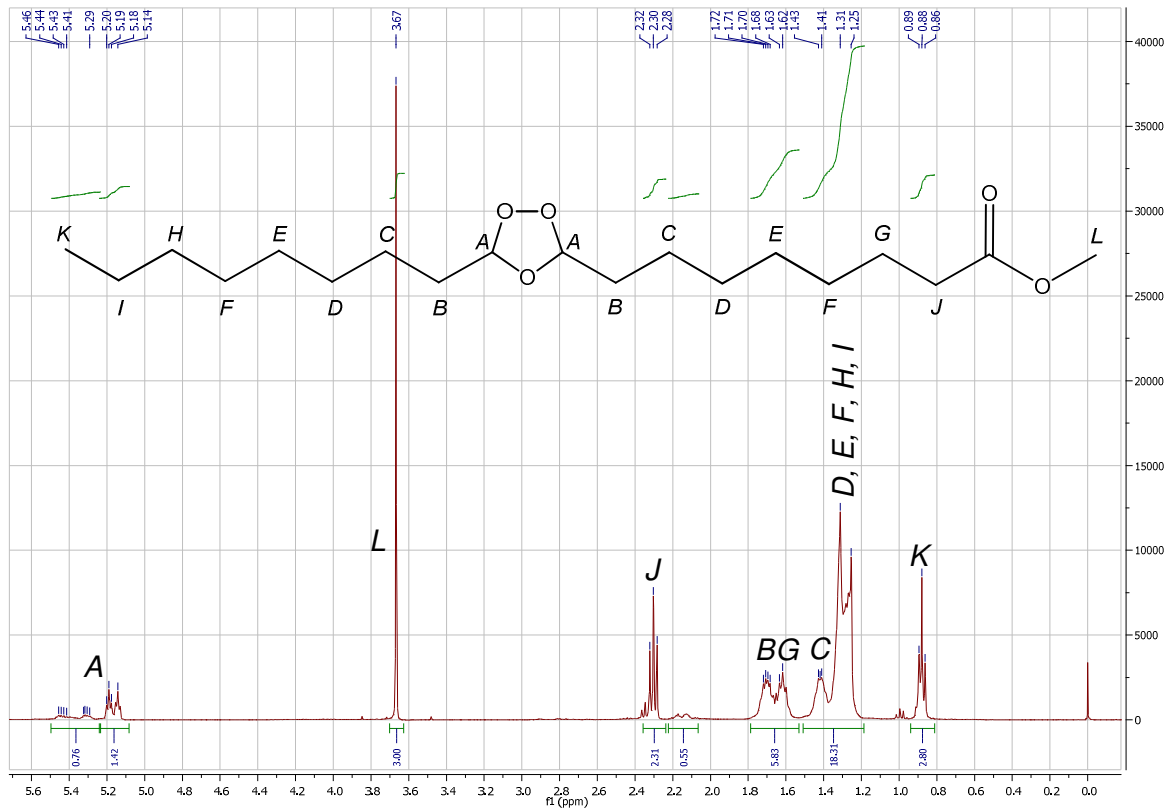
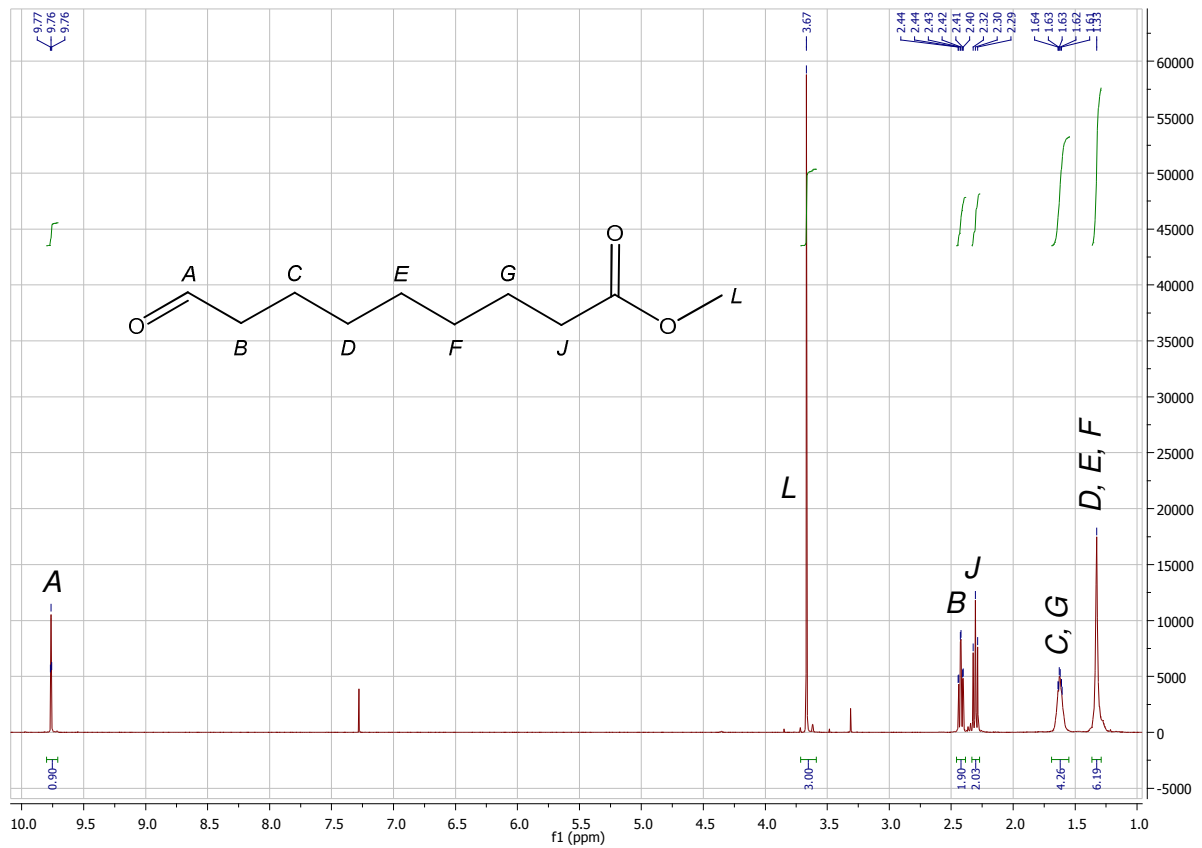


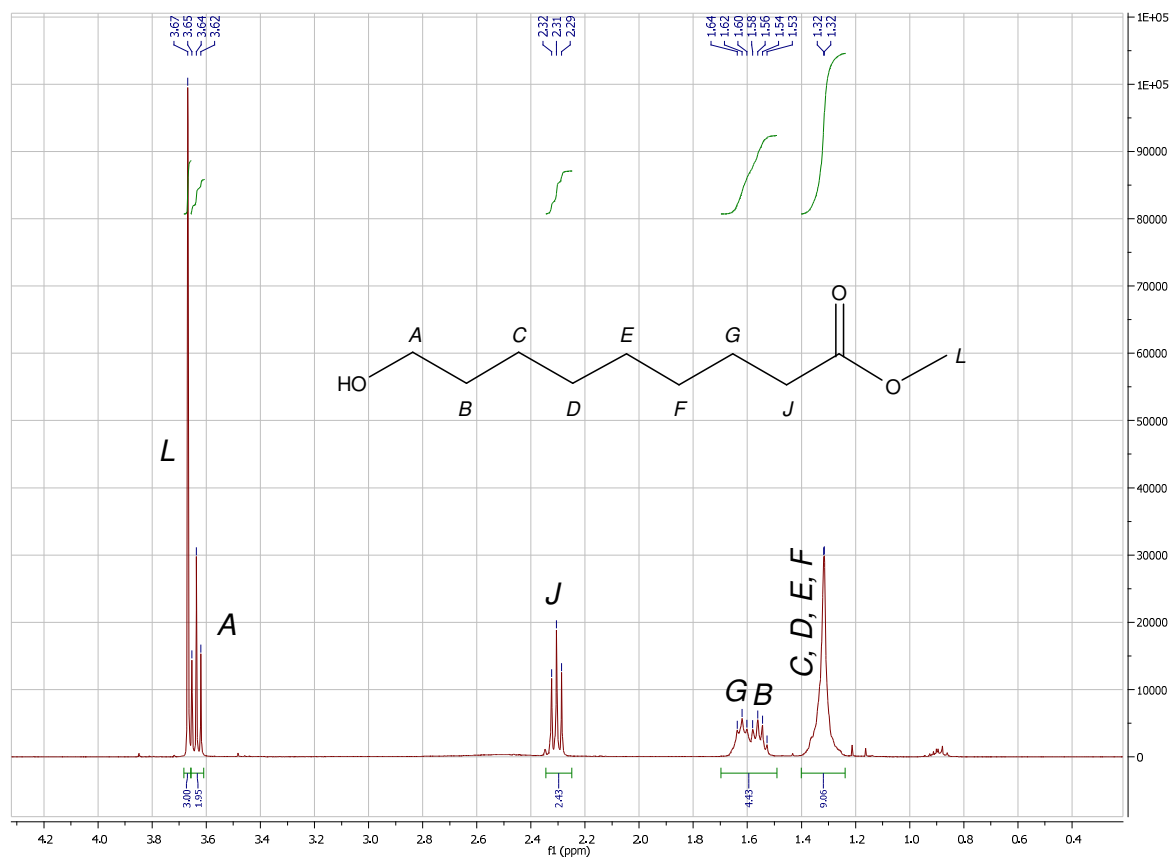
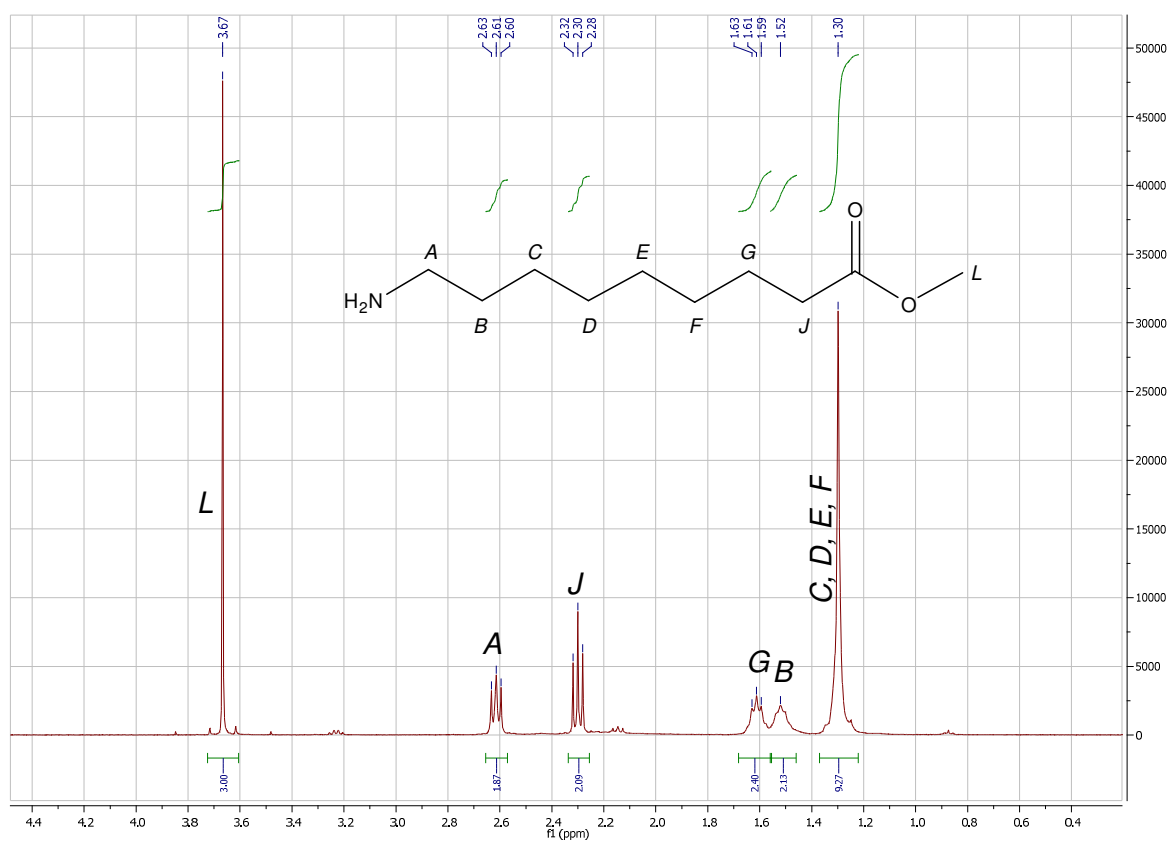
Annexe 6 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'oléate de méthyle.



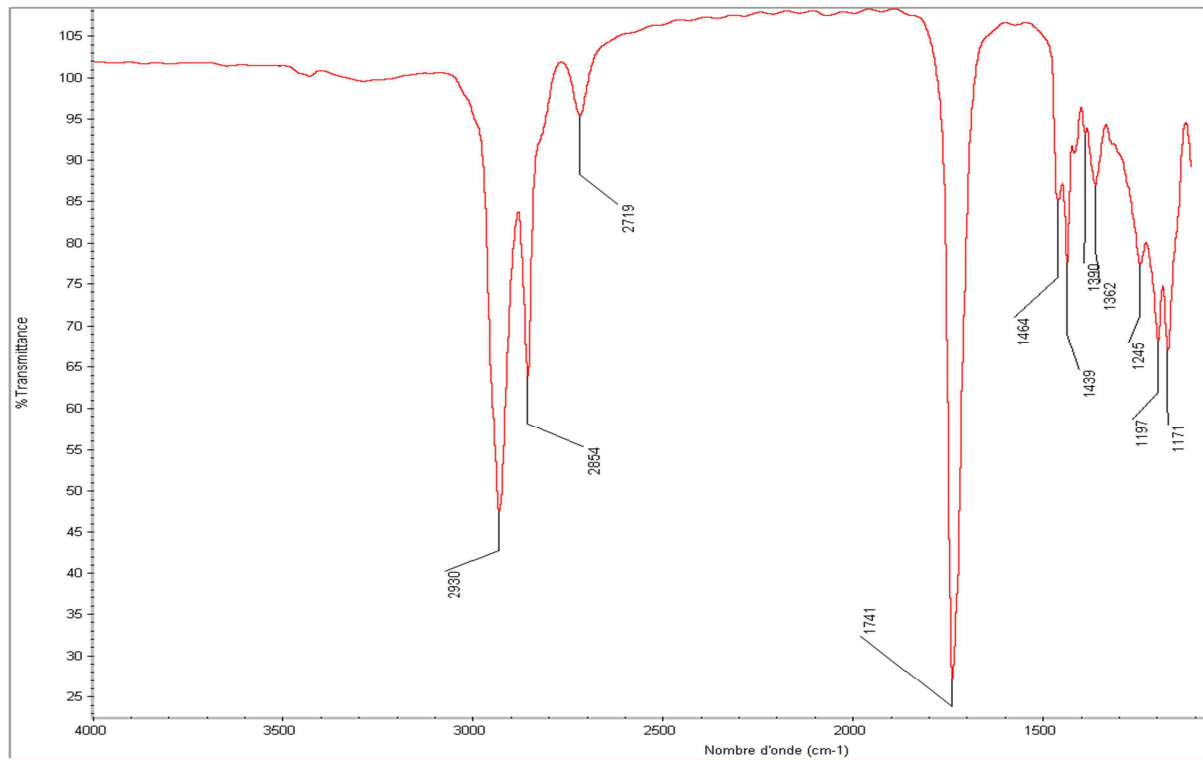
Annexe 7 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du mélange d'esters méthyliques d'huile de colza.



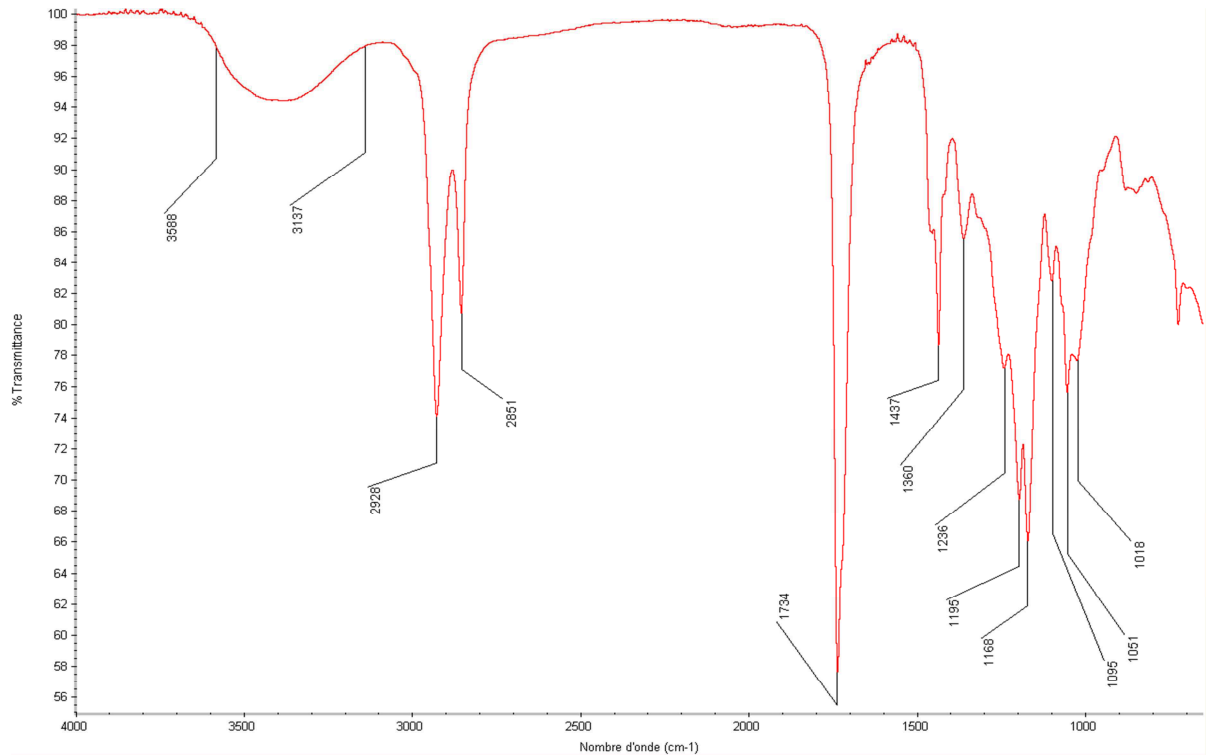
Annexe 8 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du brut d'ozonolyse des esters méthyliques d'huile de colza.Annexe 9 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 9-oxononanoate de méthyle.

Annexe 10 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 9-hydroxynonanoate de méthyle.Annexe 11 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 9-aminononanoate de méthyle.

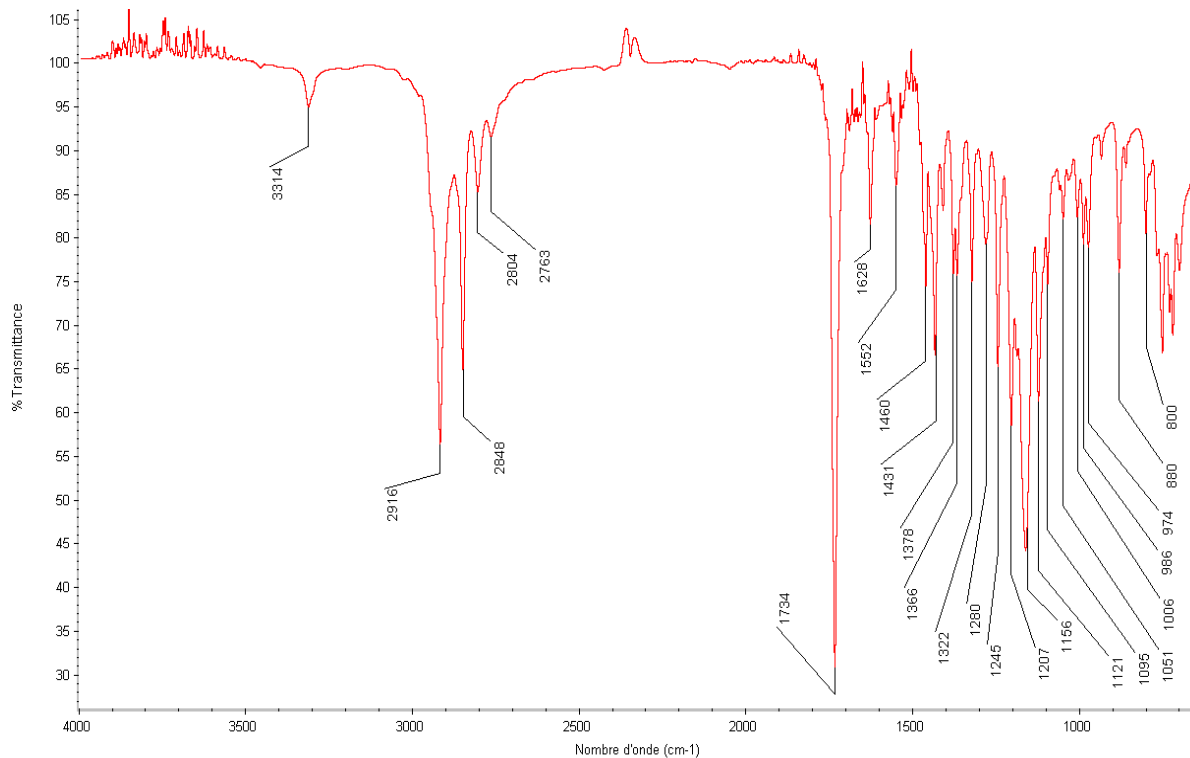
Annexe 12 : Spectre IR du 9-oxononanoate de méthyle.



Annexe 13 : Spectre IR du 9-hydroxynonanoate de méthyle.



## Annexe 14 : Spectre IR du 9-aminononanoate de méthyle.



## Annexe 15 : Caractérisation des catalyseurs utilisés.

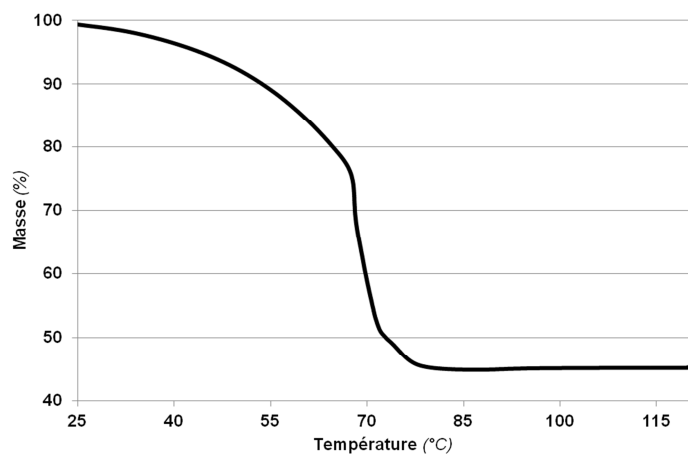
**Pd(5)/C**

BET					CHIMISORPTION		
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{externe}$ ( $m^2/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	Taille des pores (Å)	Hads ( $\mu molH/gPd$ )	Hads ( $\mu molH/g$ )	H/Pd
832	257	0,66	0,25	19,5	21668	1083	2,31

La quantité de Pd sur le catalyseur Pd(5)/C a été mesurée par analyse ICP-AES et est de 4,72%. L'analyse du catalyseur par MET conduit à une distribution de taille de particules entre 1 nm et 60 nm.

**Ni Raney**

Une analyse par ATD/ATG du nickel de Raney commercial conduit à une teneur de 45,2 % de nickel dans la solution.



---

# INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 : Relation entre indice d'iode et siccativité d'une huile végétale .....	29
Tableau 2 : Applications industrielles des huiles végétales. <sup>29</sup> .....	36
Tableau 3 : Nomenclature des acides gras saturés .....	41
Tableau 4 : Nomenclature des acides gras insaturés .....	42
Tableau 5 : Pourcentage massique en acides gras d'huiles végétales. ....	45
Tableau 6 : Quantité moyenne de biomasse introduite dans la production de différents polymères. ..	59
Tableau 7 : Liste des réactifs mis en œuvre dans la partie expérimentale.....	63
Tableau 8. Coefficient de réponse des produits en CPG.....	76
Tableau 9 : Nombre quantique de spin nucléaire I pour différents isotopes.....	77
Tableau 10 : Ozonolyse de l'oléate de méthyle dans le dichlorométhane à différentes températures. .....	101
Tableau 11 : Ozonolyse de l'oléate de méthyle dans des solvants aprotiques.....	103
Tableau 12 : Réduction d'ozonides dans différentes conditions expérimentales. ....	109
Tableau 13 : Ozonolyse suivie d'une étape de réduction par PPh <sub>3</sub> . ....	111
Tableau 14 : Hydrogénation catalytique des ozonides issus d'esters méthyliques de l'huile de colza. .....	117
Tableau 15 : Hydrogénation catalytique des ozonides d'esters méthyliques d'huile de colza.....	118
Tableau 16 : Température d'ébullition des produits issus de la réduction des ozonides des esters méthyliques de l'huile de colza.....	120
Tableau 17 : Application du procédé d'ozonolyse réductrice pour la synthèse d'aldéhyde-ester à chaîne grasse de 10 et 13 atomes de carbone. ....	121
Tableau 18 : Hydrogénation catalytique du 9-oxononanoate de méthyle.....	127
Tableau 19 : Distribution des produits d'amination du 9-oxononanoate de méthyle avant introduction de H <sub>2</sub> . ....	140
Tableau 20 : Effet de la quantité de NH <sub>3(g)</sub> sur la distribution des produits d'amination réductrice du 9- oxononanoate de méthyle. ....	146
Tableau 21 : Influence du chlorure d'ammonium sur la distribution des produits d'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle.....	146



# INDEX DES FIGURES

Figure 1 : Classification des lipides. <sup>5</sup> .....	24
Figure 2 : Production d'huiles à partir de graines végétales. <sup>6</sup> .....	26
Figure 3 : Structure d'un triglycéride. ....	27
Figure 4 : Evolution de la production et l'utilisation mondiale de céréales. <sup>14</sup> .....	30
Figure 5 : Production mondiale d'huiles végétales. <sup>15</sup> .....	31
Figure 6 : Répartition de la consommation mondiale en huiles végétales pour 2012. <sup>15</sup> .....	31
Figure 7 : Comparaison du cours des trois huiles végétales les plus utilisées et du pétrole brut au cours des dix dernières années.....	33
Figure 8 : Hydrogénation sélective du linoléate de méthyle.....	34
Figure 9 : Interestérisation de triglycérides.....	34
Figure 10 : Réactivité principale des triglycérides. <sup>26</sup> .....	35
Figure 11 : Hydrolyse de triglycérides. ....	37
Figure 12 : Amination et hydrogénation de la fonction carbonyle des acides gras.....	37
Figure 13 : Transestérisation de triglycérides.....	38
Figure 14 : Nomenclature d'un acide gras : cas de l'acide oléique.....	40
Figure 15 : Structure de l'acide n-hexadécanoïque - C16:0 - acide palmitique. ....	40
Figure 16 : Structure de l'acide cis,cis,cis-9,12,15-octadécatriénoïque - C18:3 $\Delta$ (9,12,15) - acide linoléique.....	40
Figure 17 : Représentation de l'acide ricinoléique. ....	43
Figure 18 : Point de fusion d'acide gras saturé en fonction du nombre de carbone.....	43
Figure 19 : Hydroxycarboxylation d'une chaîne grasse insaturée. ....	46
Figure 20 : Réaction de Koch sur une chaîne grasse insaturée. ....	46
Figure 21 : Hydroformylation d'une chaîne grasse. <sup>59</sup> .....	46
Figure 22 : Synthèse du 12-aminododécanoate de méthyle par métathèse croisée. <sup>28</sup> .....	47
Figure 23 : Dimérisation de chaîne grasse par addition de type Diels-Alder. ....	48
Figure 24 : Dimérisation de chaîne grasse par voie radicalaire. ....	48
Figure 25 : Epoxydation de chaîne grasse par un peracide. <sup>89,90</sup> .....	49
Figure 26 : Epoxydation de chaîne grasse par le peroxyde d'hydrogène. ....	49
Figure 27 : Hydrogénation de chaîne grasse époxydée. ....	50
Figure 28 : Acrylation de chaîne grasse époxydée. ....	50
Figure 29 : Ouverture d'un époxyde en milieu acide par différents nucléophiles. ....	50
Figure 30 : Polymérisation anionique de chaîne grasse époxydée par ouverture de cycle.....	51
Figure 31 : Synthèse d'aziridine à partir de chaîne grasse époxydée. ....	51
Figure 32 : Synthèse d'épisulfure à partir de chaîne grasse époxydée. ....	51
Figure 33 : Formation d'hydroperoxyde de chaîne grasse. <sup>119</sup> .....	52
Figure 34 : Décomposition d'hydroperoxyde de chaîne grasse. ....	52
Figure 35 : Réactivité des radicaux de chaîne grasse. ....	52
Figure 36 : $\beta$ -scission de chaîne grasse oxydées. ....	52



Figure 37 : Ozonolyse de chaîne grasse.....	53
Figure 38 : Production mondiale de polymères pour l'année 2011 et proportions de polymères bio-sourcés. <sup>120,121</sup> .....	57
Figure 39 : Evolution des capacités de production mondiale de polymères entre 2011 et 2020. <sup>120</sup> .....	59
Figure 40 : Objectifs du projet FatCleavAid : Synthèse de monomères bio-sourcés.....	59
Figure 41 : Coupure oxydante d'esters gras insaturés.....	60
Figure 42 : Dosage de la quantité d'ozone produite par le générateur Pacific Ozone O1.....	67
Figure 43 : Système de purification Puriflash EVO 430 (Interchim).....	70
Figure 44. Programme de température du four de la CPG Varian 3800. ....	75
Figure 45 : Suivi cinétique par analyse CPG et RMN <sup>1</sup> H de la conversion de l'oléate de méthyle au cours de l'ozonolyse à température ambiante. Conditions : Oléate de méthyle (504 mg, 1,7 mmol), O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> (1,6%, 200 mL.min <sup>-1</sup> ), CDCl <sub>3</sub> (50 mL), 25°C. ....	79
Figure 46 : Programme de température du four de la CPG Trace.....	81
Figure 47 : Synthèse du 9-oxononanoate de méthyle par coupure oxydante d'esters gras méthyliques. ....	89
Figure 48 : Clivage oxydante d'insaturation par RuO <sub>4</sub> . ....	90
Figure 49 : Coupure oxydante de l'undécénoate de méthyle par le système RuCl <sub>3</sub> -NaIO <sub>4</sub> . <sup>130</sup> .....	90
Figure 50 : Coupure oxydante de l'oléate de méthyle par le système RuCl <sub>3</sub> -NaIO <sub>4</sub> . ....	91
Figure 51 : Coupure oxydante de l'oléate de méthyle par le système RuCl <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> O. ....	91
Figure 52 : Réactions mises en jeu lors de la coupure oxydante de chaîne grasse par le système Ru <sup>3+</sup> /N <sub>2</sub> O.....	92
Figure 53 : Diagramme potentiel-pH des couples redox mis en jeu dans le clivage catalytique Ru <sup>3+</sup> /N <sub>2</sub> O.....	92
Figure 54 : DRX in situ du RuO <sub>2</sub> commercial sous atmosphère de N <sub>2</sub> O.....	93
Figure 55 : DRX in situ du RuO <sub>2</sub> commercial sous atmosphère oxydante (O <sub>2</sub> ). ....	93
Figure 56 : DRX in situ du RuCl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O commercial sous atmosphère oxydante (O <sub>2</sub> ). ....	94
Figure 57 : Coupure oxydante de l'oléate de méthyle par les systèmes RuCl <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> O et RuCl <sub>3</sub> -NaIO <sub>4</sub> . ...	95
Figure 58 : Ozonolyse de chaîne grasse suivie d'une étape de réduction ou d'oxydation. ....	95
Figure 59 : Structure de l'ozone et forme mésomère.....	96
Figure 60 : Mécanisme d'ozonolyse, Etape 1 : cycloaddition 1,3-dipolaire O <sub>3</sub> /C=C. ....	97
Figure 61 : Mécanisme d'ozonolyse, Etape 2 : décomposition du molozonide instable. ....	97
Figure 62 : Mécanisme d'ozonolyse, Etape 3 : cycloaddition 1,3-dipolaire carbonyle/oxyde d'aldéhyde. ....	97
Figure 63 : Dimérisation des oxydes de carbonyle formés au cours de l'ozonolyse. ....	98
Figure 64 : Réactivité des oxydes de carbonyle dans un solvant protique. ....	98
Figure 65 : Coupure oxydante de l'oléate de méthyle.....	98
Figure 66 : Coupure oxydante des esters méthyliques d'huile de colza. ....	99
Figure 67 : Réactivité des oxydes d'aldéhydes produits au cours de l'ozonolyse, suivant la nature du solvant : (A) solvant protique, (B) solvant aprotique. ....	100
Figure 68 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un brut réactionnel après ozonolyse de l'oléate de méthyle.....	102

---

Figure 69 : Chromatogramme CPL d'un brut réactionnel après ozonolyse de l'oléate de méthyle, dans le dichlorométhane, à -78°C. ....	102
Figure 70 : Réduction d'un oxyde d'aldéhyde par un oxyde d'amine : le NMMO.....	105
Figure 71 : Ozonolyse de l'oléate de méthyle en présence de NMMO.....	105
Figure 72 : Mécanisme de réduction d'ozonide par le triphénylphosphine. ....	107
Figure 73 : Réduction d'ozonides issus d'oléate de méthyle par le DMS. ....	110
Figure 74 : Réduction d'ozonides issus de l'oléate de méthyle par PPh <sub>3</sub> . ....	110
Figure 75 : Réduction d'ozonides issus de l'oléate de méthyle par hydrogénation catalytique. ....	112
Figure 76 : Réduction d'ozonides issus de l'oléate de méthyle par hydrogénation catalytique, sans solvant. ....	112
Figure 77 : Distribution des différents esters méthyliques de l'huile de colza.....	114
Figure 78 : Ozonolyse des esters méthyliques d'huile de colza. ....	115
Figure 79 : Suivi de la température du milieu réactionnel lors de l'ozonolyse, sans solvant, à température ambiante des esters méthyliques issus de l'huile de colza. ....	115
Figure 80 : Hydrogénation catalytique des ozonides d'esters gras d'huile de colza.....	116
Figure 81 : Etude du recyclage du catalyseur Pd(5)/C au cours de la réduction des ozonides issus des esters méthyliques d'huile de colza.....	117
Figure 82 : Analyse CPG/SM d'un brut réactionnel d'hydrogénation catalytique d'ozonides d'esters méthyliques d'huile de colza.....	119
Figure 83 : Fonctionnalisation d'une molécule plateforme en monomères.....	125
Figure 84 : Fonctionnalisation du 9-oxononanoate de méthyle en 9-hydroxynonanoate de méthyle. ....	125
Figure 85 : Hydrogénation catalytique des ozonides d'esters méthyliques d'huile de colza dans les conditions de réduction de la fonction aldéhyde. ....	128
Figure 86 : Synthèse du 9-hydroxynonanoate de méthyle à partir d'esters méthyliques d'huile de colza. ....	129
Figure 87 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle.....	130
Figure 88 : Mécanisme d'amination réductrice de carbonyle.....	130
Figure 89 : Mécanisme de formation d'amines secondaire et tertiaire au cours de l'amination réductrice de carbonyle. ....	131
Figure 90 : Formation d'amine secondaire au cours de l'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle. ....	132
Figure 91 : Réactivité entre une amine primaire et un ion ammonium. ....	132
Figure 92 : Réaction d'aldolisation du 9-oxononanoate de méthyle. ....	133
Figure 93 : Amination réductrice de la fonction ester du 9-oxononanoate de méthyle.....	133
Figure 94 : Synthèse du 9-aminononanamide comme alternative au 9-oxononanoate de méthyle... ..	135
Figure 95 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle par l'ammoniaque.....	136
Figure 96 : Chromatogramme CPG de l'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle par l'ammoniaque. ....	136
Figure 97 : Analyse par spectroscopie de masse du brut réactionnel d'amination réductrice de l'aldéhyde-ester. ....	137

---

---

Figure 98 : Chromatogramme CPG du 9-aminononanoate de méthyle.....	138
Figure 99 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du 9-aminononanoate de méthyle.....	138
Figure 100 : Amination du 9-oxononanoate de méthyle en présence d'ammoniac.....	139
Figure 101 : Chromatogramme CPG du brut réactionnel d'amination de l'aldéhyde-ester sans catalyseur.....	140
Figure 102 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à 100°C, sans catalyseur.....	141
Figure 103 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à 100°C.....	141
Figure 104 : Chromatogramme CPG du brut réactionnel d'amination réductrice de l'aldéhyde-ester à 100°C.....	142
Figure 105 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du brut réactionnel d'amination réductrice.....	142
Figure 106 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à 50°C.....	143
Figure 107 : Distribution des produits l'amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à 50°C.....	143
Figure 108 : Chromatogramme CPG du brut réactionnel d'amination réductrice de l'aldéhyde-ester à 50°C.....	144
Figure 109 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle à 50°C, sans éliminer NH <sub>3</sub> .....	144
Figure 110 : Chromatogramme CPG du brut réactionnel d'amination de l'aldéhyde-ester à 50°C, sans élimination de NH <sub>3</sub> .....	145
Figure 111 : Amination réductrice du 9-oxononanoate de méthyle par NH <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> à 50°C.....	147
Figure 112 : Synthèse de monomères bio-sourcés issus d'esters méthyliques d'huiles végétales....	151

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Klere, J., Histoire des corps gras, Manuel des corps gras ed., *Lavoisier, Paris*, **1992**.
2. Chevreul, M. E., Recherche chimique sur les corps gras, *F.G. Levrault*, **1823**.
3. Gunstone, F. D.; Harwood, J. L.; Dijkstra, A. J., The Lipid Handbook, Third Edition, *CRC Press*, **2007**.
4. Christie, W., Gas chromatography and lipids : A practical guide, *The Oily Press*, **1989**.
5. , Lipides : acides gras, lipides simples et complexes, <http://www.azaquar.com>, Juin 2013
6. Zovi, O., Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émission de composés organiques volatils (COV), *Thèse de Chimie macromoléculaire*, INSA de Rouen, **2009**.
7. Helme, J. P. *Revue française des corps gras* **1994**, *41*, 13. La science et l'art : évolution de la technique de la peinture à l'huile depuis son invention jusqu'à nos jours.
8. Coffey, S. *J. Chem. Soc. Trans.* **1921**, *119*, 1408. The mechanism of the oxidation of drying oils as elucidated by a study of the true oxygen absorption. Part II. Linolenic and linolic acids.
9. Frankel, E. N. *Prog. Lipid Res.* **1980**, *19*, 1. Lipid oxidation.
10. Fugger, J.; Zilch, K. T.; Cannon, J. A.; Dutton, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2861. Analysis of fat acid oxidation products by countercurrent distribution methods. II. Methyl oleate.
11. Wold, C. R.; Soucek, M. D. *J. Coat. Tech.* **1998**, *70*, 43. Mixed metal oxide inorganic/organic coatings.
12. Fuse, T.; Kusu, F.; Takamura, K. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1997**, *15*, 1515. Determination of acid values of fats and oils by flow injection analysis with electrochemical detection.
13. Kuselman, I.; Tur'yan, Y. I.; Burenko, T.; Goldfeld, I.; Anisimov, B. *Talanta* **1999**, *49*, 629. pH-Metric determination of acid values in oilseeds without titration.
14. Food and Agriculture Organization of the United Nations data (FAOSTAT), [faostat.fao.org/](http://faostat.fao.org/), Juin 2013
15. United States Department of Agriculture (USDA), [www.usda.gov](http://www.usda.gov), Juin 2013. United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service, Table 11 : Palm oil, world supply and distribution, [www.fas.usda.gov](http://www.fas.usda.gov), Juillet 2013
17. United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service, Table 09 : Soybean oil, world supply and distribution, [www.fas.usda.gov](http://www.fas.usda.gov), Juillet 2013
18. United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service, Table 12 : Rapeseed and products, world supply and distribution, [www.fas.usda.gov](http://www.fas.usda.gov), Juillet 2013
19. United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service, Table 13 : Sunflowerseed and products, world supply and distribution, [www.fas.usda.gov](http://www.fas.usda.gov), Juillet 2013
20. United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service, Table 14 : Minor vegetable oil supply and distribution, [www.fas.usda.gov](http://www.fas.usda.gov), Juillet 2013
21. Indexmundi, Crude oil (petroleum) monthly price (US dollars per barrel), [www.indexmundi.com/commodities](http://www.indexmundi.com/commodities), Juillet 2013
22. Schneider, M. P. *J. Sci. Food Agric.* **2006**, *86*, 1769. Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids.
23. Balakos, M. W.; Hernandez, E. E. *Catal. Today* **1997**, *35*, 415. Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation.
24. Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobelein, H.; Falbe, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 41. Natural fats and oils - renewable raw materials for the chemical industry.
25. Wagner, H.; Luther, R.; Mang, T. *Appl. Catal., A* **2001**, *221*, 429. Lubricant base fluids based on renewable raw materials: Their catalytic manufacture and modification.
26. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals.
27. Hunt, T., Brevet: US 3,253,938, **1966**, Surface coating polyester resins.
28. Miao, X.; Fischmeister, C.; Dixneuf, P. H.; Bruneau, C.; Dubois, J. L.; Couturier, J. L. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2179. Polyamide precursors from renewable 10-undecenitrile and methyl acrylate via olefin cross-metathesis.
29. Prolea, Principales applications des usages non alimentaires des huiles végétales, [www.prolea.com](http://www.prolea.com), Juillet 2013
30. Amari, S.; Pallucca, E., Brevet: US 2011/0201682 A1, **2011**, Mixture of fatty acid esters of natural origin and its use in cosmetic preparations based on olive oil derivatives.

31. Nikolayev, A.; Sayeed, F.; Iyer, R.; Butterhof, R. C.; Hoyer, T. M.; Samson, M., Brevet: WO 1999/033780 A1, **1999**, Novel polyethoxylated castor oil, process of making the same and formulations thereof.
32. Weierstall, P. R.; Enever, R. P.; Brunelle, L. K.; Thone, F. G.; Warner, N. R., Brevet: US 4,861,591, **1989**, Formulations for hygroscopic pharmaceuticals.
33. Twitchell, E., Brevet: US 601,603, **1898**, Process of decomposing fats or oils into fatty acids and glycerin.
34. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199. Transesterification of vegetable oils: a review.
35. Srivastava, A.; Sahai, P. *Afr. J. Biotechnol.* **2013**, *12*, 880. Vegetable oils as lube basestocks: A review.
36. Sakai, T.; Kawashima, A.; Koshikawa, T. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 3268. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts.
37. Azcan, N.; Danisman, A. *Fuel* **2007**, *86*, 2639. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation.
38. Dias, J. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Almeida, M. F. *Fuel* **2008**, *87*, 3572. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality.
39. Da Silva, R. B.; Lima Neto, A. F.; Soares dos Santos, L. S.; De Oliveira Lima, J. R.; Chaves, M. H.; Dos Santos Jr, J. R.; De Lima, G. M.; De Moura, E. M.; De Moura, C. V. R. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 6793. Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils – A new route for biodiesel syntheses.
40. Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 696. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production.
41. Lukić, I.; Krstić, J.; Jovanović, D.; Skala, D. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 4690. Alumina/silica supported  $K_2CO_3$  as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil.
42. Noiroj, K.; Intarapong, P.; Luengnarumitchai, A.; Jai-In, S. *Renewable Energy* **2009**, *34*, 1145. A comparative study of  $KOH/Al_2O_3$  and  $KOH/NaY$  catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil.
43. Soriano Jr, N. U.; Venditti, R.; Argyropoulos, D. S. *Fuel* **2009**, *88*, 560. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification.
44. Di Serio, M.; Cozzolino, M.; Tesser, R.; Patrono, P.; Pinzari, F.; Bonelli, B.; Santacesaria, E. *Appl. Catal., A* **2007**, *320*, 1. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production.
45. Zabeti, M.; Wan Daud, W. M. A.; Aroua, M. K. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 770. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review.
46. Shu, Q.; Zhang, Q.; Xu, G.; Nawaz, Z.; Wang, D.; Wang, J. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1002. Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst.
47. Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 416. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst.
48. Lou, W.-Y.; Zong, M.-H.; Duan, Z.-Q. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8752. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts.
49. Dizge, N.; Aydiner, C.; Imer, D. Y.; Bayramoglu, M.; Tannriseven, A.; Keskinler, B. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 1983. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer.
50. Shimada, Y.; Watanabe, Y.; Sugihara, A.; Tominaga, Y. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2002**, *17*, 133. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing.
51. Watanabe, Y.; Pinsiroadom, P.; Nagao, T.; Yamauchi, A.; Kobayashi, T.; Nishida, Y.; Takagi, Y.; Shimada, Y. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2007**, *44*, 99. Conversion of acid oil by-produced in vegetable oil refining to biodiesel fuel by immobilized *Candida antarctica* lipase.
52. Dizge, N.; Keskinler, B. *Biomass Bioenergy* **2008**, *32*, 1274. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase.
53. Kaieda, M.; Samukawa, T.; Matsumoto, T.; Ban, K.; Kondo, A.; Shimada, Y.; Noda, H.; Nomoto, F.; Ohtsuka, K.; Izumoto, E.; Fukuda, H. *J. Biosci. Bioeng.* **1999**, *88*, 627. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without an organic solvent.

54. Fountain, C. W.; Jennings, J.; McKie, C. K.; Oakman, P.; Fetterolf, M. L. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 224. Viscosity of common seed and vegetable oils.
55. Techniques de l'ingénieur, Technologie des corps gras : huiles et graisses végétales - composition et intérêt nutritionnel, [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr), Juillet 2013
56. Institut Français des Huiles Végétales Pures (IFHVP), Les huiles végétales : 2 000 plantes oléagineuses répertoriées, <http://www.ifhvp.fr/>, Juillet 2013
57. Frankel, E. N.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1977**, *54*, A873. Catalytic hydroformylation and hydrocarboxylation of unsaturated fatty compounds.
58. Roe, E.; Swern, D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1960**, *37*, 661. Branched carboxylic acids from long-chain unsaturated compounds and carbon monoxide at atmospheric pressure.
59. Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 49. Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil.
60. Guo, A.; Zhang, W.; Petrovic, Z. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 4914. Structure–property relationships in polyurethanes derived from soybean oil.
61. Behr, A.; Obst, D.; Westfechtel, A. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 213. Isomerizing hydroformylation of fatty acid esters: Formation of  $\omega$ -aldehydes.
62. Behr, A.; Fiene, M.; Buß, C.; Eilbracht, P. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2000**, *102*, 467. Hydroaminomethylation of fatty acids with primary and secondary amines — A new route to interesting surfactant substrates.
63. Van Dam, P. B.; Mittelmeijer, M. C.; Boelhouwer, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1221. Metathesis of unsaturated fatty acid esters by a homogeneous tungsten hexachloride-tetramethyltin catalyst.
64. Mol, J. C. *Green Chem.* **2002**, *4*, 5. Application of olefin metathesis in oleochemistry: an example of green chemistry.
65. Mol, J. C. *Top. Catal.* **2004**, *27*, 97. Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oils.
66. Grubbs, R. H.; Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Hillmyer, M. A.; Fu, G. C., Brevet: WO 1996/004289 A1, **1996**, High activity ruthenium or osmium metal carbene complexes for olefin metathesis reactions and synthesis thereof.
67. Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Klaas, M. R. g. *Chemosphere* **2001**, *43*, 39. Polymers and surfactants on the basis of renewable resources.
68. Dupé, A.; Le Ravalec, V.; Fischmeister, C.; Bruneau, C. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, *115*, 490. Stepwise catalytic transformations of renewable feedstock arising from plant oils.
69. Warwel, S.; Tillack, J.; Demes, C.; Kunz, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1114. Polyesters of  $\omega$ -unsaturated fatty acid derivatives.
70. Newman, T. H.; Rand, C. L.; Burdett, K. A.; Maughon, R. R.; Morrison, D. L.; Wasserman, E. P., Brevet: WO 2002/076920 A1, **2002**, Metathesis of unsaturated fatty acid esters or unsaturated fatty acids with lower olefins.
71. Burdett, K. A.; Harris, L. D.; Margl, P.; Maughon, B. R.; Mokhtar-Zadeh, T.; Saucier, P. C.; Wasserman, E. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 2027. Renewable monomer feedstocks via olefin metathesis: fundamental mechanistic studies of methyl oleate ethenolysis with the first-generation Grubbs catalyst.
72. Warwel, S.; Sojka, M.; Klaas, M., Organic Peroxygen Chemistry, Synthesis of dicarboxylic acids by transition-metal catalyzed oxidative cleavage of terminal-unsaturated fatty acids, Herrmann, W., Ed., *Springer Berlin Heidelberg*: **1993**, Vol. 164, p 79.
73. Tolvanen, P.; Mäki-Arvela, P.; Kumar, N.; Eränen, K.; Sjöholm, R.; Hemming, J.; Holmbom, B.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. *Appl. Catal., A* **2007**, *330*, 1. Thermal and catalytic oligomerisation of fatty acids.
74. Jain, V. P.; Proctor, A. *J. Agric. Food. Chem.* **2006**, *54*, 5590. Photocatalytic production and processing of conjugated linoleic acid-rich soy oil.
75. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2420. Novel silicon-containing polyurethanes from vegetable oils as renewable resources. Synthesis and properties.
76. De Vos, D. E.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 457. Practical heterogeneous catalysts for epoxide production.
77. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J. O.; Rüschen, Klaas, M.; Schäfer, H. J.; Schneider, M. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2206. New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry.
78. Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters.
79. Niederhauser, W. D.; Koroly, J. E., Brevet: US 2,485,160, **1949**, Process for the epoxidation of ester of oleic and linoleic acids.

80. Bjorkling, F.; Godtfredsen, S. E.; Kirk, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1301. Lipase-mediated formation of peroxycarboxylic acids used in catalytic epoxidation of alkenes.
81. Warwel, S.; Rüschen, M.; Klaas, M. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **1995**, *1*, 29. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated carboxylic acids.
82. Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Coluccia, S.; Marchese, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *250*, 218. Epoxidation of unsaturated FAMES obtained from vegetable source over Ti(IV)-grafted silica catalysts: A comparison between ordered and non-ordered mesoporous materials.
83. Casciato, S., Nouveaux catalyseurs solides pour la réaction d'époxydation d'esters gras insaturés sans solvant., *Thèse de Chimie Appliquée*, Université de Poitiers, **2009**.
84. Köckritz, A.; Blumenstein, M.; Martin, A. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 581. Epoxidation of methyl oleate with molecular oxygen in the presence of aldehydes.
85. Guthrie, J. T.; Tait, J. G.; Sagar, A. G. *Surf. Coat. Int.* **2000**, *83*, 278. UV-curable coatings from palm oil and derivatives.
86. Chen, J.; Soucek, M. D.; Simonsick, W. J.; Celikay, R. W. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2042. Epoxidation of partially norbornylized linseed oil.
87. Petrović, Z. S.; Zlatanić, A.; Lava, C. C.; Sinadinović-Fišer, S. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2002**, *104*, 293. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids — kinetics and side reactions.
88. Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1788. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science.
89. Crivello, J. V.; Narayan, R. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 692. Epoxidized triglycerides as renewable monomers in photoinitiated cationic polymerization.
90. Sharma, B. K.; Liu, Z.; Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z. *J. Agric. Food. Chem.* **2008**, *56*, 3049. One-pot synthesis of chemically modified vegetable oils.
91. Poli, E., Epoxydation d'esters gras insaturés sur catalyseurs à base de peroxophosphotungstate homogènes ou supportés., *Thèse de Chimie Appliquée*, Université de Poitiers, **2009**.
92. Poli, E.; Bion, N.; Barrault, J.; Casciato, S.; Dubois, V.; Pouilloux, Y.; Clacens, J.-M. *Catal. Today* **2010**, *157*, 371. Selective epoxidation of unsaturated fatty esters over peroxophosphotungstic catalysts (POW) under solvent free conditions: Study of the POW catalyst's mechanism.
93. Poli, E.; Clacens, J.-M.; Barrault, J.; Pouilloux, Y. *Catal. Today* **2009**, *140*, 19. Solvent-free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten-based catalyst.
94. Zlatanić, A.; Petrović, Z. S.; Dušek, K. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1048. Structure and properties of triolein-based polyurethane networks.
95. Adam, W.; Curci, R.; Edwards, J. O. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205. Dioxiranes: a new class of powerful oxidants.
96. Chakrapani, S.; Crivello, J. V. *J. Macromol. Sci., Part A* **1998**, *35*, 691. Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of epoxidized castor oil and its derivatives.
97. Venturello, C.; D'Aloisio, R. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1553. Quaternary ammonium tetrakis(diperoxotungsto)phosphates(3-) as a new class of catalysts for efficient alkene epoxidation with hydrogen peroxide.
98. Piazza, G.; Foglia, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 481. Preparation of fatty amide polyols via epoxidation of vegetable oil amides by oat seed peroxygenase.
99. Lie Ken Jie, M. F.; Yan-Kit, C. *Lipids* **1988**, *23*, 367. The use of a microwave oven in the chemical transformation of long chain fatty acid esters.
100. Petrović, Z. S.; Yang, L.; Zlatanić, A.; Zhang, W.; Javni, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 2717. Network structure and properties of polyurethanes from soybean oil.
101. Seniha Güner, F.; Yağcı, Y.; Tuncer Erciyes, A. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633. Polymers from triglyceride oils.
102. Khot, S. N.; Lascala, J. J.; Can, E.; Morye, S. S.; Williams, G. I.; Palmese, G. R.; Kusefoglu, S. H.; Wool, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 703. Development and application of triglyceride-based polymers and composites.
103. Biswas, A.; Adhvaryu, A.; Gordon, S. H.; Erhan, S. Z.; Willett, J. L. *J. Agric. Food. Chem.* **2005**, *53*, 9485. Synthesis of diethylamine-functionalized soybean oil.
104. Durán Pachón, L.; Gamez, P.; van Brussel, J. J. M.; Reedijk, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6025. Zinc-catalyzed aminolysis of epoxides.
105. Zlatanić, A.; Lava, C.; Zhang, W.; Petrović, Z. S. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 809. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils.
106. Guo, A.; Cho, Y.; Petrović, Z. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3900. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols.

107. Harry-O'kuru, R. E.; Carriere, C. J. *J. Agric. Food. Chem.* **2002**, *50*, 3214. Synthesis, rheological characterization, and constitutive modeling of polyhydroxy triglycerides derived from milkweed oil.
108. Kluth, H.; Gruber, B.; Meffert, A.; Huebner, W., Brevet: US 4,742,087, **1988**, Polyurethane prepolymers based on oleochemical polyols, their production and use.
109. Shani, A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**, *22*, 121. Functionalization at the double-bond region of jojoba oil. 3. Hydroxylic derivatives.
110. Geiger, E. J.; Becker, N. M.; Armbruster, L. A., Brevet: WO 2006/094227 A2, **2006**, Novel polyols derived from a vegetable oil using an oxidation process.
111. Hwang, H.-S.; Adhvaryu, A.; Erhan, S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 811. Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol.
112. Sharma, B. K.; Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z. *J. Agric. Food. Chem.* **2006**, *54*, 9866. Synthesis of hydroxy thio-ether derivatives of vegetable oil.
113. La Scala, J.; Wool, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *95*, 774. Rheology of chemically modified triglycerides.
114. Galià, M.; Montero de Espinosa, L.; Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Cádiz, V. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 87. Vegetable oil-based thermosetting polymers.
115. Köckritz, A.; Martin, A. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 812. Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils.
116. Loder, D. J.; Salzberg, P. L., Brevet: US 2,292,950, **1942**, Catalytic oxidation.
117. Swern, D.; Knight, H. B.; Scanlan, J. T.; Ault, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1132. Catalytic air oxidation of methyl oleate and characterization of the polymers formed.
118. Köckritz, A.; Blumenstein, M.; Martin, A. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 58. Catalytic cleavage of methyl oleate or oleic acid.
119. Okan Oyman, Z.; Ming, W.; van der Linde, R. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *48*, 80. Oxidation of model compound emulsions for alkyd paints under the influence of cobalt drier.
120. Nova Institute for Ecology and Innovation, Market study on "Bio-based polymers in the world - Capacities, production and applications: status quo and trends towards 2020", [http://www.bio-based.eu/market\\_study/](http://www.bio-based.eu/market_study/), Juillet 2013
121. Plastic Europe 2012, <http://www.plasticseurope.org>, Juillet 2013
122. Scanlan, J. T.; Swern, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2305. Action of lead tetraacetate upon hydroxylated fat acids and related compounds. I. Hydroxylated oleic acid, ethyl oleate and oleyl alcohol.
123. Fitchett, C. S.; Laughton, N. G.; Chappell, C. G.; Khan, M. L.; Tverezovskiy, V.; Tomkinson, J. J.; Fowler, P. G., Brevet: US 2005/0010069 A1, **2005**, Oil ozonolysis.
124. Perkins, R. B.; Roden, J. J.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1975**, *52*, 473. Nylon-9 from unsaturated fatty derivatives: Preparation and characterization.
125. Reimer, R. A.; Slaten, C. S.; Seapan, M.; Lower, M. W.; Tomlinson, P. E. *Environ. Prog.* **1994**, *13*, 134. Abatement of N<sub>2</sub>O emissions produced in the adipic acid industry.
126. Shimizu, A.; Tanaka, K.; Fujimori, M. *Chemosphere - Global Change Science* **2000**, *2*, 425. Abatement technologies for N<sub>2</sub>O emissions in the adipic acid industry.
127. Kaneda, K.; Haruna, S.; Imanaka, T.; Kawamoto, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1467. Ruthenium-catalysed oxidative cleavage reaction of carbon-carbon double bonds using molecular oxygen.
128. Neumann, R.; Abu-Gnim, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6025. Alkene oxidation catalyzed by a ruthenium-substituted heteropolyanion, SiRu(L)W<sub>11</sub>O<sub>39</sub>: the mechanism of the periodate-mediated oxidative cleavage.
129. Ho, C.-M.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3303. Ruthenium nanoparticles supported on hydroxyapatite as an efficient and recyclable catalyst for cis-dihydroxylation and oxidative cleavage of alkenes.
130. Yang, D.; Zhang, C. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4814. Ruthenium-catalyzed oxidative cleavage of olefins to aldehydes.
131. Lenntech, Décomposition de l'ozone, <http://www.lenntech.fr>, Juillet 2013
132. Bailey, P. S. *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 925. The reactions of ozone with organic compounds.
133. Criegee, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 745. Mechanism of ozonolysis.
134. Geletneky, C.; Berger, S. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 1625. The mechanism of ozonolysis revisited by <sup>17</sup>O-NMR spectroscopy.
135. Kuczkowski, R. L. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 79. The structure and mechanism of formation of ozonides.
136. Story, P. R.; Murray, R. W.; Youssefyeh, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3144. The ozonolysis reaction. A working hypothesis.



137. Soriano Jr, N. U.; Migo, V. P.; Matsumura, M. *Chem. Phys. Lipids* **2003**, *126*, 133. Functional group analysis during ozonation of sunflower oil methyl esters by FT-IR and NMR.
138. Bunnelle, W. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 335. Preparation, properties, and reactions of carbonyl oxides.
139. Murray, R. W.; Youssefyeh, R. D.; Story, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3143. Evidence against an Exclusive Zwitterion Intermediate in Ozonide Formation.
140. Mochida, M.; Katrib, Y.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R.; Martin, S. T. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 4851. The relative importance of competing pathways for the formation of high-molecular-weight peroxides in the ozonolysis of organic aerosol particles.
141. Sun, C.; Zhao, Y.-Y.; Curtis, J. M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2012**, *26*, 921. A study of the ozonolysis of model lipids by electrospray ionization mass spectrometry.
142. Pryor, W. A.; Wu, M. *Chem. Res. Toxicol.* **1992**, *5*, 505. Ozonation of methyl oleate in hexane, in a thin film, in SDS micelles, and in distearoylphosphatidylcholine liposomes: yields and properties of the Criegee ozonide.
143. Wu, M.; Church, D.; Mahier, T.; Barker, S.; Pryor, W. *Lipids* **1992**, *27*, 129. Separation and spectral data of the six isomeric ozonides from methyl oleate.
144. Privett, O. S.; Nickell, E. C. *J. Lipid Res.* **1963**, *4*, 208. Stereoisomer formation on the ozonation of esters of monounsaturated fatty acids.
145. Ishmuratov, G. Y.; Legostaeva, Y. V.; Botsman, L. P.; Tolstikov, G. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1593. Transformations of peroxide products of olefins ozonolysis.
146. Killops, S. D. *Water Res.* **1986**, *20*, 167. Action of ozone on methyl octadec-9-enoate in polar solvents: A model for aqueous ozonization of organic compounds.
147. Kula, J. *Chemical Health and Safety* **1999**, *6*, 21. Safer ozonolysis reactions: A compilation of laboratory experience.
148. Marshall, J. A.; Garofalo, A. W.; Sedrani, R. C. *Synlett* **1992**, *1992*, 643. The direct conversion of olefins into esters through ozonolysis.
149. del Rio, E.; Aplincourt, P.; Ruiz-López, M. F. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 444. Solvent effects on ozonolysis reaction intermediates.
150. Murray, R. W.; Youssefyeh, R. D.; Williams, G. J.; Story, P. R. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4347. Ozonolysis. Concentration and solvent effects.
151. Bailey, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3811. The ozonolysis of phenanthrene in methanol.
152. Bailey, P. S. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1548. Ozonolysis of cyclohexene in methanol.
153. Warnell, J. L.; Shriner, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3165. The ozonolysis of indene in ethanol.
154. Warner, D. T.; Owen, A. M., Brevet: US 2,523,742 A, **1950**, Beta-acetamido-beta,beta-dicarbalkoxy propionaldehydes and process.
155. Carpenter, A. S.; Reeder, F., Brevet: GB 743,491, **1956**, Improvements in and relating to the production of omega-amino nonanoic acid.
156. Du Pont de Nemours, Brevet: GB 713,344 A, **1954**, Preparation of hexamethylenediamines.
157. Ayl, R. A.; Pryde, E. H.; Weisleder, D.; Rohwedder, W. K.; Cowan, J. C. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1971**, *48*, 232. Alkyl azelaaldehydates of high purity from alkyl soyates: Preparation and properties.
158. Pryde, E. H.; Anders, D. E.; Teeter, H. M.; Cowan, J. C. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 618. The ozonization of methyl oleate.
159. Benton, F. L.; Kiess, A.; Harwood, H. J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1959**, *36*, 457. Ozonolysis as a method for establishing the position of olefinic linkages.
160. Lorenz, O.; Parks, C. R. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1976. Ozonides from asymmetrical olefins. Reaction with triphenylphosphine.
161. Nishikawa, N.; Yamada, K.; Matsutani, S.; Higo, M.; Kigawa, H.; Inagaki, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 735. Structures of ozonolysis products of methyl oleate obtained in a carboxylic acid medium.
162. Van Doorslaer, C.; Glas, D.; Peeters, A.; Cano Odena, A.; Vankelecom, I.; Binnemans, K.; Mertens, P.; De Vos, D. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1726. Product recovery from ionic liquids by solvent-resistant nanofiltration: application to ozonation of acetals and methyl oleate.
163. Ramachandran, S.; Rao, P. V.; Cornwell, D. G. *J. Lipid Res.* **1968**, *9*, 137. New method for the reductive ozonolysis of double bonds in monoenoic fatty acid methyl esters.
164. Privett, O.; Nickell, C. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1962**, *39*, 414. Determination of structure of unsaturated fatty acids via reductive ozonolysis.
165. Schwartz, C.; Raible, J.; Mott, K.; Dussault, P. H. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10747. 'Reductive ozonolysis' via a new fragmentation of carbonyl oxides.

166. Schwartz, C.; Raible, J.; Mott, K.; Dussault, P. H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3199. Fragmentation of carbonyl oxides by N-oxides: An improved approach to alkene ozonolysis.
167. Willand-Charnley, R.; Fisher, T. J.; Johnson, B. M.; Dussault, P. H. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2242. Pyridine is an organocatalyst for the reductive ozonolysis of alkenes.
168. Anders, D.; Pryde, E.; Cowan, J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1965**, *42*, 236. Omega-formylalkanoates by ozonization of unsaturated fatty esters.
169. Bishop, C. E.; Story, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1905. Mechanisms of ozonolysis. Reductive cleavage of ozonides.
170. Greenwood, F. L. *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 803. Studies in ozonolysis. III. Cleavage of alkene ozonides with lithium aluminum hydride.
171. Bell, R. A.; Gravestock, M. B. *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1105. Ozonolysis of podocarpic acid.
172. Kula, J.; Sikora, M.; Sadowska, H.; Piwowarski, J. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11321. Short synthetic route to the enantiomerically pure (R)-(+)- $\gamma$ -decalactone.
173. Sousa, J. A.; Bluhm, A. L. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 108. The reductive cleavage of ozonides to alcohols.
174. Witkop, B.; Patrick, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3855. Reductive cleavages of a stable ozonide.
175. Pappas, J. J.; Keaveney, W. P.; Gancher, E.; Berger, M. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 4273. A new and convenient method for converting olefins to aldehydes.
176. Kula, J.; Sikora, M.; Dabrowski, R. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 545. Further study on the one-pot synthesis of (E)-2-nonenal from castor oil.
177. Stein, R. A.; Nicolaidis, N. *J. Lipid Res.* **1962**, *3*, 476. Structure determination of methyl esters of unsaturated fatty acids by gas-liquid chromatography of the aldehydes formed by triphenyl phosphine reduction of the ozonides.
178. Horner, L.; Hoffmann, H. *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 473. Neuere methoden der präparativen organischen Chemie II. Präparative und analytische bedeutung tertiärer phosphine und verwandter verbindungen. Phosphor-organische verbindungen VI.
179. Griesbaum, K.; Tae-Seong, H.; Gutsche, S.-H. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3299. Cyano substituted ozonides: Preparation, properties and unusual behavior towards reducing agents.
180. Clive, D. L. J.; Postema, M. H. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 235. Ozonolysis of olefinic phenyl selenides with preservation of the selenium unit: a route to phenylseleno aldehydes and ketones.
181. Ferraboschi, P.; Gambero, C.; Azadani, M. N.; Santaniello, E. *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 667. Reduction of ozonides by means of polymeric triphenylphosphine: Simplified synthesis of carbonyl compounds from alkenes.
182. Sieber, F.; Wentworth, P.; Toker, J. D.; Wentworth, A. D.; Metz, W. A.; Reed, N. N.; Janda, K. D. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5188. Development and application of a poly(ethylene glycol)-supported triarylphosphine reagent: Expanding the sphere of liquid-phase organic synthesis.
183. Pryde, E. H.; Anders, D. E.; Teeter, H. M.; Cowan, J. C. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3055. Selective hydrogenation of methyl oleate ozonolysis products by palladium in pyridine-methanol solvent.
184. Moore, D.; Pryde, E.; Cowan, J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1965**, *42*, 894. A comparison of participating solvents during ozonization.
185. Pryde, E.; Cowan, J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1962**, *39*, 496. Aldehydic materials by the ozonization of vegetable oils.
186. Henne, A. L.; Perilstein, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2183. The preparation of aldehydes and ketones by ozone oxidation.
187. Nickell, E.; Privett, O. *Lipids* **1966**, *1*, 166. A simple, rapid micromethod for the determination of the structure of unsaturated fatty acids via ozonolysis.
188. Hon, Y. S.; Wu, K. C. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 493. Polymer-supported tertiary amine in organic synthesis: a useful reagent in the conversion of alkenes to carbonyl compounds via the corresponding ozonides.
189. Borghi, D.; Abreu, C.; Guirardello, R., *Thermochemical properties estimation for biodiesel related mixtures*, **2012**, 3rd International Conference on Engineering Optimization Rio de Janeiro, Brazil, <http://www.engopt.org/paper/516.pdf>
190. Cvetković, I.; Milić, J.; Ionescu, M.; Petrović, Z. *Hemijaska industrija* **2008**, *62*, 319. Preparation of 9-hydroxynonanoic acid methyl ester by ozonolysis of vegetable oils and its polycondensation.
191. White, R. W.; King, S. W.; O'Brien, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 3587. Catalytic reduction of ozonides. I. Synthesis of alcohols from olefins.
192. Pryde, E.; Thierfelder, C.; Cowan, J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1976**, *53*, 90. Alcohols from ozonolysis products of unsaturated fatty esters.

193. Pfeiffer, R. H.; Brandon, D. B.; Swidler, R., Brevet: US 3,036,100, **1962**, Process for the preparation of hydroxy pelargonic acid derivatives
194. Matikainen, J.; Kaltia, S.; Ala-Peijari, M.; Petit-Gras, N.; Harju, K.; Heikkilä, J.; Yksjärvi, R.; Hase, T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 567. A study of 1,5-hydrogen shift and cyclization reactions of an alkali isomerized methyl linolenate.
195. Flippin, L. A.; Gallagher, D. W.; Jalali-Araghi, K. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1430. A convenient method for the reduction of ozonides to alcohols with borane-dimethyl sulfide complex.
196. Niebling, K. F. J.; Kooijman, P. L.; Rumscheidt, G. E., Brevet: US 2,792,431 A, **1957**, Hydrogenation of olefin ozonides to primary alcohols.
197. Lachowicz, S. K.; Newitt, D. M.; Weale, K. E. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1198. The solubility of hydrogen and deuterium in n-heptane and n-octane at high pressures.
198. Radhakrishnan, K.; Ramachandran, P. A.; Brahme, P. H.; Chaudhari, R. V. *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 1. Solubility of hydrogen in methanol, nitrobenzene, and their mixtures experimental data and correlation.
199. Wang, Z., Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Mignonac reaction, *John Wiley & Sons, Inc.*: **2010**.
200. Klyuev, M. V.; Khidekel, M. L. *Russ. Chem. Rev.* **1980**, *49*, 14. Catalytic amination of alcohols, aldehydes, and ketones.
201. Borch, R. F.; Bernstein, M. D.; Durst, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897. Cyanohydrinborate anion as a selective reducing agent.
202. Mattson, R. J.; Pham, K. M.; Leuck, D. J.; Cowen, K. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2552. An improved method for reductive alkylation of amines using titanium(IV) isopropoxide and sodium cyanoborohydride.
203. Barney, C. L.; Huber, E. V.; R. McCarthy, J. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5547. A convenient synthesis of hindered amines and  $\alpha$ -trifluoromethylamines from ketones.
204. Abdel-Magid, A. F.; Maryanoff, C. A.; Carson, K. G. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5595. Reductive amination of aldehydes and ketones by using sodium triacetoxyborohydride.
205. Schellenberg, K. A. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3259. The synthesis of secondary and tertiary amines by borohydride reduction.
206. Watanabe, Y.; Yamashita, M.; Mitsudo, T.-a.; Tanaka, M.; Takegami, Y. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 1879. The selective amination of carbonyl compounds using iron pentacarbonyl.
207. Watanabe, Y.; Mitsudo, T.-a.; Yamashita, M.; Shim, S. C.; Takegami, Y. *Chem. Lett.* **1974**, *3*, 1265. The selective N,N-dialkylation of primary amines using carbonylferrate.
208. Pelter, A.; Rosser, R. M.; Mills, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 717. Reductive aminations of ketones and aldehydes using borane-pyridine.
209. Mallat, T.; Baiker, A.; Kleist, W.; Köhler, K., Handbook of Heterogeneous Catalysis, Amination reactions, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*: **2008**, p 3548.
210. Nagareda, K.; Tokuda, Y.; Suzuki, S., Brevet: EP 0,878,462 B1, **2001**, Process for producing diamines from dialdehydes.
211. Dangerfield, E. M.; Plunkett, C. H.; Win-Mason, A. L.; Stocker, B. L.; Timmer, M. S. M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5470. Protecting-group-free synthesis of amines: Synthesis of primary amines from aldehydes via reductive amination.
212. Alexander, E. R.; Misegades, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1315. A low pressure reductive alkylation method for the conversion of ketones to primary amines.
213. Gomez, S.; Peters, J. A.; Maschmeyer, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1037. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: Mechanistic aspects and selectivity control.
214. Ikenaga, T.; Matsushita, K.; Shinozawa, J.; Yada, S.; Takagi, Y. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2105. The effects of added ammonium chloride in the reductive amination of some carbonyl compounds over Ru and Pd catalysts.
215. Barrault, J.; Seffen, M.; Forquy, C.; Brouard, R., Studies in Surface Science and Catalysis, Catalytic synthesis of fatty amines starting from esters, *Elsevier*: **1988**, Vol. 41, p 361.
216. Mark'ó, L.; Bakos, J. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 411. Homogeneous reductive amination with cobalt and rhodium carbonyls as catalysts.
217. Gross, T.; Seayad, A. M.; Ahmad, M.; Beller, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2055. Synthesis of primary amines: First homogeneously catalyzed reductive amination with ammonia.
218. Borrow, E. T.; Hargreaves, B. M.; Page, J. E.; Resuggan, J. S.; Robinson, F. A. *J. Chem. Soc.* **1947**, 197. 47. Preparation and properties of some long-chain aliphatic amines.
219. Haskelberg, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2811. Aminative reduction of ketones.

220. Bami, H. L.; Iyer, B. H.; Cuba, P. C. *Current Sci.* **1947**, *16*, 253. Ammonolysis of aliphatic ketones with hydrogenation.
221. Péti Nitrogénművek, Brevet: FR 1,590,871 A, **1970**, Procédé de préparation d'un catalyseur métallique à grande activité à partir d'un alliage Ni-Al et son utilisation pour la préparation de la monoisopropylamine.
222. Reynolds, P. W.; Mackay Bremner, J. G., Brevet: GB 632,219 A, **1950**, Improvements in and relating to catalytic processes.
223. Adam, K.; Haarer, E., Brevet: FR 1,468,354A, **1966**, Procédé pour la production d'amines à partir d'aldéhydes ou de cétones.
224. Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Brevet: GB 1,421,278 A, **1976**, Process for the production of primary amines.
225. Miller, W. R.; Pryde, E. H.; Awl, R. A.; Kohlhase, W. L.; Moore, D. J. *Product R&D* **1971**, *10*, 442. Nylon-9 via 9-aminononanoic acid from soybean oil.
226. Kohlhase, W. L.; Pryde, E. H.; Cowan, J. C. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1970**, *47*, 183. 9-Aminononanamide and nylon-9 from azelaaldehydic derivatives of soybean oil.
227. Kohlhase, W. L.; Pryde, E. H.; Cowan, J. C. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1971**, *48*, 265. Catalytic effects in the ammonolysis of vegetable oils.
228. Dubois, J.-L., Brevet: US 2011/0104764 A1, **2011**, Method for synthesising omega-amino-alkanoic acids or the esters thereof from natural fatty acids
229. Dubois, J.-L., Brevet: US 2011/0105774 A1, **2011**, Method for synthesising 9-aminononanoic acid or the esters thereof from natural unsaturated fatty acids.

## RESUME

La valorisation du carbone renouvelable joue un rôle croissant dans l'industrie chimique. Ces travaux rapportent l'utilisation d'huiles végétales comme matières premières en substitution de celles d'origine fossiles pour la synthèse de monomères bio-sourcés destinés à la production de polyesters ou de polyamides.

La production du 9-oxononanoate de méthyle, comme molécule plateforme, à partir d'esters méthyliques d'huile de colza a été réalisée par coupure oxydante (ozonolyse) sans solvant à température ambiante, suivie d'une réduction des intermédiaires par hydrogénation catalytique sous pression de H<sub>2</sub> et de Pd(5)/C. Ainsi, le rendement en aldéhyde-ester est de 92%. Ce procédé a été appliqué à la synthèse de molécules plateformes avec des longueurs de chaînes de 9 à 13 atomes de carbone. Une matière première renouvelable, des conditions de réaction douces, le recyclage du catalyseur et des co-produits non toxiques et valorisables ont permis de développer un procédé durable plus respectueux de l'environnement.

La réduction de la fonction aldéhyde a été menée par hydrogénation catalytique, à 50°C dans le méthanol, pour former l'alcool-ester correspondant. Le nickel de Raney ainsi que le Pd(5)/C offrent des rendements en 9-hydroxynonanoate de méthyle supérieurs à 90 %, mais le premier catalyseur conduit à un temps de réaction plus court.

L'amination réductrice de la fonction aldéhyde a été menée avec succès à partir de NH<sub>3</sub> gazeux et de Pd(5)/C, à 50°C dans le méthanol, pour conduire majoritairement à la synthèse de l' amino-ester primaire. La quantité de NH<sub>3(g)</sub> influence la sélectivité et au moins trois équivalents sont nécessaires pour limiter la formation d' amino-ester secondaire.

## MOTS-CLES

Esters d'acides gras, ozonolyse, réduction, amination, 9-oxononanoate de méthyle, monomères

## SUMMARY

A high interest has been devoted to the use of renewable carbon in the chemical industry. The goal of this work is the substitution of fossil oils by vegetable oils to synthesize bio-sourced monomers for polyesters and polyamides production.

The synthesis of methyl 9-oxononanoate as a platform molecule from fatty acid methyl esters of rapeseed oil was carried out in solvent free ozonolysis at room temperature. Intermediary ozonides was reduced to aldehydes by catalytic hydrogenation under H<sub>2</sub> pressure and in the presence of Pd(5)/C catalyst - giving a 92% carbonyl yield. This process was applied to a wide range of unsaturated esters with a chain length within 9 and 13 carbon atoms. This process allows the selective conversion of renewable materials to value added chemicals, in mild conditions and in the presence of a recyclable catalyst. Moreover, the co-products are non toxic and valuable.

Hydrogenation of aldehyde group was performed in the presence of methanol at 50°C under hydrogen pressure. Raney Nickel and Pd(5)/C exhibit a yield to methyl 9-hydroxynonanoate higher than 90%.

Reductive amination of the aldehyde functional group was investigated with success in the presence of NH<sub>3(g)</sub> and Pd(5)/C at 50°C in methanol to produce primary amino-ester. The amount of ammoniac is directly correlated to the selectivity of the reaction. As a consequence a minimum amount of 3 eq. of ammoniac is required to avoid the formation of secondary amino-ester.

## KEY WORDS

Fatty acid methyl esters, ozonolysis, reduction, amination, methyl 9-oxononanoate, monomers