

Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Sciences des Agroressources

---

**Présentée et soutenue par :**

Bassam NOHRA

**le :** vendredi 1 juin 2012

**Titre :**

Synthèse et caractérisation de polyhydroxyuréthanes glycéroliques sans isocyanates à haut poids moléculaire

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET

**Directeur(s) de Thèse :**

M. Zéphirin MOULOUNGUI (Directeur de recherche, INRA, INP/Ensiacet)

**Rapporteurs :**

M. Didier MARION (Professeur, INRA, Nantes)

M. Philippe GUEGAN (Professeur, Université d'Evry)

**Membre(s) du jury :**

Mme Myriam MARTINO (Professeur, Université de Toulouse)

Mr. Niki BACCILE (Docteur, UPMC, Paris)

Mr. Jean-François BLANCO (Docteur, LGC/ENSIACET, Toulouse)

*Patience passe science, et qui ne l'a n'a pas science ...*

*« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres :  
mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres  
n'est une maison »*

-Henri Poincaré-

*« The problem with the world is that the intelligent people are full of doubts  
while stupid ones are full of confidence »*

-Charles BUKOWSKI -

*« Il est impossible de ne rien chercher dans cette vie... Sinon l'homme  
n'existerait pas car on est complètement constitué d'atomes qui se cherchent  
et s'assemblent »*

-Bassam NOHRA -

" قيرطلا لى لاقى قحل ا تَعَدَّدْ بَتَعَدَّدْ نى كل اسلا "  
' ن ب ا ي برعلا '

## REMERCIEMENTS

Je vais tout d'abord remercier les directeurs du laboratoire de l'ENSIACET qui m'ont accueilli pour mes recherches doctorales : Mlle Marie-Elisabeth BORREDON puis M. Carlos VACA-GARCIA qui ont dirigé successivement le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle.

La 2ème salve de personnes que je tiens à remercier est l'ensemble des membres de mon jury de thèse. Merci Mme Myriam MARTINO d'avoir présidé ce jury de thèse éclectique. Un grand merci à M. Didier MARION d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et de m'avoir distillé des informations sur la chimie des polymères. Merci également à M. Philippe GUEGAN d'avoir rapporté cette thèse. Je tiens à remercier particulièrement M. Niki BACCILE qui a accepté de faire partie de mon jury et pour les informations sur les méthodes analytiques. Je remercie vivement mes 3 membres invités: Mme Laure CANDY, Mme Céline GUERIN, M. Yann RAOUL et M. Jean-François BLANCO, qui faisaient partie des réunions du comité de thèse. Cela a réellement été un honneur pour moi que toutes ces personnes composent mon jury.

Bien sûr, je n'oublierai pas mon directeur de thèse, véritable catalyseur de ce travail, qui a toujours su valoriser mon travail. Merci au Dr. Zéphirin MOULOUNGUI d'avoir toujours été disponible, avec le sourire, la bonne humeur et l'envie d'avancer. Je tiens à vous exprimer ma reconnaissance pour avoir encadré ce travail et pour m'avoir fait profiter de votre expérience en lipochimie. Merci aussi de m'avoir suivi à Rotterdam à la conférence internationale, pour la motivation et pour le soutien durant ce jour. Je tiens à remercier plus spécialement et particulièrement Dr. Laure CANDY qui m'a encadré tout au long de la thèse et qui a été là pour toute question que ce soit scientifique ou sociale. Je suis très triste de ne plus pouvoir travailler avec toi, tu es un diamant pour le LCA. Merci de m'avoir transmis tes connaissances et ton savoir-faire. Merci <sup>MERCI</sup> Merci.

Je tiens à remercier aussi Dr. Jean-François BLANCO, d'avoir encadré aussi ce travail et pour m'avoir fait profiter de ton expérience en RMN et en techniques chromatographiques. Je te suis également reconnaissant pour ton soutien tout au long de ces trois années. Merci à vous trois pour votre remarquable efficacité de correction,

## REMERCIEMENTS

---

j'ai eu de la chance de vous avoir. Je suis vraiment heureux d'avoir pu travailler à vos côtés durant ces quelques années.

Madame Céline Guérin ingénieur de recherche chez CONDAT, je te remercie pour ton accueil en septembre Chez CONDAT et pour ton encadrement et ton suivi tout au long de mon séjour à LYON.

Monsieur Yann RAOUL, je te remercie de m'avoir accepté pour cette thèse et de m'avoir ouvert l'opportunité de travailler avec des gens aussi compétents et aussi ouverts d'esprit.

Merci également par ordre chronologique, à Jérôme, Jeanne, Hazmil, Laure, Marielle, Delphine, les stagiaires que j'ai eu l'opportunité d'encadrer lors de mes trois années de thèse et qui ont tous contribué à ce travail.

Je voudrais à présent remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, toujours prêt à rendre service. Didier, Emmanuelle, Isabelle, Anne, Marie-Christine et Mireille grâce à leur gentillesse et à leur promptitude à aider les gens, m'auront permis de ne pas me sentir complètement perdue par moments, que ce soit dans l'organisation pratique au laboratoire, ou dans les aspects administratifs. Je tiens en outre à remercier ceux qui m'auront aidé sur le projet : merci Géraldine de m'avoir prêté sa colonne et appris à me servir de Chromeleon, merci à Romain valentin pour son aide dans la partie physico-chimique et de m'avoir appris à me servir de la HPLC préparative.

J'en arrive donc maintenant à remercier les doctorants du laboratoire.

Nicoletta, ma nounou, je te remercie pour tous les moments de fous rires ou de débats passionnés autour d'un café. Je t'appréciais de plus en plus, surtout quand tu te confiais à moi et quand tu ne te sentais pas bien.

Dorothée, mon doudou, j'ai passé de super beaux moments avec toi au labo. Merci pour ton soutien et ta patience☺. Je te remercie pour les moments de fous rires et les moments d'engueulades.

## REMERCIEMENTS

---

Zaher, mon frerot du bureau, merci pour tes conseils et pour ton aide les derniers mois avant ma soutenance. Je te remercie également de supporter mon stress et de me supporter ces temps-ci.

Carl, je te remercie pour ta présence et tes belles histoires qui m'ont remplis le vide des fois☺.

Alla, notre pâtissière adorée. Merci pour ta gentillesse et tes sourires.

Anaïs, merci pour ton aide dans les e-mails des fois et les questions en chimie organique, pour les moments gossips que tu partages avec tout le monde.

Manon, merci pour ton aide sans cesse et ton amour d'aider, c'est très rare les gens comme toi.

Louise, merci pour ton honnêteté et d'être à l'écoute quand on a besoin.

Je voudrais remercier certaines personnes avec qui j'ai néanmoins passé de bons moments : Candice, Pauline, Matthieu, Hussein, Bastien, Assad, Emilie, Lupita, Clément, Leslie.

Je voudrais de même remercier des gens en dehors du LCA qui m'ont aussi soutenu et qui ont été là le jour de ma soutenance : Pierre (merci d'être venu de Strasbourg), Rami (merci de me supporter les derniers jours avant ma soutenance et pour les voyages qu'on a fait ensemble pendant toutes ces années), Priscillia (ami pour la vie, je t'apprécie énormément, merci d'être là), Anne-Marie (Merci d'être venu spécialement pour moi ce jour là et je te remercie énormément pour ton aide pendant ces 3 dernières années), Laurie (merci pour tes petites histoires de mort de rire), Tessa (merci pour les heures de fous rires qu'on a passé), Thomas (merci pour ton soutien par téléphone).

Enfin, je remercie tout particulièrement ma famille et plus spécialement mon oncle JOE ESTEPHAN qui m'a aidé à venir continuer mes études en France et ma cousine NOHAD AKL qui m'a aidé tout au long de mes premières années d'études en France.

Sans oublier, mes cousins, cousines, mes tantes, oncles et les beaux moments que j'ai passés avec eux en été. UN GRAND MERCI.

Mon adorable sœur GRACE (bkerkeh), aux états unis qui me manque toujours énormément et que je garde le souvenir de nos jours passé en Floride. Merci pour ton amour et ta joie d'avoir un frère Docteur.

## REMERCIEMENTS

---

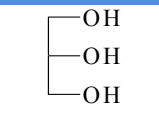
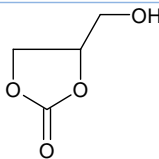
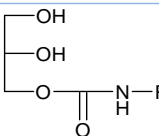
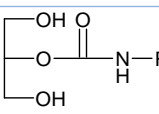
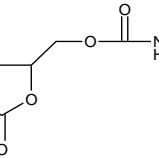
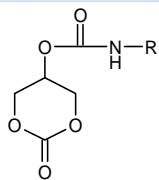
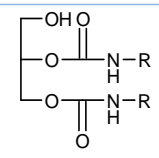
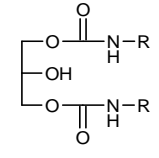
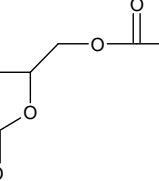
Mon petit frère **WISSAM** qui aime chanter et faire plusieurs boulots à la fois. Merci pour ta patience et ta joie de vivre.

Ma mère **COLETTE** qui a contribué à ce que je puisse mener des études aussi longues et qui a toujours été là pour moi avec son amour et son soutien indéfectible à mon égard... Merci de m'avoir supporté pendant ces longues années d'études.

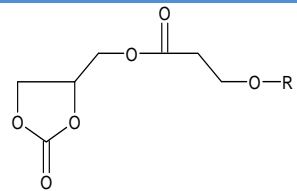
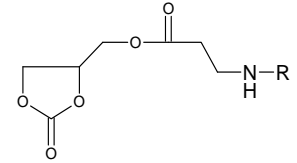
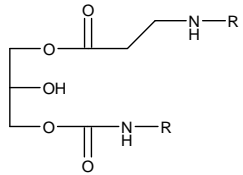
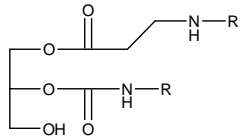
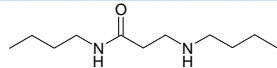
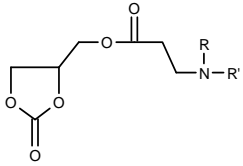
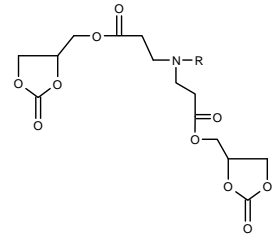
## ABREVIATIONS

**PU** : Polyuréthane  
**PHU** : Polyhydroxyuréthane  
**TDI** : Toluène Diisocyanate  
**MDI** : Diphényle Méthane Diisocyanate  
**PHU** : Polyhydroxyuréthane  
**Gly** : Glycérol  
**CG** : Carbonate de Glycérol  
**ACG** : Acrylate de Carbonate de Glycérol  
**MACG** : Méthacrylate de Carbonate de Glycérol  
**PC** : Carbonate de propylène  
**DMC** : Diméthyle Carbonate  
**DMSO** : Diméthyle Sulfoxyde  
**DMAC** : Diméthyle acétamide  
**MG** : Monoglycérides  
 **$\alpha$ -N-alkyl HU** : Alpha N-alkyl HydroxyUréthane  
 **$\beta$ -N-alkyl HU** : Beta N-alkyl HydroxyUréthane  
**DiHU** : DiHydroxyUréthane  
**TriHU** : TriHydroxyUréthane  
**N-alkyl 5CGC** : N-alkyl carbonate cyclique glycérolique à 5-chainons  
**N-alkyl 6CGC** : N-alkyl carbonate cyclique glycérolique à 6-chainons  
**Bis5CC** : BisCarbonate Cyclique à 5-chainons  
**Bis6CC** : BisCarbonate Cyclique à 6-chainons  
**Bis56CC** : BisCarbonate Cyclique à 5- et 6-chainons  
**ECG** : Ester de Carbonate de Glycérol  
**ESBO** : Epoxydized SoyBean Oil  
**CSBO** : Cyclocarbonate SoyBean Oil  
**ETO** : Epoxydized Triglyceride Oil  
**OH laire** : Hydroxyle primaire  
**OH IIaire** : Hydroxyle secondaire  
**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** : Carbonate de sodium  
**C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Zn** : (2,4-pentanedionato) zinc  
**[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>P=NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** : Phosphazène  
**C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK** : Tert-butoxyde de potassium  
**DBU** : 1,8-diazabicycloundec-7-ene  
**IRTF** : InfraRouge à Transformée de Fourier  
**SMBR** : Spectrométrie de masse à basse résolution  
**SMHR** : Spectrométrie de masse à haute résolution  
**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire  
**TMS** : TétraMéthyleSilane  
**DSC** : Analyse calorimétrique différentielle  
**HPLC** : Chromatographie Liquide à Haute Performance  
**CPG** : Chromatographie en Phase Gazeuse  
**GPC** : Chromatographie par perméation de gel  
**LC/MS** : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse  
**T<sub>f</sub>** : Température de Fusion  
 **$\Delta H_f$**  : Enthalpie de Formation  
**Log P<sub>OE</sub>** : Coefficient de partage Octanol/Eau  
**HLB** : Balance Hydrophile Lipophile  
**I<sub>p</sub>** : Indice de polymolécularité  
**M<sub>n</sub>** : masse moléculaire en nombre  
**M<sub>w</sub>** : masse moléculaire en masse  
**T<sub>ACG</sub>** : Taux de conversion de l'acrylate de carbonate de glycérol

# Molécules

Numéro (N°)	Formule développée	Nom IUPAC	Nom « Lipochimique »	Nom usuel	Abréviation
0		Propane-1,2,3-triol	-	Glycérol	Gly
1		4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-one	Glycérol-1,2-carbonate	Carbonate de glycérol	CG
2		2,3-dihydroxypropyl alkylcarbamate	Glycérol-1-alkyluréthane	$\alpha$ -N-alkyl hydroxyuréthane	$\alpha$ -N-alkyl HU
3		2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl alkylcarbamate	Glycérol-2-alkyluréthane	$\beta$ -N-alkyl hydroxyuréthane	$\beta$ -N-alkyl HU
4		(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl alkylcarbamate	Glycérol-1,2-carbonate-3-alkyluréthane	Carbonate cyclique glycérolique à 5-chainons	N-alkyluréthane de 5CGC
5		2-oxo-1,3-dioxan-5-yl alkylcarbamate	Glycérol-1,3-carbonate-2-alkyluréthane	Carbonate cyclique glycérolique à 6-chainons	N-alkyluréthane de 6CGC
6		3-hydroxypropyl -1,2-di(alkylcarbamate)	Glycérol-1,2-alkyluréthane	1,2-hydroxydiuréthane	1,2-HdiU
7		2-hydroxypropyl -1,3-di(alkylcarbamate)	Glycérol-1,3-alkyluréthane	1,3-hydroxydiuréthane	1,3-HdiU
8		4-Acryloyloxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolane	Glycérol-1,2-carbonate-3-acrylate	Acrylate de Carbonate de glycérol	ACG



Numéro (N°)	Formule développée	Nom IUPAC	Nom « Lipochimique »	Nom usuel	Abréviation
9		(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl 3-(alkyloxy)propanoate	Glycérol-1,2-carbonate-3-ester éthylène-alkyléther	Alkyloxyester cyclocarbonate glycérilique	-
10		(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl 3-(alkylamino)propanoate	Glycérol-1,2-carbonate-3-ester éthylène alkylamine	N-alkylamino ester cyclocarbonate glycérilique	-
11		{{[(octylamino)carbonyl]oxy}-2-hydroxypropyl 3-(octylamino)propanoate	Glycérol-1-ester éthylène alkyl amine-3-alkyluréthane	1,3-N-alkyl amino ester hydroxy uréthane	-
12		{{[(octylamino)carbonyl]oxy}-3-hydroxypropyl 3-(octylamino)propanoate	Glycérol-1-ester éthylène alkylamine-2-alkyluréthane	1,2- N-alkyl amino ester hydroxy uréthane	-
13		N-butyl-3-butylamino-propionamide	-	-	-
14		(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl 3-(dialkylamino)propanoate	Glycérol-1,2-carbonate-3-ester éthylène dialkylamine	Carbonate cyclique glycérilique à 5-chaînon substitué par un N-alkylaminoester	-
15		-	Diglycérol-1,2-dicarbonat-3-diester diéthylène alkylamine	Biscarbonate cyclique glycérilique à 5-chaînon substitué par un N-alkylaminoester	-

# **Table des matières**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I: DES POLYURETHANES PU AUX POLYHYDROXYURETHANES PHU.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1. DES POLYURETHANES AUX POLYHYDROXYURETHANES.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2. CLASSIFICATION DES CARBONATES ORGANIQUES.....</b>	<b>13</b>
<b>I.3. SYNTHÈSE DE POLYHYDROXYURETHANES A PARTIR DE CYCLOCARBONATES A 5- ET 6- CHAINONS.....</b>	<b>14</b>
<i>I.3.2. Application à la synthèse de bicyclocarbonates à 5- et 6-chaîns.....</i>	<i>17</i>
<i>I.3.3. Synthèse de polyhydroxyuréthanes par la réaction d'aminolyse des cyclocarbonates à 5- et 6- chaîns.....</i>	<i>18</i>
I.3.3.1. Etude du modèle réactionnel d'aminolyse des monocyclocarbonates à 5- et 6- chaîns.....	18
I.3.3.2. Synthèse de polyhydroxyuréthanes à partir de bicyclocarbonates et de polyamines.....	25
<i>I.3.4. Hydroxyuréthanes et polyhydroxyuréthanes fonctionnels.....</i>	<i>29</i>
I.3.4.1. Synthèse de polyuréthanes à partir de dihydroxyuréthanes.....	29
I.3.4.2. Fonctionnalisation des hydroxyles des polyhydroxyuréthanes.....	30
I.3.4.3. Quelques exemples de di-et polyhydroxyuréthanes fonctionnels.....	31
<i>I.3.5. Quelques propriétés et applications des PHU.....</i>	<i>33</i>
<b>I.4. LES POLYHYDROXYURETHANES BIOSOURCES.....</b>	<b>35</b>
<i>I.4.1. Synthèse de PHU à partir de dérivés de triglycérides.....</i>	<i>36</i>
<i>I.4.2. Présentation d'une nouvelle filière de consommation de la glycérine Biodiesel® en composés oléophiles conduisant aux polyhydroxyuréthanes.....</i>	<i>37</i>
I.4.2.1. Le marché du glycérol et ses débouchés.....	37
I.4.2.2. La synthèse du carbonate de glycérol.....	39
I.4.2.3. Du carbonate de glycérol aux polyhydroxyuréthanes.....	42
<b>I.5. REFERENCES.....</b>	<b>46</b>

<b>CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES N-ALCYLHYDROXYURÉTHANES.....</b>	<b>53</b>
<b>II.1. ANALYSE STRUCTURALE DES N-ALCYLHYDROXYURÉTHANES.....</b>	<b>56</b>
<i>II.1.1. Analyse des N-alkylhydroxyuréthanes par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse.....</i>	<i>57</i>
<i>II.1.2. Analyse des N-alkylhydroxyuréthanes par RMN.....</i>	<i>60</i>
II.1.2.1. Indexation des carbones et protons.....	61
II.1.2.2. Analyse structurale des mélanges d'isomères par RMN <sup>1</sup> H.....	61
II.1.2.3. Analyse structurale des mélanges d'isomères par RMN <sup>13</sup> C.....	63
II.1.2.4. Influence du motif uréthane sur le déplacement chimique des carbones du motif glycérolique.....	65
II.1.2.5. Analyse RMN <sup>13</sup> C des isomères α et β après séparation par HPLC préparative.....	66
<b>II.2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES N-ALCYLHYDROXYURÉTHANES.....</b>	<b>68</b>
<i>II.2.1. Aspect physique des N-alkylhydroxyuréthanes .....</i>	<i>69</i>
<i>II.2.2. Températures de fusion.....</i>	<i>70</i>
<i>II.2.3. Comportement rhéologique.....</i>	<i>73</i>
II.2.3.1. Effet de la chaîne alkyle.....	74
II.2.3.2. Comparaison N-alkylhydroxyuréthanes/monoglycérides .....	76
II.2.3.3. Effet de la température.....	77
<i>II.2.4. Moment dipolaire, polarisabilité.....</i>	<i>79</i>
<i>II.2.5. Enthalpie de formation.....</i>	<i>80</i>
<i>II.2.6. Propriétés tensioactives des N-alkylhydroxyuréthanes .....</i>	<i>81</i>
II.2.6.1. Détermination du coefficient de partage.....	81
II.2.6.2. Détermination de la balance hydrophile/hydrophobe HLB.....	83
<b>II.3. SYNTHÈSE DES N-ALCYLHYDROXYURÉTHANES.....</b>	<b>86</b>
<i>II.3.1. Généralités sur l'aminolyse du carbonate de glycérol.....</i>	<i>86</i>
<i>II.3.2. Mise au point des méthodes analytiques pour l'analyse des milieux réactionnels d'aminolyse du carbonate de glycérol.....</i>	<i>88</i>
II.3.2.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) .....	89
II.3.2.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	91
II.3.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	91
<i>II.3.3. Aminolyse du carbonate de glycérol en milieu organique.....</i>	<i>93</i>
II.3.3.1. Aminolyse par des monoamines primaires.....	93
II.3.3.2. Aminolyse par des monoamines secondaires.....	97
II.3.3.3. Aminolyse par des diamines et des triamines .....	98
II.3.3.4. Etude de la formation de glycérol lors de l'aminolyse en milieu organique .....	101
<i>II.3.4. Aminolyse du carbonate de glycérol en milieu hydroorganique.....</i>	<i>105</i>

<b>II.4.CONCLUSION.....</b>	<b>109</b>
<b>II.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>112</b>
<b>CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE CARBONATES CYCLIQUES GLYCÉRILIQUES A 5- ET 6-CHAINONS PORTEURS DE FONCTIONS URETHANES EXOCYCLIQUES.....</b>	<b>115</b>
<b>III.1.INTRODUCTION.....</b>	<b>118</b>
<b>III.2.ANALYSE STRUCTURALE DE CARBONATES CYCLIQUES GLYCÉRILIQUES A 5- ET 6- CHAINONS SUBSTITUÉS PAR LES N-ALKYLURETHANES.....</b>	<b>122</b>
<i>III.2.1. Analyses structurale de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaînons substitués par les N-alkyluréthanes par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectrométrie de masse (SM).....</i>	<i>122</i>
<i>III.2.2. Analyse des carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînons porteurs de groupes N-alkyluréthanes de par chromatographie en phase liquide .....</i>	<i>125</i>
<i>III.2.3. Analyse des carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînons substitués par les N-alkyluréthanes par RMN.....</i>	<i>125</i>
III.2.3.1.Influence du motif cyclocarbonate sur le déplacement chimique des carbones du motif glycérolique.....	128
<i>III.2.4. Conclusion.....</i>	<i>130</i>
<b>III.3.PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CARBONATES CYCLIQUES GLYCÉRILIQUES A 5- ET 6- CHAINONS SUBSTITUÉS PAR LES N-ALKYLURETHANES.....</b>	<b>130</b>
<i>III.3.1. Aspect physique des N-alkyluréthanes de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaînons.....</i>	<i>131</i>
<i>III.3.2. Température de fusion .....</i>	<i>132</i>
<i>III.3.3. Comportement rhéologique.....</i>	<i>133</i>
<i>III.3.4. Moment dipolaire et polarisabilité.....</i>	<i>134</i>
<i>III.3.5. Propriétés tensioactives : Log P<sub>OE</sub>.....</i>	<i>135</i>
<b>III.4.SYNTHÈSE DES CARBONATES CYCLIQUES GLYCÉRILIQUES A 5- ET 6- CHAINONS SUBSTITUÉS PAR LES N-ALKYLURETHANES.....</b>	<b>136</b>
<i>III.4.1. Mise au point des méthodes analytiques pour l'analyse des milieux réactionnels..137</i>	
III.4.1.1.Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à la détection UV et spectrométrie de masse.....	138
III.4.1.2.Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	140

III.4.2. Voie de synthèse en deux étapes.....	142
III.4.2.1.Aminolyse du carbonate de glycérol.....	142
III.4.2.2.Transestérification des isomères $\alpha$ - et $\beta$ - N-alkyl hydroxyuréthanes.....	142
III.4.2.2.1.Effet du catalyseur sur la réaction de transestérification.....	142
III.4.2.2.2.Effet du ratio molaire carbonate de diméthyle/N-alkylhydroxyuréthane.....	146
III.4.2.2.3.Effet de la longueur de la chaîne alkyle.....	147
III.4.3. Voie de synthèse en une étape ou « réaction one-pot » .....	148
III.4.3.1.Suivi de l'avancement des deux réactions.....	148
III.4.3.2.Autres produits de réaction.....	150
III.4.4. Comparaison entre les deux méthodes de synthèses.....	151
III.4.5. Extension à la synthèse de biscarbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaînons substitués par les N-alkyldiuréthanes .....	151
<b>III.5.EXTRAPOLATION A LA SYNTHÈSE DE PHU-URETHANES.....</b>	<b>153</b>
III.5.1. Aminolyse de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînons porteurs de groupes N-alkyluréthanes par une monoamine primaire.....	153
III.5.2. Aminolyse de biscarbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînons par une monoamine primaire.....	155
III.5.3. Transposition à la synthèse de PHU-uréthane .....	157
<b>III.6.APPLICATION DANS LE DOMAINE DES LUBRIFIANTS.....</b>	<b>159</b>
<b>III.7.CONCLUSION.....</b>	<b>161</b>
<b>III.8.REFERENCES.....</b>	<b>164</b>
<b>CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYHYDROXYURETHANES GLYCÉROLIQUES A HAUT POIDS MOLECULAIRE IMPLIQUANT DES SYNTHONS A BASE D'ACRYLATE DE CARBONATE DE GLYCEROL.....</b>	<b>167</b>
<b>IV.1.SYNTHÈSE DE PHU A HAUTS POIDS MOLECULAIRE PAR REACTIVITE ENTRE L'ACRYLATE DE CARBONATE DE GLYCEROL ET UN POLYHYDROXYURETHANE.....</b>	<b>174</b>
IV.1.1. Introduction.....	174
IV.1.2. Caractérisation du milieu réactionnel de Michaël.....	175
IV.1.3. Voies de synthèses des alkyloxyestercyclocarbonates glycéroliques.....	176
IV.1.4. Conclusion.....	180
<b>IV.2.SYNTHÈSE DE PHU A HAUTS POIDS MOLECULAIRE PAR REACTIVITE ENTRE L'ACRYLATE DE CARBONATE DE GLYCEROL ET UNE POLYAMINE.....</b>	<b>182</b>
IV.2.1. Introduction.....	182
IV.2.2. Synthèse et Analyses structurales de molécules modèles.....	185
IV.2.2.1.Généralités sur la réaction des molécules modèles.....	185

IV.2.2.2. Analyse structurale des molécules modèles .....	186
IV.2.2.2.1. Analyses par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse.....	187
IV.2.2.2.2. Analyse des molécules N°11 et N°12 par RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C .....	190
IV.2.2.2.3. Analyse des molécules N°11 et N°12 par GC/HRMS .....	192
IV.2.2.3. Suivi de la composition du milieu réactionnel.....	194
IV.2.2.3.1. Suivi par IRTF.....	195
IV.2.2.3.2. Suivi par RMN <sup>13</sup> C.....	199
IV.2.2.4. Etude de la synthèse avec des monoamines primaires .....	202
IV.2.2.4.1. Influence du rapport molaire ACG/Amine .....	202
IV.2.2.4.2. Influence de la température sur la réaction.....	202
IV.2.2.4.3. Influence du solvant (DMC) sur la réaction.....	203
IV.2.2.5. Réaction en présence d'une monoamine secondaire .....	204
IV.2.2.6. Discussion.....	206
<b>IV.3. SYNTHÈSE D'AMINOESTERS POLYHYDROXYURETHANES GLYCERILIQUES.....</b>	<b>208</b>
IV.3.1. Effet de la nature de l'amine.....	210
IV.3.2. Effet de la température.....	213
IV.3.3. Effet de la nature du solvant.....	216
IV.3.4. Effet du ratio molaire ACG/amine.....	217
<b>IV.4. CARACTÉRISATION D'AMINOESTERS POLYHYDROXYURETHANES GLYCERILIQUES.....</b>	<b>219</b>
<b>IV.5. COMPATIBILITÉ D'AMINOESTERS POLYHYDROXYURETHANES GLYCERILIQUES DANS</b>	
<b>QUELQUES SOLVANTS.....</b>	<b>223</b>
<b>IV.6. CONCLUSION.....</b>	<b>224</b>
<b>IV.7. RÉFÉRENCES.....</b>	<b>227</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>232</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>239</b>
<b>ANNEXE I. Partie expérimentale.....</b>	<b>240</b>
<b>ANNEXE II. RMN.....</b>	<b>254</b>
<b>ANNEXE III. Quelques Photos de polyhydroxyuréthanes glycéroliques.....</b>	<b>258</b>
<b>ANNEXE IV. Publication 1.....</b>	<b>259</b>
<b>ANNEXE V. Publication 2.....</b>	<b>273</b>

# **INTRODUCTION**



Dans un contexte de raréfaction et de forte variation du coût des énergies fossiles, la « chimie du végétal », chimie fondée sur l'utilisation de matières premières végétales, doit contribuer à rendre moins vulnérable l'industrie chimique « classique » aujourd'hui très fortement dépendante des ressources fossiles. Elle a d'autre part un rôle majeur à jouer dans le développement de produits plus respectueux de la santé et de l'environnement (substances, chimiques dangereuses, polluantes, COV, etc.), tout en mettant en valeur des matières premières dont les débouchés actuels sont peu valorisés (les co-produits de l'agro-industrie), en accord avec les cadres réglementaires en vigueur (notamment les règlements européens de gestion des substances chimiques REACH, des composés organiques volatils).

En 2007, l'industrie chimique française s'est engagée à utiliser d'ici 2017, 15 % de matières premières d'origine végétale dans ses procédés industriels ainsi qu'à diversifier les ressources utilisées (ressources agricoles, en particulier non alimentaires, et ligno-cellulosiques, déchets et co-produits). En France, à ce jour, seul 8 % des matières premières de l'industrie chimique française sont d'origine renouvelable.

Les enjeux sont aujourd'hui d'élargir le panel de produits issus de ces nouvelles ressources ou produits « biosourcés », d'améliorer les bilans (matière, énergétique et environnemental) et la productivité de la filière et d'en réduire les coûts, notamment par une diversification des ressources et une valorisation des co-produits et déchets.

Le marché des produits issus de la chimie du végétal ou produits biosourcés est en nette progression dans le monde (Tableau 1).

**Tableau 1 : Production mondiale de produits biosourcés passée, actuel et prospectives**

	2005	2010	2020 sans contraintes	Croissance 2020 vs 2005*
Mondial	56 milliards € (7 %)	91 milliards € (10 %)	182 milliards €	x3,2
USA	7983 kt (8 %)	10750 kt	16148 kt	x2
Europe	16,8 milliards €	8 milliards €	25 milliards €	-

\*Facteur multiplicatif, les données sont indiquées en volume (ktonnes) et parts de marché (%)

\*\*Prédiction de McKinsey pour 2010

D'après différentes sources, le marché de la chimie du végétal atteindra de l'ordre de 300 milliards d'euros à l'horizon 2020, avec une croissance de 10 à 15 % par an. Le

développement des produits biosourcés a pris de l'avance aux États-Unis comparativement à l'Union européenne car il a été largement soutenu par les autorités, notamment au travers des programmes du « USDA's Biobase Procurement Model » depuis 2002 et plus récemment du programme « USDA's BioPreferred program » grâce auquel plus de 1000 produits biosourcés sont ajoutés aux 3500 produits biosourcés déjà éligibles pour les achats publics au niveau fédéral. Grâce à ces financements publics et à ces politiques publiques incitatives, les États-Unis sont aujourd'hui leader mondial sur les produits biosourcés à travers les applications « bulk » (1,3-propanediol, PLA...) avec de nombreuses usines implantées sur leur territoire. En Europe, les produits biosourcés font partie des six marchés porteurs identifiés par la Commission européenne (DG entreprise et industrie) dans le cadre du « Lead Market Initiative » (LMI), ou « Initiative marchés porteurs ». Le LMI a pour objectif d'identifier et de soutenir les secteurs d'activité totalement nouveaux, sur lesquels l'Union européenne peut développer un avantage concurrentiel. Un rapport concernant des mesures spécifiques pour promouvoir l'introduction sur le marché des produits biosourcés innovants a été publié en novembre 2009. En 2009, l'industrie chimique européenne utilisait 8 à 10 % de matières premières renouvelables pour produire diverses substances chimiques, ce qui correspond à moins de 2 % des surfaces agricoles cultivées. Des estimations projettent une superficie de 4 % à l'horizon 2020. Par ailleurs, les associations Europabio et ERRMA préconisent d'ajouter un objectif de 20 % de produits biosourcés d'ici 2020 à la stratégie européenne « EU 2020 Strategy & the EU Climate Change & Energy Strategy ». Le marché des produits biosourcés issus de la matière première locale en Europe et prospective en 2020 est donné dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Marchés des produits biosourcés issus de la matière première locale en Europe**

	2008-2010	2020 Sans contraintes politiques	2020 avec contraintes politiques	Croissance 2020 vs 2005*
intermédiaires chimiques	138,5 kt 249 550 k€	2030 kt 1 619 400 k€	2650 kt 2 726 000 k€	X19
Matériaux biosourcés				
polymères	260 kt 1 085 000 k€	769 kt	2 550 kt 9 980 000 k€	x10
Matériaux composites	315 kt (13 %) 725 000 k€		830 kt 1 845 000 k€	x2,6
Produits fonctionnalisés				
Lubrifiants	137kt (13 %) 411 000 k€	277 kt	420 kt 1 260 000 k€	x3
Solvants	1,5%	12%	40%	x26

\*Oléagineux, Corps Gras, Lipides, volume 19, Numéro 1, 1-5, Janvier-Février 2012, Dossier lipochimie DOI : 10.1684/ocl.2012.0424

Il apparait que les polymères vont connaître un essor favorable assorti par un chiffre d'affaire colossal. Les solvants et intermédiaires chimiques connaîtront un fort développement. Ce contexte socio-économique et environnemental est très favorable à notre projet général qui vise la valorisation du glycérol en synthons de première, deuxième, troisième et n<sup>ième</sup> génération. En effet, au cours des travaux de cette thèse au laboratoire de Chimie-agroindustrielle/INRA UMR 1010/ENSIACET, la synthèse de polyhydroxyuréthanes glycéroliques à haut poids moléculaires sans isocyanates visent la valorisation du glycérol.

Cette étude a pu être réalisée grâce à la participation des partenaires industriels :

- L'Organisation Nationale Interprofessionnelle Des Oléagineux (ONIDOL).
- Et la société CONDAT en tant qu'utilisateur potentiel des molécules synthétisées dans le domaine des biolubrifiants.

Dans le cadre de cette collaboration, l'objectif était ainsi de mettre au point de nouveaux polymères biosourcés à partir de monomères issus de la transformation oléochimique des huiles végétales, dans le but de valoriser le glycérol par la synthèse de polyhydroxyuréthanes biosourcés. Il est connu que les polyuréthanes (PU) sont la famille de polymères la plus polyvalente qui existe. Ils peuvent être fabriqués avec une grande variété de textures et de duretés et sont utilisés pour les colles, les peintures, les élastomères (caoutchouc), les mousses ou les fibres. Cependant, la fabrication de PU, notamment sous forme de mousse, peut avoir un impact sur la santé des ouvriers et sur l'environnement. Des règles strictes lors de la mise en œuvre doivent être respectées. A cela s'ajoutent les risques liés aux PU eux-mêmes (inflammabilité, risque de relargage de produits) et aux additifs qu'ils peuvent contenir (non feu notamment).

Pour toutes ces raisons, de plus en plus de fabricants de PU recherchent des solutions alternatives plus respectueuses de l'environnement et de la santé. A l'heure actuelle il n'existe que très peu de PU biosourcés.

Le besoin en PU biosourcés existe donc, aussi bien au niveau de la recherche de nouvelles bioressources pour la synthèse de précurseurs que de la recherche de nouvelles voies d'accès aux PU mettant en jeu de nouveaux réactifs (carbonates cycliques glycéroliques biosourcés + amines) et une nouvelle chimie.

Le premier chapitre de ce mémoire propose une mise au point bibliographique sur les différentes méthodes de synthèses de polyhydroxyuréthanes à partir de carbonates cycliques à 5- et 6-chaînon. Nous aborderons également dans ce chapitre les différentes voies de synthèse

de polyhydroxyuréthanes biosourcés à partir des triglycérides, du glycérol et du carbonate de glycérol.

Le chapitre II est consacré à la synthèse et caractérisation de N-alkylhydroxyuréthanes glycéroliques utilisés comme molécules modèles pour la réaction de formation de polyhydroxyuréthanes glycéroliques. La caractérisation de ces molécules par spectroscopie infrarouge, spectrométrie de masse à basse et haute résolution sera également décrite. La détermination des propriétés physico-chimiques des N-alkylhydroxyuréthanes et la comparaison aux propriétés des monoglycérides sont réalisées afin de prédire des applications en substitution des monoglycérides. Ce chapitre sera de même consacré à la description de l'outil analytique utilisé pour le calcul du ratio des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - hydroxyuréthanes glycéroliques et le dosage de produit secondaire.

Le chapitre III permettra la synthèse, en deux voies de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînons (5CGC et 6CGC) porteurs de fonctions uréthanes exocycliques, par l'intermédiaire d'une aminolyse du carbonate de glycérol pour former des isomères N-alkylhydroxyuréthanes glycéroliques et le suivi de la transestérification de ces isomères. Cette réaction a été mise en œuvre en l'absence de tiers solvant par catalyse en présence de différents catalyseurs basiques homogènes et hétérogènes. L'étude de la réactivité de ces isomères avec le diméthyle carbonate a été abordée par l'approche physico-chimique du système réactionnel. La comparaison entre les deux voies de synthèse des carbonates cycliques sera ensuite décrite. Nous terminerons par la transposition des résultats obtenus à partir des carbonates monocycliques aux biscyclocarbonates utilisés pour la synthèse de polyhydroxyuréthanes glycéroliques.

Le chapitre IV propose une nouvelle stratégie de synthèse de polyhydroxyuréthanes glycéroliques à haut poids moléculaires à partir de l'acrylate de carbonate de glycérol, composé issu de la réaction d'acylation du carbonate de glycérol avec le chlorure d'acryloyle. Cette stratégie est fondée sur la chimie de la réaction d'Aza-Michael suivie de la chimie d'ouverture de cycle à 5- chaînons pour élaborer des structures polymériques à haute densité fonctionnelle. L'étude de la réactivité de l'amine vis-à-vis de l'acrylate de carbonate de glycérol fait appel à différentes techniques de suivi du milieu réactionnel telle que l'infrarouge, le couplage en GC/MS et la RMN zgg  $^{13}\text{C}$ . Nous exposerons finalement les poids moléculaires des différents polyhydroxyuréthanes glycéroliques obtenus et les structures des produits formés.

L'annexe technique est consacrée à la description de différentes méthodes de synthèse des molécules modèles, des oligomères, oligo-précurseurs et des polyhydroxyuréthanes glycéroliques utilisées pour des études approfondies de caractérisation. Ainsi, les différentes techniques chromatographiques et spectroscopiques utilisés pour donner des molécules synthétisées mais aussi les différentes propriétés physico-chimiques seront exposées dans cet annexe.

**CHAPITRE I : Des  
polyuréthanes PU aux  
polyhydroxyuréthanes  
PHU**

<b>CHAPITRE I : DES POLYURETHANES PU AUX POLYHYDROXYURETHANES PHU</b> .....	7
<b>I.1.DES POLYURÉTHANES AUX POLYHYDROXYURÉTHANES</b> .....	9
<b>I.2.CLASSIFICATION DES CARBONATES ORGANIQUES</b> .....	13
<b>I.3.SYNTÈSE DE POLYHYDROXYURÉTHANES À PARTIR DE CYCLOCARBONATES À 5- ET 6-CHAÎNONS</b> .....	14
<i>I.3.1. Les différentes méthodes de synthèse de cyclocarbonates à 5- et 6- chaînons</i> .....	14
<i>I.3.2. Application à la synthèse de biscyclocarbonates à 5- et 6-chaînons</i> .....	17
<i>I.3.3. Synthèse de polyhydroxyuréthanes par la réaction d'aminolyse des cyclocarbonates à 5- et 6- chaînons</i> .....	18
I.3.3.1.Etude du modèle réactionnel d'aminolyse des monocyclocarbonates à 5- et 6- chaînons	18
I.3.3.2.Synthèse de polyhydroxyuréthanes à partir de biscyclocarbonates et de polyamines.....	25
<i>I.3.4. Hydroxyuréthanes et polyhydroxyuréthanes fonctionnels</i> .....	29
I.3.4.1. Synthèse de polyuréthanes à partir de dihydroxyuréthanes .....	29
I.3.4.2. Fonctionnalisation des hydroxyles des polyhydroxyuréthanes .....	30
I.3.4.3. Quelques exemples de di-et polyhydroxyuréthanes fonctionnels.....	31
<i>I.3.5. Quelques propriétés et applications des PHU</i> .....	33
<b>I.4.LES POLYHYDROXYURÉTHANES BIOSOURCÉS</b> .....	35
<i>I.4.1. Synthèse de PHU à partir de dérivés de triglycérides</i> .....	36
<i>I.4.2. Présentation d'une nouvelle filière de consommation de la glycérine Biodiesel® en composés oléophiles conduisant aux polyhydroxyuréthanes</i> .....	37
I.4.2.1.Le marché du glycérol et ses débouchés .....	37
I.4.2.2.La synthèse du carbonate de glycérol.....	39
I.4.2.3.Du carbonate de glycérol aux polyhydroxyuréthanes.....	42
<b>I.5.RÉFÉRENCES</b> .....	46

## I.1. Des polyuréthanes aux polyhydroxyuréthanes

Le développement des polyuréthanes (PU) débute dans les années 1940-1950 grâce aux travaux de Otto Bayer et collaborateurs. Ces auteurs ont fait réagir pour la première fois un polyol et un diisocyanate. Ils ont trouvé que les produits issus de cette réaction avaient d'excellentes propriétés adhésives. A partir de 1965, l'utilisation étendue du diphényle méthane diisocyanate (MDI) a dopé le marché. Les PU sont des matériaux dont les performances sont très variables en fonction des associations chimiques réalisées et des méthodes de synthèse [1].

Les PU sont des matières plastiques polymères bien répandues dans la vie quotidienne grâce à leur état physique et propriétés versatiles. Grâce à cette grande versatilité, les PU ont l'aptitude de se présenter de l'état compact à l'état expansé, de souple à rigide. Ils couvrent bon nombre de domaines d'applications de divers secteurs [2]:

- revêtements de surface et adhésifs (peinture/laques, colles, liants)
- isolation
- confort de soutien (coussinage et matelas dans l'ameublement par exemple)

Le marché des polyuréthanes s'élève aujourd'hui à 5% du marché global de polymère et la consommation mondiale de polyuréthanes augmente progressivement [2]. Selon le pôle AXELERA [3] les PU sont au 6<sup>ème</sup> rang mondial des polymères. Leur production est évaluée à 14 Mt/an. En Europe de l'Ouest, la production est estimée à 2,9 Mt contre 220 000 t pour le marché français qui représente 10% de la production européenne [4]. Les répartitions mondiales des secteurs d'activités des PU sont représentées sur la Figure I- 1.

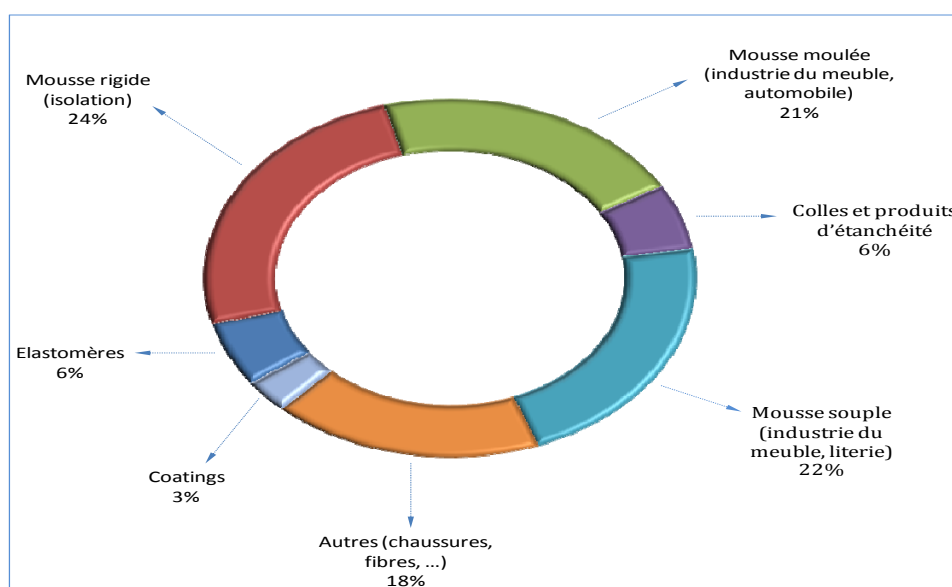


Figure I- 1 : Répartition mondiale des secteurs d'activités en 2003 (source Bayer) [2]



La réaction chimique de base pour la synthèse des PU est du type polyaddition. Elle s'effectue entre un groupement hydroxyle (-OH), par la présence d'un hydrogène labile et un groupement isocyanate (-NCO) (Figure I- 2). Les deux familles principales d'isocyanates sont le TDI (toluène diisocyanate) et le MDI (diphényle méthane diisocyanate). La masse molaire du polymère obtenu dépend de façon classique du rapport stœchiométrique OH/NCO et de l'avancement de la réaction. Il est important toutefois de signaler que cette réaction entre deux molécules difonctionnelles ne donne pas nécessairement des polyuréthanes linéaires thermofusibles et solubles, car les fonctions isocyanates sont capables de réagir entre elles ou de réagir aussi avec l'eau contenue dans les réactifs et avec les produits de condensation obtenus. Les réactions secondaires du groupement isocyanate et la vitesse avec laquelle il réagit dépendent des conditions de la réaction [5, 6].

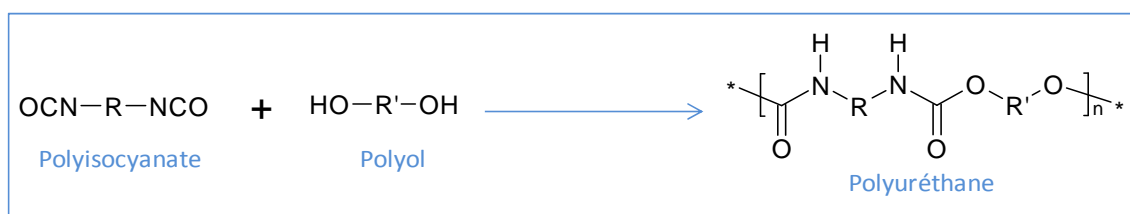


Figure I- 2 : Equation de la réaction de polyaddition

La versalité des PU provient de sa chimie qui fait intervenir deux familles de matières premières. C'est une chimie de polyaddition de polyisocyanates avec un polyol. Le problème majeur de cette chimie est lié à la toxicité et volatilité des di-et polyisocyanates. Les isocyanates sont représentés par les deux familles principales de structure aromatique que sont le TDI et le MDI. Les fonctions NCO sont introduites sur les noyaux aromatiques par la technique de phosgénation du toluène diamine pour la préparation du TDI ou de l'aniline pour l'obtention du MDI. Le précurseur phosgène représente un réactif toxique et est impliqué dans une technologie dangereuse. La «voie isocyanate» s'avère une menace pour l'environnement et pour la santé des opérateurs. A titre indicatif, la  $DL_{50}$  pour le TDI et MDI par voie orale pour le rat est respectivement de 4-6 g/kg et 32g/kg. Les valeurs moyennes d'exposition professionnelle en France sont réglementées à une concentration maximale de 0,01 ppm pour le TDI et le MDI. Ce sont des valeurs particulièrement basses, très inférieures à la concentration dans l'air nécessaire pour que ces substances soient détectées par l'odorat. Le remplacement de ces substances dangereuses est donc une préoccupation académique et industrielle par rapport aux contraintes actuelles consignées dans les réglementations européennes notamment dans la réglementation REACH depuis novembre 2008.

Tableau I-1 : Informations toxicologiques et écologiques des isocyanates

	Informations toxicologiques			Informations écologiques	
	DL50 (orale) (mg/kg)	CL50 (inhalation) (rat)	Cancérogénicité	CL50 (poisson) (mg/l)	CE50 (daphnie) (mg/l)
<b>TDI</b>	4000-6000 (rat-souris) <sup>a</sup>	14 ppm <sup>a</sup>	Groupe 2B <sup>a</sup>	109-240 <sup>b</sup>	N.D.
<b>MDI</b>	31600 (rat) <sup>a</sup> 2200 (souris) <sup>a</sup>	172-187 mg/m <sup>3a</sup>	Groupe 3 <sup>a</sup>	N.D.	0,35 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> d'après la référence [7]<sup>b</sup> d'après la référence [8]

Confrontée à cette problématique de santé et de sécurité, la communauté scientifique s'attache à développer depuis de nombreuses années des voies de synthèse innovantes afin de substituer les isocyanates pour la fabrication des PU.

Dès 1957, Groszos et coll. [9], ont breveté la préparation d'hydroxycarbamates par réaction entre un carbonate cyclique et une « urée polyamine ». Depuis, cette stratégie réactionnelle majeure a été longuement étudiée. Ce ne sont donc pas seulement les isocyanates qui sont substitués. Les PU, issus de l'addition d'isocyanates sur des polyols sont substitués par des PHU provenant de l'addition nucléophile de diamines sur des cyclocarbonates.

Ainsi, beaucoup d'efforts de développement sont consentis par des laboratoires de recherche pour minimiser l'impact des fonctions isocyanates. Certaines approches visent des PU sans isocyanates issus du précurseur phosgène. Le résultat attendu est l'amélioration de la biodégradabilité et le recyclage chimique du PU formé. Cette tendance se focalise aujourd'hui sur les plates-formes chimiques à base d'huile végétale par la valorisation [10] de polyols oléochimiques naturels ou NOPs Natural Oil Polyols [11] et/ou sur la mise en œuvre des polyisocyanates dérivés des huiles végétales. La réaction des azotures d'acyle avec les composés à hydrogène labile autorise l'auto-condensation de type AB avec l'avantage de contrôler la stœchiométrie pour atteindre des masses molaires élevées [12]. Une autre approche en faveur de la préparation des polyuréthanes à partir des plantes oléagineuses consiste à insérer du dioxyde de carbone dans l'huile époxydée. L'expansion du cycle époxy à 3 chaînons en cycle carbonate à 5 chaînons en présence de bromure de tétrabutyl ammonium à 110°C conduit à l'huile carbonatée avec des rendements élevés. Ce qui est propice à la réaction de ce nouveau candidat cyclocarbonaté avec des di- et triamines pour obtenir le réseau polyuréthane sans isocyanates [13, 14].

Revenons à la tendance principale des travaux de recherche qui est à l'abandon de la voie isocyanate des PU pour aller vers la voie sans isocyanate de la chimie entre le groupement cyclocarbonate avec les fonctions amines des polyamines. Le masquage des fonctions

isocyanates libres du TDI par la fonction hydroxyle du carbonate de glycérol répond à ce souci de contrôle de la toxicité dans la synthèse des polyuréthanes [15]. Il en est de même des résultats des travaux de Guillaume et coll. à l'université de Rennes qui utilisent le carbonate de glycérol pour développer une voie verte de PHU via la synthèse de  $\alpha, \omega$ -di (cyclocarbonate) téléchélique polycarbonates comme précurseurs de PHU sans isocyanate [16].

Il apparait que le tandem glycérol/carbonate de glycérol représente un atout indéniable pour développer la voie de synthèse des PHU sans isocyanate par réaction des amines avec les cyclocarbonates.

Dans le cadre de ce développement, le premier groupe chimique est fourni par les amines primaires, secondaires, aliphatiques, aromatiques ou hétéro-aromatiques. Des diamines et polyamines aliphatiques qui alternent des groupes alkylènes de type éthylène, alkyléthylène et des centres amines primaires et secondaires dans les mêmes ensembles organiques sont des plus intéressantes. Elles réagissent comme agents de réticulation en faveur de la formation des PHU de haut poids moléculaires. Le deuxième groupe chimique de la chimie des PHU vient des composés carbonates organiques cycliques.

Pour s'affranchir des isocyanates, il est ainsi nécessaire de revoir l'ensemble des réactifs mais aussi de travailler sur de nouveaux produits polymères afin de proposer des méthodes de synthèses alternatives techniquement réalisables. Dans cette optique, les PHU deviennent l'avenir des PU.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à résumer les différentes méthodes de préparation des polyhydroxyuréthanes sans isocyanates en incluant principalement les carbonates cycliques et leurs oligomères biscyclocarbonates. Un bref exposé des différents carbonates organiques existants visera à resituer les cyclocarbonates à 5- et 6 chaînons de notre étude. Nous porterons ensuite un intérêt particulier aux différentes méthodes de synthèse de ces précurseurs avant de nous intéresser à l'aminolyse de ces derniers par des monoamines et polyamines pour conduire respectivement à des hydroxyuréthanes et polyhydroxyuréthanes. Après avoir exposé les différentes applications des PHU, nous recentrerons notre étude sur leur synthèse en utilisant comme matière première des synthons cyclocarbonates biosourcés et plus particulièrement le carbonate de glycérol.

## I.2. Classification des carbonates organiques

Cette partie est consacrée à la définition de la terminologie utilisée dans la chimie des carbonates organiques. Elle nous permet de positionner les substrats cyclocarbonates glycérlriques d'intérêt pour notre étude [17].

Les carbonates peuvent être classés en deux groupes nommés les carbonates organiques et inorganiques. Parmi les approches plus généralistes, les carbonates organiques furent tout d'abord décrits par Hegarty en 1979, comme les dérivés du dioxyde de carbone, via l'acide carbonique  $H_2CO_3$ . C'est ainsi que la synthèse des carbonates par estérification de l'acide carbonique leur a valu l'appellation « ester d'acide carbonique » ou plus simplement « ester carbonique ». Ces termes sont fréquemment utilisés et même souvent préférés, car faisant indubitablement référence aux composés organiques, contrairement à la dénomination « carbonate » plus équivoque. Plus récemment, l'engouement industriel pour les carbonates organiques, non moins que les études éparées du passé, ont vraisemblablement provoqué la réalisation d'une synthèse des connaissances sur les carbonates organiques. Ce fut fait en 1996 par Shaikh et Sivaram dont le travail reste à ce jour une référence pour cette famille de composés [18]. La Figure I-3 représente la classification établie.

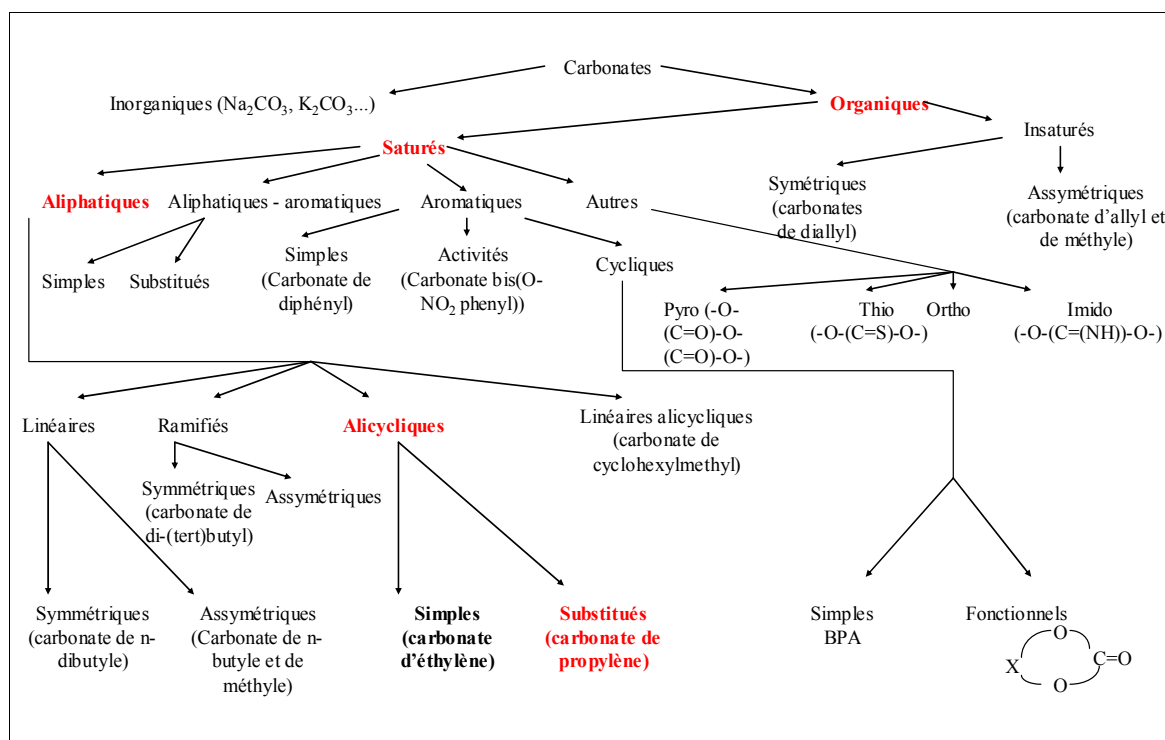


Figure I-3 : Classification des carbonates organiques [18]

Les carbonates organiques sont divisés en deux familles : les saturés et les insaturés. Les carbonates organiques saturés sont subdivisés en quatre catégories : les carbonates organiques aliphatiques, aromatiques et aliphatiques – aromatiques. Les aliphatiques se trouvent sous formes linéaires, branchés, alicyclique et linéaire alicyclique. Les aromatiques sont sous formes simples, substitués et cycliques. Cette classification nous permet de distinguer les carbonates aliphatiques cycliques des carbonates linéaires. Les carbonates cycliques sont utilisés dans la synthèse de polycarbonates et de polyhydroxyuréthanes [19].

### I.3. Synthèse de polyhydroxyuréthanes à partir de cyclocarbonates à 5- et 6- chaînons

#### I.3.1. Les différentes méthodes de synthèse de cyclocarbonates à 5- et 6- chaînons

Différents types de carbonates cycliques sont déjà disponibles dans le commerce [20]. Cependant, ces cyclocarbonates ne peuvent pas tous satisfaire les besoins de préparation de polyhydroxyuréthanes sans isocyanates. Un carbonate cyclique organique est généralement synthétisé par réaction entre deux fonctions alcool et une source de carbonate.

Le phosgène a été le premier réactif pour la transformation d'un diol en carbonate cyclique. Nemirovsky [21] a synthétisé pour la première fois en 1883 le carbonate d'éthylène à partir de l'éthylène glycol et du phosgène. En présence d'un solvant anhydre (toluène) et d'un excès de pyridine, Burk et Roof [22] ont remplacé le phosgène par le triphosgène moins toxique que le phosgène (Figure I-4). Des diols 1,2-acycliques ont ainsi été transformés en carbonates à 5 chaînons à moins de 50°C avec un rendement de 87-99%. Suivant le même protocole, des diols 1,3 sont transformés à 50°C en présence de THF pour former des carbonates cycliques à 6 chaînons [23]. Cependant, en raison de la toxicité du phosgène et du triphosgène, de la nécessité de neutraliser l'HCl par la pyridine et des multiples étapes de purification, cette technique a été graduellement remplacée par d'autres méthodes.

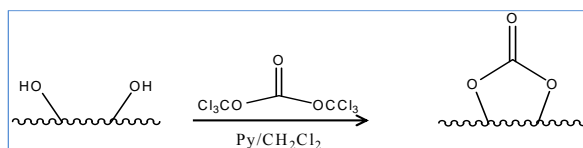


Figure I-4: Synthèse de cyclocarbonates par phosgénation.

La deuxième méthode communément utilisée pour la synthèse de cyclocarbonates est l'insertion chimique du  $\text{CO}_2$  sur un époxyde. Le dioxyde de carbone fait logiquement partie des sources majeures de carbonates organiques. De façon générale, c'est une matière première disponible en abondance et de plus en plus utilisée. En outre, la consommation du dioxyde de carbone, en l'occurrence par séquestration sous forme de carbonate, est un atout supplémentaire pour le développement des voies de synthèse impliquant le  $\text{CO}_2$ .

La réaction entre le dioxyde de carbone et les éthers cycliques produit des carbonates par extension du cycle. L'exemple type est celui de la réaction catalytique entre le  $\text{CO}_2$  et les oxiranes, également appelée cycloaddition, qui conduit directement à des carbonates cycliques à cinq chaînons. Ce type de processus est élaboré sous haute pression et en présence d'un catalyseur tel que les complexes d'acides de Lewis, les composés organométalliques ou bien les polymères supportés sur un métal (Figure I-5) [24]. Différents types de catalyseurs ont été étudiés, y compris les amines, les phosphines, les sels d'ammonium alcalins, les complexes de transition métalliques, les oxydes de magnésium, les hydrotalcites, les phtalocyanatoaluminium, etc... [24]. Ce type de synthèse se retrouve dans la littérature dès 1943, année durant laquelle Vierling appliqua cette stratégie pour l'obtention du carbonate d'éthylène [25].

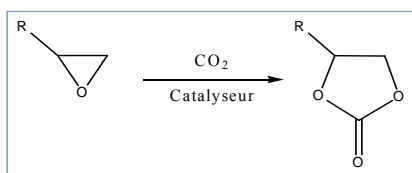


Figure I-5: Synthèse de cyclocarbonates à 5 chaînons par insertion de  $\text{CO}_2$  sur un époxyde[24].

La réaction de dioxyde de carbone avec l'oxétane permet d'envisager la formation de cycles à 6 chaînons utilisant du Sb comme catalyseur [26](Figure I-6). Cependant, cette réaction doit être conduite sous haute pression ( $50 \text{ kg/cm}^2$ ). L'oxétane est le seul substrat révélé dans la littérature [26].

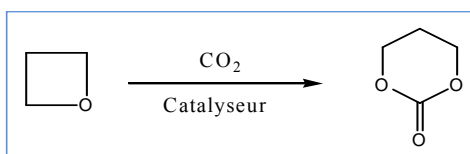


Figure I-6: Synthèse de cyclocarbonates à 6 chaînons par insertion de  $\text{CO}_2$  [26]

Darensbourg et coll. [27] ont démontré que les catalyseurs à base d'aluminium et de chrome, combinés à des sels de  $n\text{-Bu}_4\text{NX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  ou  $\text{N}_3$ ), ont une performance de couplage sélective du  $\text{CO}_2$  et de l'oxétane (oxyde de triméthylène) pour fournir le polycarbonate correspondant avec des traces de liaison éther. Il a été démontré qu'un catalyseur actif pour le processus de couplage du  $\text{CO}_2$ , comme le complexe à base de sels (MX) en présence du co-catalyseur, pourrait être de

même efficace pour ce type de couplage. D'autres approches ont été développées pour l'utilisation du CO<sub>2</sub> comme moyen de synthèse de cycles [28, 29].

Il est toutefois nécessaire de noter que ce processus de synthèse par insertion chimique du CO<sub>2</sub> demeure toujours dangereux puisque mettant en œuvre des conditions expérimentales dures. Il est aussi propice à la présence de réactions secondaires.

Actuellement, les méthodes efficaces et couramment utilisées pour la synthèse de cyclocarbonates sont la transestérification et la transcarbonatation qui conduisent à la formation de carbonates cycliques à 5- chaînons à partir d'un 1,2-diol et à des carbonates cycliques à 6- chaînons à partir d'un 1,3-diol.

Les premières réactions d'échange entre des carbonates de dialkyle et des composés polyhydroxylés ont été réalisées par Carothers, Hill et Van Natta à partir de diols et de carbonates de diéthyle et de dibutyle [30]. Les carbonates obtenus sont le carbonate d'éthylène, à partir de l'éthylène glycol, et le carbonate de triméthylène, à partir du 1,3- triméthylène glycol. Les carbonates de dialkyle comme le carbonate de diméthyle (T°eb=90°C), le carbonate de diéthyle (E<sub>b</sub>=126 -128 °C) ou le carbonate de diphényle sont utilisés dans ce type de réaction comme agents d'alkylation et solvants aprotiques polaires.

Néanmoins, lorsque les hydroxyles du réactif sont séparés par plus de trois groupements -CH<sub>2</sub> -, cela entraîne majoritairement la formation de polycarbonates. Des cycles à 5- et 6- chaînons peuvent être de même obtenus par dépolymérisation d'un polycarbonate en présence de catalyseur (Figure I-7)[31].

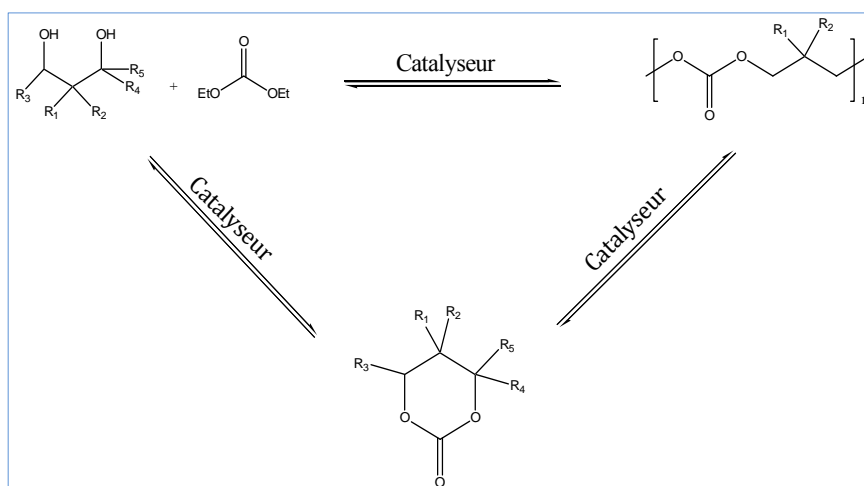


Figure I-7: Réaction de synthèse d'un cyclocarbonate et polycarbonate par réaction entre un diol et un carbonate de dialkyle, représentation adaptée des travaux de Rockiki et coll. [19].

Ces réactions d'échange de carbonates sont d'autant plus intéressantes que, dans la plupart des cas, elles entraînent la production d'alcools économiquement valorisables. C'est le cas notamment de l'éthylène glycol et du propylène glycol libérés respectivement lorsque les carbonates d'éthylène et de propylène sont utilisés comme sources de carbonates. Comparée à toutes les autres méthodes, la transestérification et la transcarbonatation, par les réactifs et co-produits impliqués sont des voies avantageuses pour la synthèse de carbonates cycliques.

### **I.3.2. Application à la synthèse de biscyclocarbonates à 5- et 6-chaîns**

Comme pour les monocycles, différentes méthodes ont été employées pour la synthèse de biscyclocarbonates [32-35]. La Figure I-8 montre les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de biscyclocarbonates. Ces méthodes sont laborieuses, elles font intervenir des réactifs dangereux et toxiques comme le glycidol ou les succédanés du phosgène... La plupart de ces méthodes est basée sur des époxydes ou des réactifs diols

La première méthode 1) repose sur l'acylation du glycidol par du bischlorure de benzoyle pour former un bisbenzoate de glycidyle. Une insertion de CO<sub>2</sub> et l'extension du cycle à 3-chaîns en carbonate cyclique à 5-chaîns permet d'obtenir le bisbenzoate de carbonate de glycérol avec un rendement global de 65%.

La méthode 2) représente la méthode conventionnelle de carbonatation d'un tétraol bloqué par le chloroformiate de phényle ce qui permet la synthèse aisée du biscyclocarbonate à 5-chaîns correspondant.

Pour la méthode 3), le carbodiimidazole est sollicité pour réaliser en catalyse basique la carbonatation des diols vicinaux en biscyclocarbonates à 5-chaîns.

Dans la méthode 4), le triphosgène est exploité pour effectuer à température ambiante la carbonatation des diols vicinaux en biscyclocarbonates à 5-chaîns bis-substitués par des groupements phényles en position 4.

Enfin, selon la méthode 5), la condensation de thio éthylène glycol sur le motif éthylénique du radical butylène du carbonate de butyl-4-ène est mise en œuvre avantageusement pour insérer l'hétéroatome soufre dans la structure du biscyclocarbonate à 5-chaîns. Cette même méthode de synthèse a été utilisée pour obtenir des biscyclocarbonates à 6-chaîns à partir de 2 moles d'un synthon monocyclique à 6-chaîns (Tableau I-5).



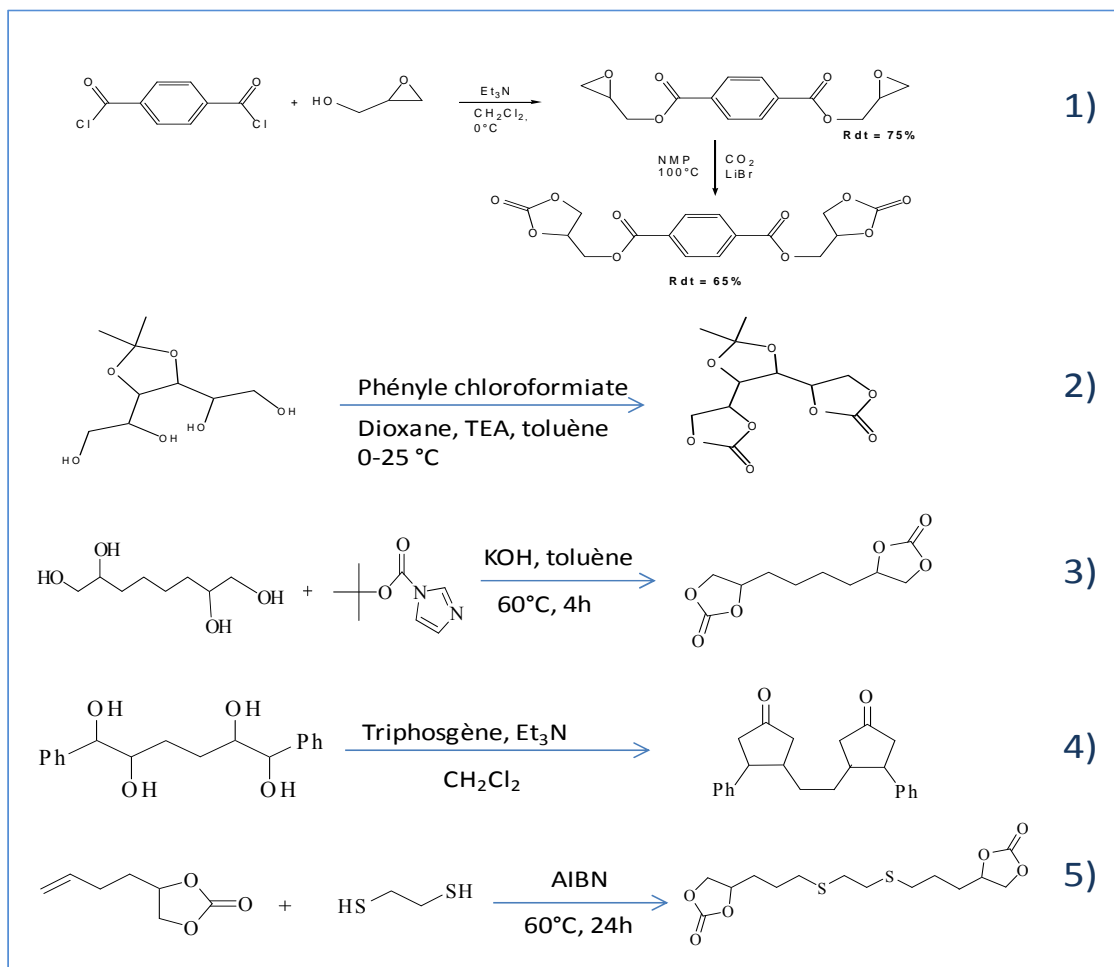


Figure I-8: Différentes méthodes de synthèse de biscyclocarbonates à 5-chaînon.

### I.3.3. Synthèse de polyhydroxyuréthanes par la réaction d'aminolyse des cyclocarbonates à 5- et 6- chaînon

#### I.3.3.1. Etude du modèle réactionnel d'aminolyse des monocyclocarbonates à 5- et 6- chaînon

Les hydroxyuréthanes sont obtenus par aminolyse. Cette addition nucléophile de l'amine sur le cyclocarbonate conduit à la formation de 2 isomères à partir d'un cyclocarbonate à 5-chaînon et à un seul produit à partir d'un cyclocarbonate à 6-chaînon (Figure I-9).

Dans le cas d'un cyclocarbonate à 5-chaînon, les 2 isomères se distinguent de par la présence d'un hydroxyle primaire ou secondaire. L'isomère préférentiellement formé est le plus souvent

le composé à hydroxyle secondaire. Pour un cyclocarbonate à 6 chaînons, seul l'hydroxyuréthane à fonction hydroxyle primaire est obtenu.

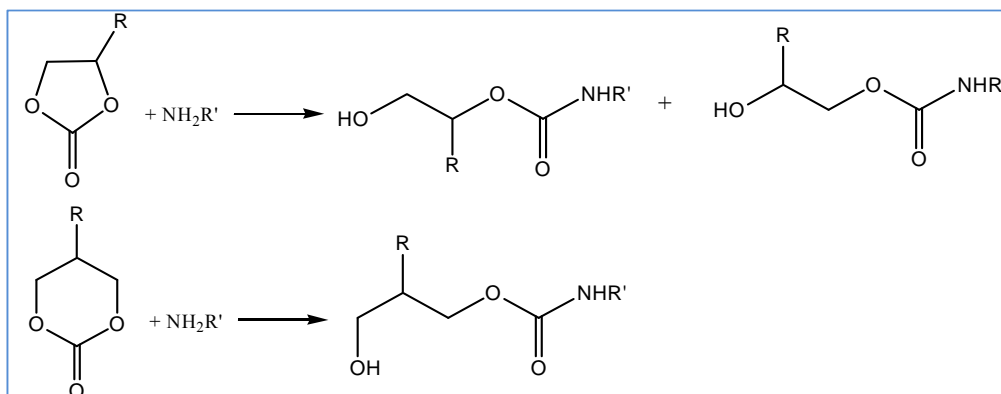


Figure I-9: Aminolyse d'un carbonate cyclique à 5- et 6- chaînons.

Un mécanisme réactionnel de l'ouverture du cycle à 5 chaînons a été proposé par Tomita [36] (Figure I-10). L'attaque nucléophile de l'amine sur le cyclocarbonate conduit à un intermédiaire réactionnel tétraédrique. La densité électronique élevée autour de l'atome d'azote favorise la rupture de la liaison C-O et conduit à la formation des deux isomères de position.

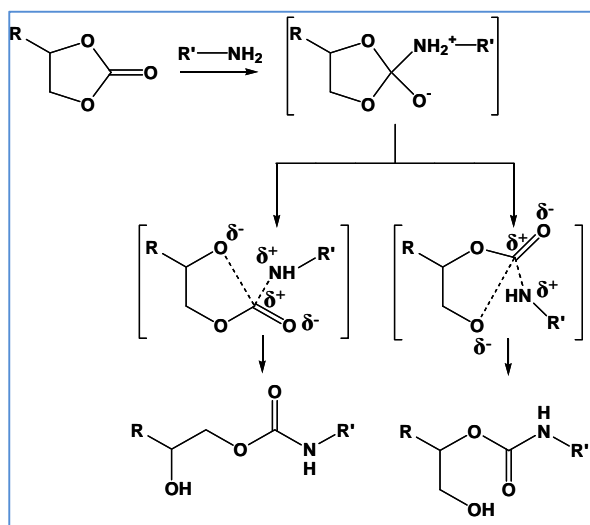


Figure I-10: Mécanisme réactionnel d'ouverture du cyclocarbonate [36].

Cette réaction exothermique s'effectue à température ambiante avec les amines primaires et secondaires. L'exothermicité de la réaction est contrôlée par le débit d'ajout d'un des réactifs sur le second. Des composés alcalins peuvent éventuellement être utilisés afin de catalyser la réaction. Des liaisons hydrogène intramoléculaires sont formées entre l'hydroxyle et le groupement carbonyle de la chaîne polyuréthane (Figure I-11). L'encombrement de l'oxygène

du carbonyle diminue considérablement la susceptibilité à l'hydrolyse du groupement uréthane. Cette résistance est accrue par la présence des liaisons hydrogène.

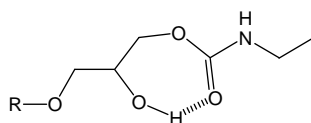


Figure I-11: Formation de liaisons hydrogène intramoléculaires [37].

➤ Cinétique de la réaction d'aminolyse

Une étude cinétique de la réaction d'aminolyse a été réalisée pour la compréhension de la réaction et de l'effet des paramètres pouvant influencer cette dernière. Ce sont des réactions d'ordre 2 par rapport au carbonate organique et à l'amine [23, 36, 38]. Tabushi et Ogata [39, 40] ont étudié la cinétique de la réaction du carbonate d'éthylène et différentes amines. La vitesse de la réaction dépend de la concentration de l'amine. Ils ont aussi trouvé une corrélation positive entre le nombre d'hydrogène en position  $\alpha$  et à la vitesse de réaction de l'amine. Ainsi, une amine sur un carbone primaire réagit plus rapidement qu'une amine sur un carbone secondaire etc., ...

Garipov et coll. [41] ont étudié la cinétique d'interaction entre un groupement cyclocarbonate et un groupement amine primaire. Ils ont proposé un mécanisme réactionnel en 3 étapes.

La vitesse de la réaction du carbonate de propylène avec une variété d'amines mono- et multifonctionnelles, a été estimée par Webster et coll. [39] en utilisant le proche infrarouge. Ils démontrent que la vitesse de la réaction est supérieure dans un solvant polaire et que les amines secondaires sont moins réactives que les amines primaires. Des différences dans la vitesse de réaction existent entre les différentes amines à cause de la nucléophilicité de l'amine et de l'effet stérique.

Mikheev et coll. [41] ont étudié l'effet de la structure du carbonate cyclique et de l'amine ainsi que l'effet du solvant sur la vitesse de la réaction. La présence d'électrons sur un carbonate cyclique ralentit la vitesse de la réaction. Cette vitesse est significativement plus élevée en milieu solvant protique polaire qu'en milieu solvant apolaire.

Couvret et coll. [38] ont effectué des études cinétiques sur la réaction engageant des amines primaires avec des carbonates cycliques portés par des polymères fonctionnels ainsi qu'avec des composés modèles. Ils ont montré que la vitesse de la réaction des cyclocarbonates avec la N-butylamine est indépendante du substituant sur ce cycle. Ainsi, la vitesse de la réaction d'aminolyse de polymères fonctionnalisés par des carbonates cycliques est similaire à celle des carbonates cycliques modèles. Ils ont aussi montré que la réaction en milieu solvant est plus lente qu'une réaction sans solvant. Par exemple, les constantes cinétiques de la réaction entre la

butylamine et le carbonate de glycérol sont équivalentes en milieu dichloroéthane à 60°C et sans solvant à 25°C.

➤ Effet du substituant R du cycle

Endo et coll. [36] ont étudié l'effet du groupement R, substituant du carbonate cyclique sur sa réaction avec l'hexylamine. Ils ont conclu que plus le caractère inductif attracteur de R est marqué, plus la réaction est rapide. L'effet inducteur augmente l'acidité de l'oxygène chargé négativement et stabilise l'état de transition. La réaction est déplacée vers la formation de structures portant des OH secondaires (Figure I-9).

➤ Réactivité 5CC versus 6CC

Selon les travaux de Tomita et coll. [23], les 5CC et 6CC présentent une différence de réactivité envers les amines. Les 6CC tels que le 5-(2-propenyl)-1,3-dioxan-2-one peuvent réagir quantitativement avec l'hexylamine à 30 °C en 24h dans le N-diméthylacetamide tandis que, les 5CC tels que le 4-(3-butenyl)-1,3-dioxolan-2-one sont seulement convertis à hauteur de 34 %. Ils ont de même démontré par modélisation moléculaire les différences d'énergie de tension de cycle pour ces carbonates. Cette étude a permis de confirmer la plus grande réactivité des 6CC qui réagissent de 28 à 60 fois plus rapidement que les carbonates à 5 chaînons. De même, He et coll. [42] ont étudié la réaction d'un biscyclocarbonate à 5- et 6- chaînons BC56 avec 1 équivalent d'amine primaire à basse température. Ils observent la conversion exclusive du cycle à 6- chaînons.

➤ Influence de l'amine

Diakoumakos et coll. [43] ont étudié la réactivité d'un carbonate cyclique envers une amine en choisissant le Laprolate-803 (L-803, un carbonate tricyclique aliphatique) comme modèle de réaction. Leurs recherches ont montré que la structure et la masse moléculaire de l'amine influencent la réactivité envers les cyclocarbonates. Les amines à faibles poids moléculaires montrent une réactivité supérieure.

➤ Influence des conditions opératoires sur la régiosélectivité d'ouverture

Tomita et coll. [23] ont conduit une étude sur l'effet des conditions réactionnelles sur la structure du carbamate formé. Leurs analyses ont montré la formation préférentielle des composés à hydroxyles secondaires. Le ratio OH Iaire/OH IIaire semble insensible à la température et très peu dépendant de la polarité du solvant et de la structure de l'amine.

Le but principal de ces études (Tableau I-2 et Tableau I-3) était de modéliser la réaction d'addition entre une amine et un carbonate cyclique. C'est souvent une étape préliminaire à la compréhension de la polyaddition entre les carbonates biscycliques et les diamines pour former des polyhydroxyuréthanes.

CHAPITRE I : DES POLYURETHANES PU AUX POLYHYDROXYURETHANES PHU

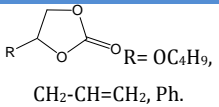
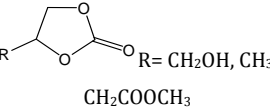
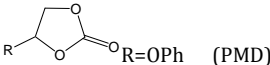
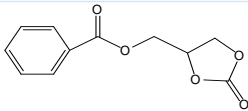
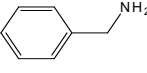
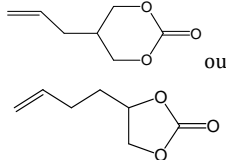
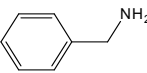
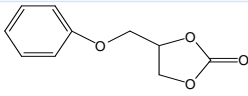
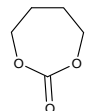
Auteur	Date	A= Carbonate cyclique	B=Amine	Résultat
Rokicki [44]	1989	 R CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> , Ph.	Triéthylène tétramine	<ul style="list-style-type: none"> <li>La présence de groupes polaires permet la formation de liaisons H inter et intra. La mobilité des molécules diminue et la viscosité augmente.</li> <li>Pour une élévation de la température, les liaisons H se fragilisent et leur influence sur la viscosité décroît.</li> </ul>
Couvret [38]	1990	 R CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	Butylamine	<p>Réaction en milieu solvant :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Peu d'influence du substituant sur la vitesse de réaction.</li> <li>Cinétique d'ordre 2 par rapport à l'amine</li> <li>Il existe une influence de R sur le ratio OH I<sub>aire</sub>/OH II<sub>aire</sub></li> </ul> <p>Réaction sans solvant :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Réaction plus rapide</li> </ul>
Bürgel [45]	1991	 R=OPh (PMD)	Butylamine, Benzylamine	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'évolution de la réaction dépend de la concentration initiale d'amine ou de carbonate.</li> <li>Cinétique d'ordre 2 par rapport à l'amine</li> <li>k<sub>butylamine</sub> = 0,11 l/mol. min &gt;&gt; k<sub>benzylamine</sub> = 0,035 l/mol. min</li> <li>A T &gt; 100°C, l'uréthane réagit avec la butylamine pour former de l'urée et un diol.</li> </ul>
Steblyanko [46]	2000			<ul style="list-style-type: none"> <li>Ratio OH I<sub>aire</sub>/OH II<sub>aire</sub> : 18/82</li> <li>Détermination ΔH<sub>f</sub> par modélisation moléculaire : ΔH<sub>f</sub> OH I<sub>aire</sub> = -8.1 kcal/mol &gt; ΔH<sub>f</sub> OH II<sub>aire</sub> = -9.8 kcal/mol. Donc uréthane OH II<sub>aire</sub> plus stable</li> </ul>
Tomita [23]	2001	 ou	Hexylamine ou 	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzylamine moins réactive qu'hexylamine à cause de la rupture de l'aromaticité et du transfert d'électrons du groupement phényle par le méthylène de la benzylamine.</li> <li>Evaluation des constantes cinétiques : réaction d'ordre 2/carbonate et amine</li> <li>Evaluation des énergies d'activation : 10.1 kJ/mol (C6-hexylamine) et 24.6 kJ/mol (C5-hexylamine)</li> </ul>
Tomita [47]	2001			<ul style="list-style-type: none"> <li>Rdt = 88-98%</li> <li>Ratio 85 :15 OH II<sub>aire</sub> : OH I<sub>aire</sub></li> </ul>
Tomita [47]	2001		Hexylamine	<ul style="list-style-type: none"> <li>La constante de vitesse d'ouverture d'un carbonate cyclique à 7-chaînon (C7) est supérieure à celle d'un carbonate cyclique à 6-chaînon (C6) ou d'un carbonate cyclique à 5-chaînon (C5).</li> <li>ΔH<sub>f</sub> C7 = -8,56 kcal/mol &gt; ΔH<sub>f</sub> C6 = -5,58 kcal/mol &gt; ΔH<sub>f</sub> C5 = -2,74 kcal/mol (déterminé par modélisation moléculaire).</li> </ul>

Tableau I-2 : Analyse bibliographique approfondie des études cinétiques et thermodynamiques menées en parallèle avec les études de modélisation de la réaction entre un carbonate cyclique et une amine.

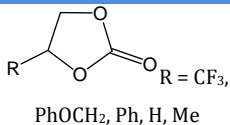
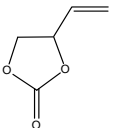
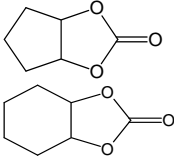
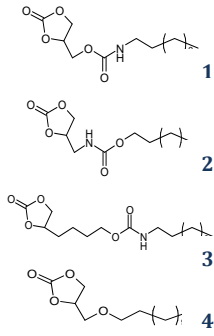
Auteur	Date	A= Carbonate cyclique	B=Amine	Résultat
Tomita [36]	2001	 <p>R = CF<sub>3</sub>, PhOCH<sub>2</sub>, Ph, H, Me</p>	Hexylamine	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Effet de R sur la réactivité : plus R a un caractère inductif attracteur, plus la réaction est rapide.</li> <li>• Evaluation des constantes cinétiques : réaction d'ordre 2/cyclocarbonate.</li> </ul>
Webster [39]	2000		Sec-butylamine, 2-Ethylhexylamine, Butylamine, 3-aminopropanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La vitesse de la réaction est supérieure dans un solvant polaire que dans un solvant apolaire.</li> <li>• Réaction modèle pour le développement de revêtement adhésif ?</li> <li>• La sec-butylamine est beaucoup moins réactive que la butylamine</li> <li>• Il existe des différences dans la vitesse de réaction existant entre les différentes amines à cause de la nucléophilicité de l'amine et de l'effet stérique.</li> </ul>
Ochiai [48]	2005		Hexylamine	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement : 54% et 82% respectivement</li> <li>• Evaluation k et Ea : carbonate cyclique porteur d'un cycle cyclohexane est plus réactif que le carbonate porteur d'un cycle cyclopentane.</li> </ul>
He [49]	2011		Hexylamine	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ces carbonates cycliques présentent différentes réactivités en fonction de la distance cyclocarbonate-groupement fonctionnel uréthane.</li> <li>• Le carbonate cyclique <b>2</b> présente une réactivité supérieure et le carbonate cyclique <b>3</b> présente la plus faible réactivité.</li> <li>• Constantes de vitesse : <math>k_2 &gt; k_4 &gt; k_1 &gt; k_3</math>.</li> <li>• Les carbonates cycliques en position <math>\alpha</math> montrent une plus grande réactivité que ceux en position <math>\delta</math>.</li> </ul>

Tableau I-3 : Analyse bibliographique approfondie des études cinétiques et thermodynamiques menées en parallèle avec les études de modélisation de la réaction entre un carbonate cyclique et une amine (suite).

### I.3.3.2. Synthèse de polyhydroxyuréthanes à partir de biscyclocarbonates et de polyamines

La polyaddition stœchiométrique des biscyclocarbonates sur des polyamines conduit à des polyhydroxyuréthanes. Ces réactions sont réalisées en milieu solvant (DMSO, DMAc, DMF) à des températures variant de 50°C à 100°C pour des durées moyennes de 24h. Les concentrations en réactifs sont de 0,5 à 1 mole/litre dans le solvant de synthèse. La purification s'effectue par précipitation du polymère dans l'éther éthylique, lavages à l'éther éthylique puis séchage sous vide [23, 46].

Les PHU peuvent être classés en deux catégories : les PHU linéaires et les PHU en réseaux. Les PHU linéaires sont obtenus par la réaction de biscyclocarbonates avec des diamines (Figure I-12) [44, 50]. Pour illustration, la réaction entre un dicarbonate d'érythritol et une diamine primaire aliphatique, dans le diméthylformamide (DMF), à température ambiante a permis de préparer de nombreux PHU linéaires [51]. Ce produit a un aspect incolore et fragile à bas poids moléculaire, ou solide dur et caoutchouteux à haut poids moléculaire.

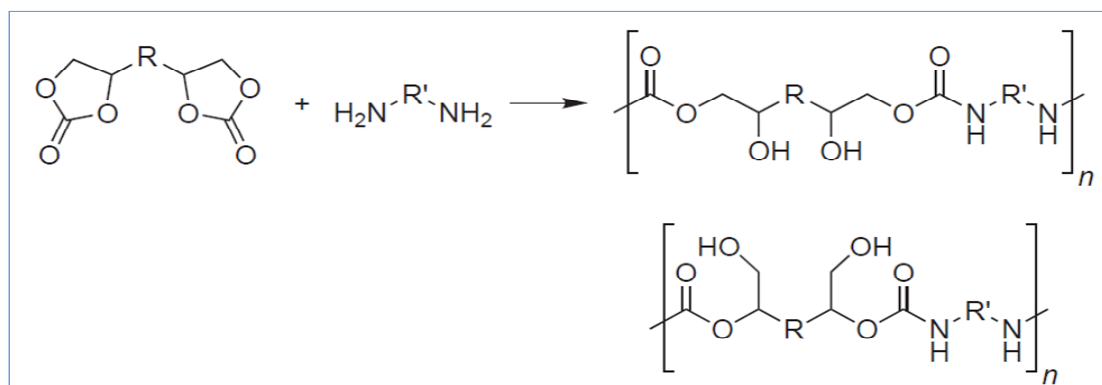


Figure I-12: Préparation de polyhydroxyuréthanes linéaires sans isocyanates à partir de biscyclocarbonates et de diamines.



Les différentes études rassemblées dans le Tableau I-4 et Tableau I-5 permettent de conclure :

- De la même manière que pour les carbonates monocycliques, les carbonates biscycliques à 5- chaînons sont moins réactifs que ceux à 6- chaînons [52].
- La conversion des réactifs est totale en quelques heures. L'augmentation des durées de réaction permet uniquement d'augmenter les masses molaires en nombre.
- L'utilisation de catalyseurs [53], qui permettent d'activer le groupement carbonyle, conduit à une consommation supérieure du carbonate et à des polymères de plus hautes masses molaires  $M_n$ .
- Plus la température de réaction est élevée, plus la conversion du carbonate est importante [54].
- La rhéologie du système réactionnel a un impact sur la cinétique et la thermodynamique de la réaction mais aussi sur les caractéristiques physico-chimiques des PHU synthétisés [55].
- Les PHU obtenus sont composés de manière prépondérante par des OH II aires.
- Les masses molaires en nombre sont comprises entre 10000 et 30000  $g \cdot mol^{-1}$ . Elles augmentent en fonction du nombre de chaînons du cyclocarbonate :  $M_n C_5 < M_n C_6 < M_n C_7$  [23, 37].
- Ces polymères sont caractérisés par des hautes températures de dégradation allant de 177°C [46] à 388°C [32]. Ces propriétés dépendent de la nature de l'amine et du monomère [32].
- Ces PHU présentent un comportement hydrophile puisqu'ils sont caractérisés par une haute densité en groupements hydroxyles et uréthanes.
- La synthèse à partir du biscyclocarbonate mixte à 5- et 6- chaînons n'augmente pas forcément le poids moléculaire en nombre du PHU [42].
- Les PHU sont caractérisés par une bonne stabilité chimique à l'hydrolyse. Ce comportement est soutenu par la formation de liaisons hydrogène fortes entre les unités hydroxyles et uréthanes à l'origine de structures linéaires ou en réseaux dans les PHU. Ces structures réduisent la susceptibilité à l'absorption d'eau et améliorent la stabilité à l'hydrolyse des PHU[54].

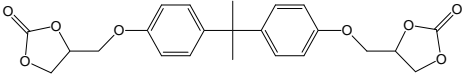
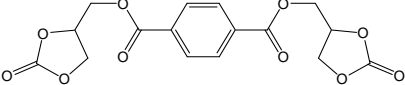
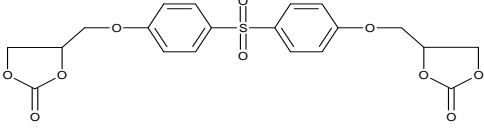
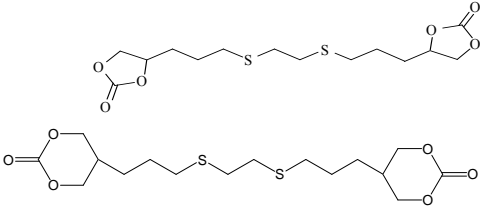
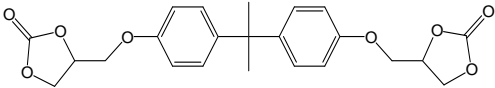
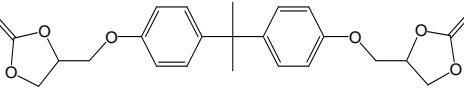
Auteur	Date	A= Carbonate bicyclique	B=Amine	Résultats
Kihara [56]	1993		NH <sub>2</sub> -R-NH <sub>2</sub> Avec R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> et n = 2, 3, 6, 12.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conversion diamine totale en 3h</li> <li>• M<sub>n</sub> = 13000-28000 g.mol<sup>-1</sup></li> <li>• Plus la température de réaction augmente, plus Mn augmente.</li> <li>• Obtention prépondérante de groupements OH II<sub>aires</sub>.</li> <li>• Pour les diamines courtes, il existe une cyclisation intramoléculeaire partielle entre l'amine terminale et le groupement uréthane.</li> </ul>
Steblyanko [46]	2000		NH <sub>2</sub> -R-NH <sub>2</sub> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> et n = 2,3,5,6 R= CH <sub>2</sub> -Ph-CH <sub>2</sub> .	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement = 43% (cyclique) à 98% (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub></li> <li>• M<sub>n</sub> = 6300-13200 g.mol<sup>-1</sup>.</li> <li>• Tg : 3°C à 29°C</li> <li>• Td : 177°C à 277°C</li> <li>• Substance incolore transparente hautement hydrophile, formant aisément des films.</li> <li>• 15% unité OH I<sub>aire</sub> / 85% unités OH II<sub>aire</sub> (confirmation modèle)</li> <li>• Polymères insolubles dans : méthanol, éthanol, éther, acétone, hexane, benzène, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>.</li> <li>• Solubles dans DMF, DMA, DMSO.</li> </ul>
Kim [32]	2000		NH <sub>2</sub> -R-NH <sub>2</sub> R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ; Ph-CH <sub>2</sub> - Ph ;(cyclohexane) 2-CH <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• M<sub>n</sub> = 4900-12900 g.mol<sup>-1</sup>.</li> <li>• Mn dépend de la diamine</li> <li>• Mn dépend aussi du ratio diamine/ Biscycles. Mn diminue en augmentant le ratio de diamine à cause de l'encombrement stérique de l'amine.</li> <li>• Td : 375-388°C : dépend de la structure de la diamine et du monomère.</li> </ul>
Tomita [52]	2001		R= Jeffamine®	<ul style="list-style-type: none"> <li>• B6CC : Réaction quantitative en 48h, Mn=26000 g.mol<sup>-1</sup></li> <li>• B5CC : 85% conversion carbonate en 48h , Mn= 15000 g.mol<sup>-1</sup></li> <li>• Evaluation constantes cinétiques : k<sub>B6CC</sub>= 15 k<sub>B5CC</sub></li> <li>• Evaluation énergies d'activation : E<sub>aB5CC</sub> = 2,7 E<sub>aB6CC</sub></li> </ul>
Tomita [47]	2001		R=Jeffamine®	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement = 100%</li> <li>• Ratio 76 : 24 OH II<sub>aire</sub> : OH I<sub>aire</sub></li> </ul>
Ochiai [53]	2005		NH <sub>2</sub> -R-NH <sub>2</sub> R = (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalyseurs testés : LiCl, LiF, LiBr, LiI, NaCl, Et<sub>4</sub>NCl, CaCl<sub>2</sub></li> <li>• Consommation carbonate supérieure en présence de catalyseurs halogénures de Li (acides de Lewis) qui permettent d'activer le groupement carbonyle.</li> </ul>

Tableau I-4 : Conditions opératoires et conclusions des études sur la synthèse des polyhydroxyuréthanes linéaires à poids moléculaires moyens.

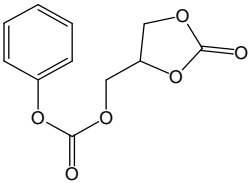
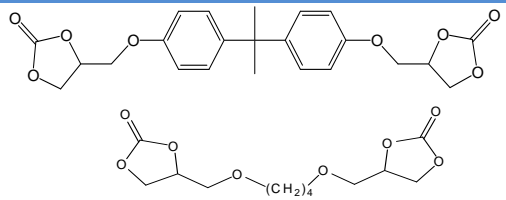
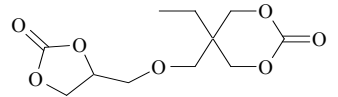
Auteur	Date	A= Carbonate bicyclique	B=Amine	Résultat
Ubags [57]	2004		$\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$ Avec $\text{R}=(\text{CH}_2)_n$ et $n = 2-6$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polycondensation</li> <li>• Produit amorphe ou poudre incolore.</li> <li>• <math>M_n = 6400-8700 \text{ g.mol}^{-1}</math> ; <math>M_w = 9300-13700 \text{ g.mol}^{-1}</math>.</li> <li>• <math>T_g \searrow</math> quand <math>n \nearrow</math>. Valeurs de <math>23^\circ\text{C}</math> à <math>53^\circ\text{C}</math></li> <li>• Stable jusqu'à <math>225^\circ\text{C}</math></li> <li>• Stabilité thermique augmente avec <math>n</math>.</li> <li>• Attaque sur le cyclocarbonate et sur O-phenyl avec élimination phénol</li> <li>• Ratio 80 : 20 OH I<sup>aire</sup> : OH I<sup>aire</sup></li> </ul>
			$\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$ Avec $\text{R}=(\text{CH}_2)_6$ + catalyseur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ratio 25 : 75 OH I<sup>aire</sup> : OH I<sup>aire</sup></li> <li>• L'utilisation d'un catalyseur <math>\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2</math> n'augmente pas le poids moléculaire mais modifie la direction d'ouverture du cyclocarbonate au profit de la formation d'OH I<sup>aire</sup></li> </ul>
Ochiai [54]	2005		Hexadamine	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plus la température est élevée, plus la conversion du carbonate est importante</li> <li>• Des temps de réaction plus longs augmentent les <math>M_w</math>.</li> <li>• Les ratios OH Iaires et OH IIaires sont identiques à ceux obtenus en polymérisation solvant.</li> <li>• Etude de l'hydrolyse par aminolyse des carbonates dans l'eau. Carbonate 1 : très peu d'hydrolyse/ carbonate 2 : hydrolyse quantitative.</li> </ul>
			$(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2)_2\text{NH}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Obtention polyhydroxyuréthanes avec NH réactif dans la structure qui peut réagir par cross-linking dans une 2<sup>ème</sup> étape.</li> </ul>
He [42]	2011		$\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$ $\text{R}=(\text{CH}_2)_6$ $\text{R}=(\text{CH}_2)_{12}$ $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>M_n = 2000-3000 \text{ g.mol}^{-1}</math></li> <li>• Dans un solvant DMAC, <math>M_n=4500-6100 \text{ g.mol}^{-1}</math>. Dans un solvant polaire (THF, <math>\text{CHCl}_3</math>), <math>M_n= 10000 \text{ g.mol}^{-1}</math>.</li> <li>• La réaction d'un couple BC56 avec 1 éq. amine conduit à l'ouverture du cycle à 6 chaînons uniquement.</li> </ul>

Tableau I-5 : Conditions opératoires et conclusions des études sur la synthèse des polyhydroxyuréthanes linéaires à poids moléculaires moyens (suite).

### I.3.4. Hydroxyuréthanes et polyhydroxyuréthanes fonctionnels

La présence des groupements hydroxyles permet aux hydroxyuréthanes et aux PHU d'être utilisés respectivement en tant que synthons ou polymères réactifs. La fonctionnalisation ou la modification chimique de ces groupements a été étudiée afin d'améliorer leurs propriétés et/ou d'augmenter les poids moléculaires.

#### I.3.4.1. Synthèse de polyuréthanes à partir de dihydroxyuréthanes

Rokicki et coll. ont synthétisé des PU par polycondensation de dihydroxyuréthanes avec des polyols [44, 58]. La première étape consiste en une diaminylyse du carbonate d'éthylène pour former un dihydroxyuréthane présentant deux fonctions alcools qui réagissent avec un polyol par polycondensation à 150°C et en présence d'un catalyseur à base d'étain ( $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$  ou  $\text{Bu}_2\text{SnO}$ ) pour former un polyuréthane linéaire de poids moléculaire moyen en nombre de  $5500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figure I-13).

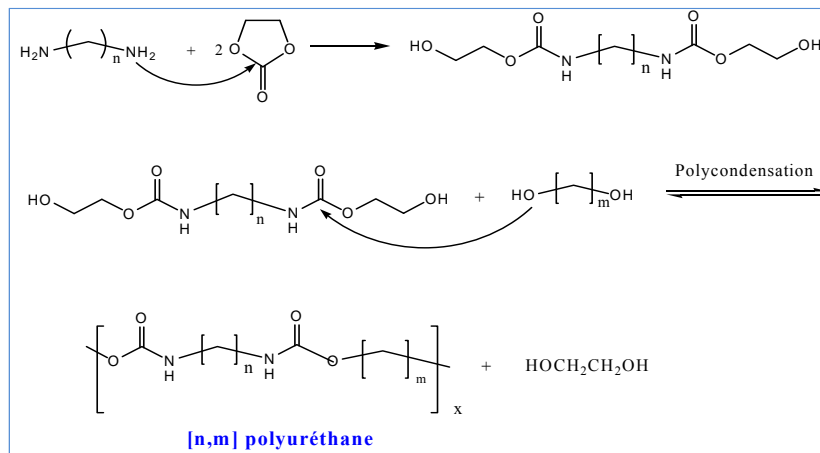
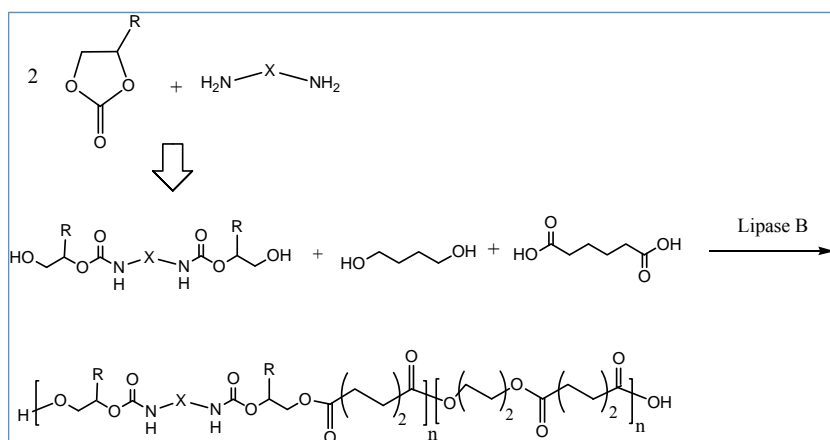


Figure I-13: Préparation de polyuréthanes linéaires sans isocyanates en deux étapes.

Similairement aux travaux de Rokicki, Matsumara et coll. [59] ont synthétisé par voie enzymatique, en présence d'une lipase B des polyester-uréthane linéaires (Figure I-14). Ces nouvelles classes de polymères trouvent leurs applications dans le domaine des biomatériaux et des bioplastiques grâce à leurs propriétés mécaniques similaires à celles des polyuréthanes

conventionnels. Ils sont facilement recyclables et dégradables par des microorganismes. Des poids moléculaires en masse entre  $6800 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $31000 \text{ g.mol}^{-1}$  sont obtenus.



**Figure I-14: Synthèse enzymatique en présence de lipase de polyesteruréthane (PEU) par polyestérification d'uréthane diols avec divers couples diacide/diester**

### I.3.4.2. Fonctionnalisation des hydroxyles des polyhydroxyuréthanes

Ochiai et coll. [60] ont modifié des PHU par acétylation, benzylation ou silylation des hydroxyles pendants. Les fonctions esters ou silyles introduites permettent de limiter l'hydrophile du polymère exposé dans la Figure I-12.

Ils ont aussi tenté de procéder à l'augmentation du poids moléculaire des PHU soit en additionnant des polyisocyanates [60] auquel cas les PHU à haut poids moléculaire souffrent des inconvénients des PU de la voie isocyanate ou en ajoutant des amorceurs pour procéder à la polymérisation radicalaire. Dans ce dernier cas, les PHU à haut poids moléculaire sont obtenus selon des méthodes de synthèse longues et coûteuses.

He et coll. [42, 49] ont étudié la fonctionnalisation des groupements hydroxyles primaires et secondaires de PHU par l'intermédiaire d'un chloroformiate de phényle (Figure I-15). Cette méthode permet de coupler des unités latérales de carbonates non cycliques porteurs de bon groupe partant phényle. De ce fait structural, il est possible de déplacer le groupe phényle et de le remplacer par des groupes amines polyfonctionnels par transamidation. On réalise ainsi l'uréthanisation des hydroxyles primaires et secondaires des PHU « parents ». La

densification en unités uréthanes des PHU augmente le poids moléculaire à  $20\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et améliore les propriétés physico-chimiques de ces polymères.

Ces mêmes auteurs ont utilisé la réactivité des hydroxyles pour :

- réaliser une polymérisation en chaîne par ouverture de cycle en faisant réagir les hydroxyuréthanes avec une  $\epsilon$ -caprolactone à  $130^\circ\text{C}$  en présence d'un catalyseur à base d'étain. La polycaprolactone obtenue présente ainsi une tête amphiphile.
- préparer un initiateur de polymérisation radicalaire par la réaction entre les hydroxyles d'un dihydroxyuréthane et le bromure de 2-bromo-2méthylpropionyle. Cet initiateur peut ensuite participer à une copolymérisation avec le méthacrylate de méthyle.

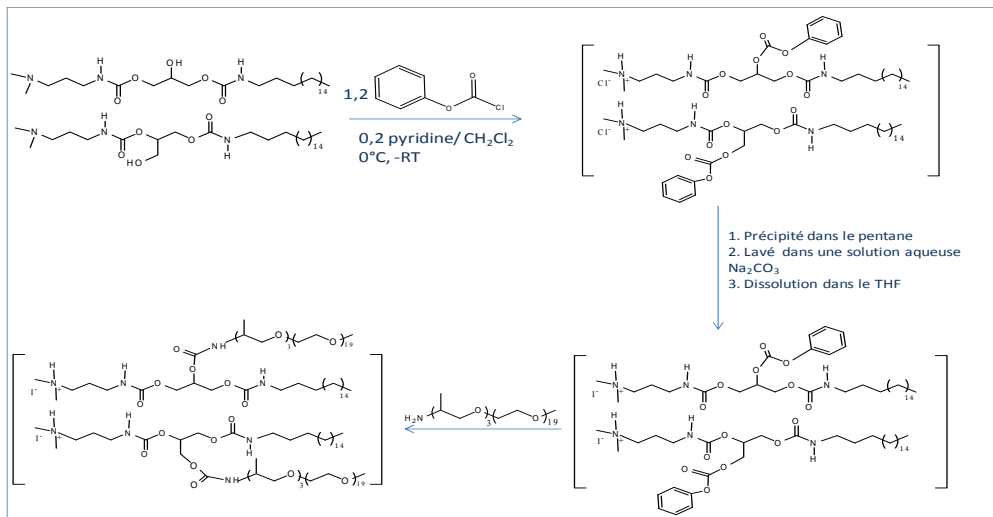


Figure I-15: Préparation de polyhydroxyuréthanes linéaires sans isocyanates avec des têtes amphiphiles  $\text{C}_3\text{A18-QI-J1000}$  par l'intermédiaire de  $\text{C}_3\text{A18-QI-Ph}$  [42].

### I.3.4.3. Quelques exemples de di-et polyhydroxyuréthanes fonctionnels

Pasquier et coll. [61] ont synthétisé des réseaux PHU hyperbranchés à partir du carbonate de glycérol par addition de différents carbonates cycliques, obtenus par addition d'un phényle chloroformiate sur le carbonate de glycérol, sur un polyéthylène imine (PEI) ayant des groupements amines primaires. Ces réseaux hyperbranchés présentent des propriétés intéressantes en tant qu'agents antimicrobiens.

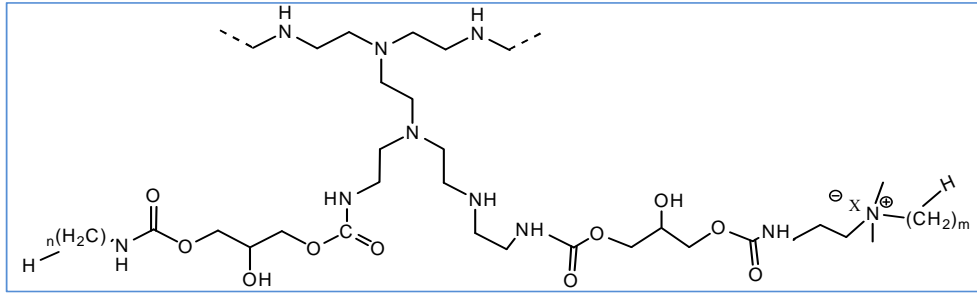


Figure I-16: Polycations hydrophobes synthétisés à partir de carbonate d'éthylène fonctionnalisé et de PEI [61].

En 2011, Guillaume et coll. [16] ont synthétisé un poly(carbonate-uréthane) ou un poly(ester-uréthane) à partir du carbonate de glycérol (Figure I-17). Ce dernier subit une réaction de transestérification avec un diacide polytriméthylène carbonate (HOOC-PTMC-COOH) pour former un biscyclocarbonate (DMCCH<sub>2</sub>-PTMC-CH<sub>2</sub>DMC). La réaction de polyaddition des biscyclocarbonates (DMCCH<sub>2</sub>-PTMC-CH<sub>2</sub>DMC) avec l'hexaméthylènediamine à 70°C pendant 5 jours conduit à la formation de poly(ester-uréthane) ou poly(carbonate-uréthane) de poids moléculaire 68 100 g/mol. Ces polymères présentent un avantage d'améliorer les propriétés des polyhydroxyuréthanes linéaires, mais aussi d'avoir un poids moléculaire plus élevé.

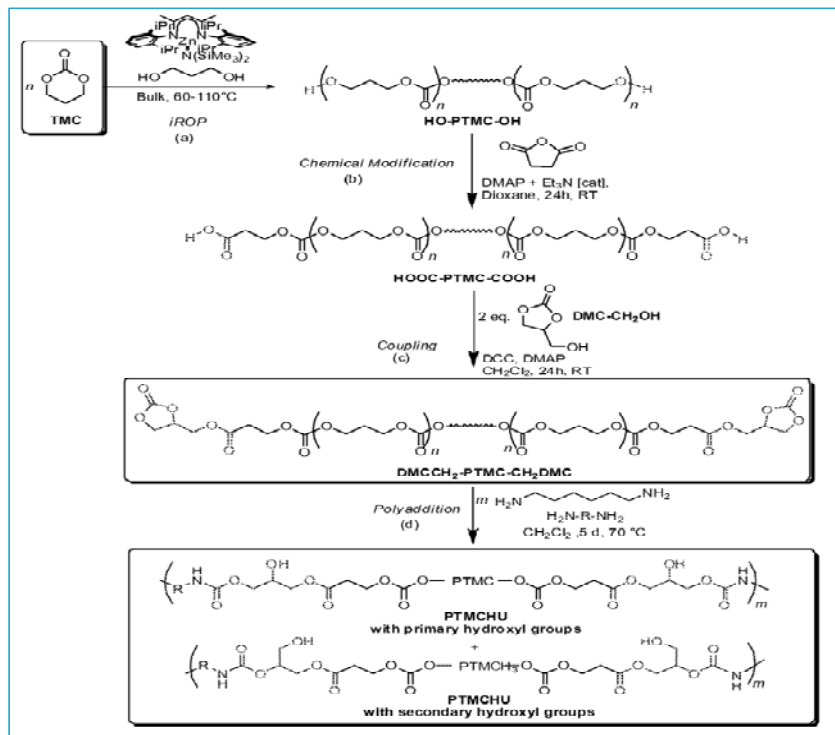


Figure I-17: Fonctionnalisation d'un diacide par le carbonate de glycérol pour la formation de poly (ester-uréthane) ou poly (ester-carbonate) [16]

Un dernier exemple de fonctionnalisation des PHU repose sur la modification par du silane. Il est possible d'utiliser de l'aminosilane et des cyclocarbonates pour la préparation de composés thermostables. Des oligomères de multiaminosilanes peuvent être préparés par hydrolyse de l'aminopropyltriéthoxysilane (Figure I-18). Les groupements amines de l'oligomère peuvent réagir avec des cyclocarbonates pour former des PHU silylés. Coury et coll. [62] ont fourni une méthode pour la production de PHU incorporant un polydiméthylsiloxane dans la chaîne. La méthode consiste à faire réagir le polydiméthylsiloxane à fonctions amines terminales avec des carbonates cycliques pour produire des uréthanes diols. Ces uréthanes diols réagissent à leur tour avec un ou plusieurs diisocyanates ou polyisocyanates pour former des polyuréthanes.

Des uréthanes diols contenant des atomes de silicium ont été de même synthétisés par Webster et coll. [63] par réaction d'un oligomère siloxane contenant des fonctions amines avec du poly ( $\epsilon$ -caprolactone).

Les oligomères cyclocarbonates modifiés par l'acrylate ou le siloxane rentrent dans le développement de revêtements stables aux UV [64].

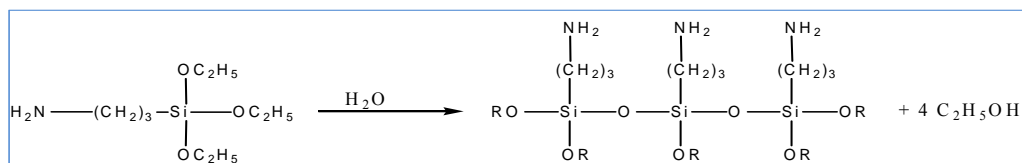


Figure I-18: Synthèse d'oligomères de siloxane à fonctions amines [63]

### I.3.5. Quelques propriétés et applications des PHU

En général, les PHU sans isocyanates démontrent des caractéristiques de porosité, d'absorption d'eau et de résistances chimique et thermique améliorées par rapport aux polyuréthanes conventionnels [9, 65-68].

De nombreux travaux décrivent les N-alkylhydroxyuréthanes ou les PHU linéaires comme des modificateurs ou des durcisseurs pour d'autres oligomères. Par exemple, les carbamates peuvent être durcis par des résines qui vont facilement réagir avec des groupements amines ou hydroxyles.



Il a été reporté que les PHU à base de résines époxy, les agents durcisseurs à fonctionnalité amine, les accélérateurs de durcissements, sont utilisés pour le revêtement, en tant qu'adhésifs, comme enduits d'étanchéité, et comme matrices pour les composites renforcés de fibres ayant des propriétés mécaniques et thermiques recherchées [68].

Werner J. Blank décrit les N-alkylhydroxyuréthanes préparés en faisant réagir les carbonates cycliques, par exemple le carbonate d'éthylène, de propylène ou de butylène avec des diamines aliphatiques [69] comme des modificateurs et des réticulants pour des revêtements barrière à l'eau, pour l'amélioration du durcissement de films, de la résistance à l'eau et de la durabilité aux contraintes extérieures.

### ➤ **Revêtements**

Les revêtements à base de PHU peuvent satisfaire une large plage d'applications pour l'industrie, la décoration et d'autres types de revêtements monolithiques. Ils peuvent être aussi utilisés en microélectronique et photonique [66].

Les nouvelles générations de PHU ont des performances supérieures et ajustées. Comme par exemple, les revêtements PHU préparés à partir du copolymère à base de carbonate de propylène (3-(2-vinyloxyethoxy)-1,2-propylène carbonate) et du N-phenylmaléimide qui ont des niveaux de volatilité très bas [70]. De plus, les oligomères d'uréthanes hydrophiles produits par traitement du condensat d'oligomère époxy et l'hexaméthylène diamine avec les cyclocarbonates monofonctionnels, peuvent être utilisés pour préparer des revêtements imperméables ayant de meilleures propriétés barrières à l'eau [71].

Les revêtements avec de telles structures démontrent une bonne combinaison de durabilité et de dureté [72]. De plus, la résistance chimique et la perméabilité des PHU sans isocyanate sont de 1,5 à 2,5 fois meilleures que celles des revêtements PHU conventionnels [73].

Un des inconvénients des revêtements PHU est leur instabilité à la lumière qui les rend jaunâtres et inadéquats pour les applications en transparence [74]. Ce problème peut être résolu par introduction d'un groupement acrylate stable aux UV.

### ➤ **Colles et les enduits d'étanchéité**

Les PHU peuvent aussi trouver des applications dans la préparation de produits d'étanchéité. Par exemple, des liants à deux composants contenant des PHU hybrides ayant une certaine durabilité et résistance chimique ont été utilisés dans le revêtement monolithique de sols. Ceci en raison de la combinaison des propriétés des PHU et des époxy [75]. Des durcisseurs

dendro-aminosilane peuvent être de même utilisés dans la préparation de produits d'étanchéité PHU. Ces durcisseurs améliorent les propriétés thermiques des PHU [66]. Une forte adhérence à l'acier et au verre (allant jusqu'à 47 MPa) et une résistance importante peuvent être aussi obtenues sur la base d'organosilane pentacyclocarbonate [66].

Comme les revêtements PHU modifiés par des acrylates, des compositions acryliques peuvent être de même utilisées dans les colles PHU pour les applications d'enduits intérieurs ou extérieurs. La composition de l'enduit peut être traitée par des radiations UV [66].

D'un point de vue industriel, la société Rhodia [76] a breveté très récemment la synthèse de polyhydroxyuréthanes à partir du glycérol (Figure I-19). Ils ont obtenus des PHU par réaction du glycérol, du diméthyle carbonate, et de l'isophorone diamine en présence d'un catalyseur tel que le phosphazène. Le mélange réactionnel est laissé une nuit à 100°C. Le poids moléculaire obtenu n'est pas spécifié et ces PHU servent pour des applications en tant que revêtement. Dans ce brevet, les PHU sans isocyanates sont obtenus en tant que formulations organiques, aqueuses ou hydroorganiques.

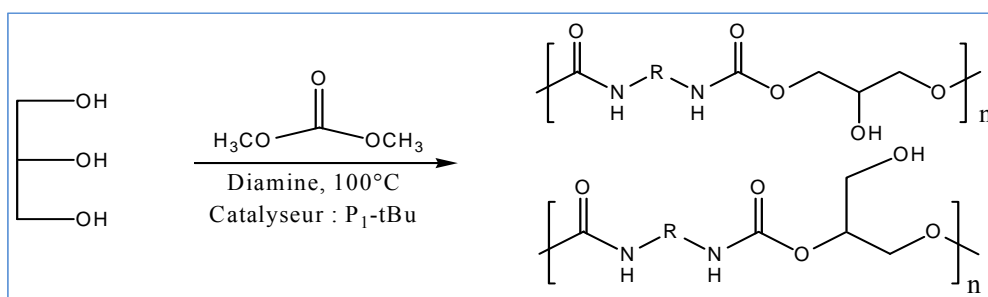


Figure I-19: Synthèse de PHU à partir du glycérol [76].

#### I.4. Les polyhydroxyuréthanes biosourcés

Les demandes potentielles mondiales pour le remplacement des matériaux à base de pétrole par des matériaux « renouvelables » d'origine végétale sont considérables d'un point de vue sociétal et environnemental. Les huiles et matières grasses sont les matières premières renouvelables les plus importantes pour cette industrie chimique. Elles sont considérées comme les matières les moins coûteuses et les sources biologiques les plus abondantes. L'utilisation des huiles végétales et de ses dérivés comme plates-formes chimiques pour la synthèse de

polymères présente de multiples avantages, incluant une biodégradabilité inhérente et une faible toxicité. L'émergence des matériaux polymères issus de ressources renouvelables conduit tout naturellement la synthèse de PHU à partir de ressources renouvelables sous le feu de l'actualité.

#### **I.4.1. Synthèse de PHU à partir de dérivés de triglycérides**

Durant les dernières années, des méthodes de synthèses modernes ont été appliquées à de nombreuses reprises sur les corps gras dans le but d'une fonctionnalisation sélective de la chaîne alkyle. Ces dernières donnent naissance à de nombreux nouveaux composés aux propriétés innovantes [77, 78]. Un des dérivés majeurs des corps gras insaturés est représenté par les huiles de triglycérides époxydées (nommés en anglais ETO=Epoxydized triglyceride oils). Citons en particulier, les huiles de soja époxydées (ESBO= Epoxydized soybean oil).

Jusqu'à présent, les ESBO ont été utilisées comme des plastifiants pour le polychlorure de vinyle (PVC), le caoutchouc chloré, et les émulsions de polyvinyle pour améliorer leur stabilité et leur flexibilité [79].

Parmi les différents dérivés existants, les produits de la réaction d'ETO avec le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) méritent notre attention puisqu'ils permettent la synthèse de PHU sans isocyanate (Figure I-20). La synthèse du CSBO (Cyclocarbonate Soy Bean Oil) est réalisée en présence de catalyseurs tel que le bromure de tétrabutylammonium seul ou mélangé à SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O [80] pendant plusieurs dizaines d'heures pour atteindre des taux de conversion supérieurs à 90%. Concernant les catalyseurs, le couplage catalytique iodure de potassium/éther couronne à 130°C sous une pression de 6MPa conduit à un taux de conversion de 100% [81]. Récemment, Doll et coll. [82] ont réduit le temps de réaction de 1/3 en réalisant la synthèse en conditions CO<sub>2</sub> supercritique. Le CSBO a été utilisé pour la modification des résines époxy à base de bisphénol A. Le produit époxy-carbonate cyclique a été traité par des durcisseurs de polyamines par une procédure en une ou deux étapes. Toutes les compositions traitées ont été caractérisées mécaniquement et thermiquement et comparées à celles des réseaux époxy parents.

De plus, les CSBO peuvent réagir avec des diamines et des triamines (1,2-éthylènediamine, 1,4-butylènediamine ou du 1,6-hexaméthylènediamine) pour produire des

réseaux PHU sans isocyanates [13]. Les matériaux résultants ont une résistance à l'étirement de 2,6 à 6,9 MPa, un allongement à la rupture de 163 à 232% et une dureté Shore A de 84 à 93[80].

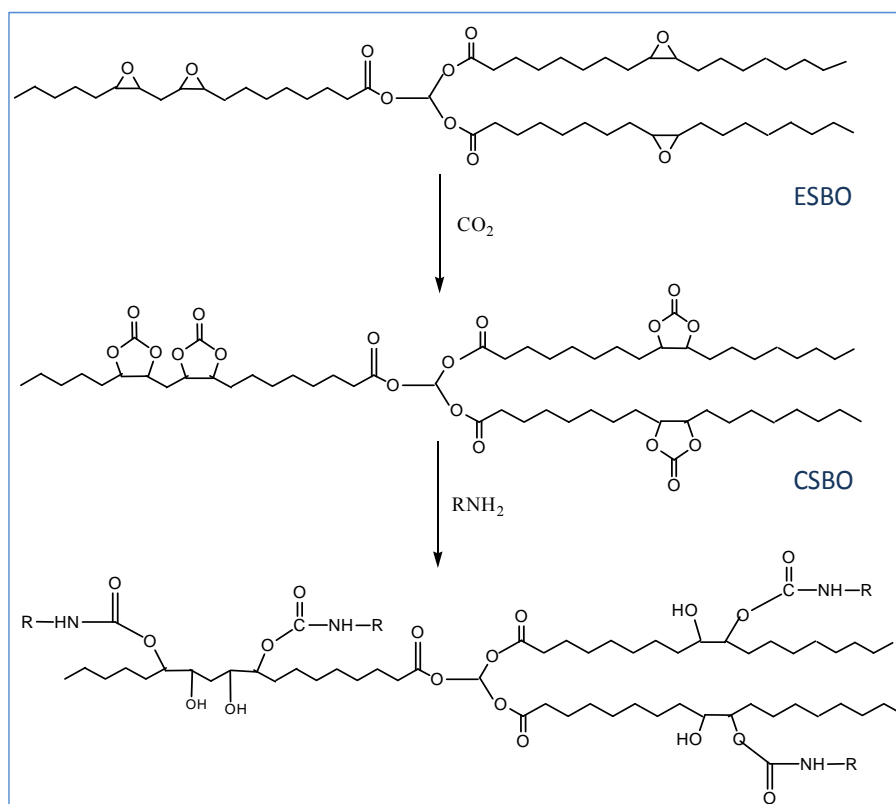


Figure I-20: Cycloaddition du dioxyde de carbone sur l'ESBO et aminolyse du CSBO par une amine primaire.

## I.4.2. Présentation d'une nouvelle filière de consommation de la glycérine Biodiesel® en composés oléophiles conduisant aux polyhydroxyuréthanes

### I.4.2.1. Le marché du glycérol et ses débouchés

Le glycérol est le co-produit fatal des activités de l'industrie oléochimique qui transforme les huiles et graisses naturelles en acides gras, savons, esters et alcools gras pour la détergence et esters méthyliques ou éthyliques pour les biocarburants. L'évolution soutenue de cette dernière filière dans la production de Biodiesel® en Europe et notamment en France depuis les années 1994, aux Etats-Unis, en Asie du Sud-est et dans le monde depuis les années 2000 a

perturbé le marché des biocarburants par la production croissante du glycérol. Le cabinet HBI a dressé en 2007 à Kuala-Lumpur en Malaisie un état des lieux édifiant qui montre l'impact de l'activité Biodiesel sur la production de Biodiesel de 1992 à 2010 (prévisions) (Tableau I-6).

**Tableau I-6 : Production mondiale de la glycérine des activités oléochimiques de 1992 - 2010 (en milliers de tonnes)**

(10 <sup>3</sup> tonnes)	1992	1999	2005	2006	2008	2010
Savons	208	198	160	150	130	90
Acides gras	268	322	410	450	490	535
Biodiésel	6	57	368	550	1060	1600
Alcools gras	78	108	130	160	200	240
Synthétique	78	75	20	-	-	-
Autres		44	35	30	40	40
TOTAL	638	804	1123	1340	1920	2505
% d'augmentation annuel		4,4 %		19,3%	20%	14%

Sources: 1st World Glycerine Conference 1993

Présenté par HBI du WCO à Kuala Lumpur Septembre 2000

En tenant compte des prévisions de production en 2010, la production totale de la glycérine a été estimée à 2 505 000 tonnes réparties comme suit : 90 000 tonnes (208 000 tonnes en 1992), 535 000 tonnes (268 000 tonnes en 1992), 1 600 000 tonnes (6 000 tonnes en 1992), 240 000 tonnes (78 000 tonnes en 1992), 40 000 tonnes venant respectivement des activités oléochimiques de fabrication de savons, acides gras, biodiesel, alcools gras, glycérine synthétique et autres. Ainsi, la balance sur l'offre et la demande en glycérine est perturbée. Des utilisations traditionnelles de la glycérine ne suffisent plus à consommer la masse de glycérine déversée sur le marché. Les premières solutions ont été basées sur la substitution de polyols conventionnels par la glycérine. Par exemple, Colgate a substitué autour de 10 000 tonnes de sorbitol contre un marché de 1,2 millions de tonnes par la glycérine en Europe dans les pâtes dentifrices. Le propylène glycol a été partiellement substitué par la glycérine dans l'alimentation animale. Les autres applications de substitution de polyols traditionnels (pentaérythrytol, éthylène glycol,...) ont connu des tests concluants en utilisant la glycérine : produits anti-gel pour les routes et aéroports, les peintures, alimentation animale, fuel domestique, ...

La disponibilité de la glycérine ouvre des nouvelles opportunités à la chimie industrielle. Le Tableau I-7 regroupe les nouvelles applications de la glycérine dans l'industrie chimique. A partir de la glycérine purifiée, HBI présente une évolution croissante des dérivés du glycérol. L'épichlorhydrine 500 000 tonnes en 2010 (5 000 tonnes en 2006 et 300 000 tonnes en 2009) et

le propylène glycol 200 000 tonnes en 2010 (50 000 tonnes en 2009) sont les deux intermédiaires chimiques les plus avancés techniquement. Dans le lot des intermédiaires en émergence estimés à 100 000 tonnes en 2010 (acroléine, glycérine, terbutyléther, dibutoxyl glycérine, carbonate de glycérol), on trouve le carbonate de glycérol. Selon les incitations en 2004 du Département d’Energie aux USA, le glycérol et le carbonate de glycérol font partie du top 30 des synthons retenus pour intensifier leur transformation chimique pour des produits à haute valeur ajoutée [83].

**Tableau I-7: Nouvelles applications de la glycérine raffinées en volumes estimés 2006-2010 (en milliers de tonnes)**

	2006	2007	2008	2009	2010
Epichlorohydrine	5	95	250	300	500
Propylène glycol	-	-	-	50	200
Carbonate de glycérol					
di-butoxyl glycérine					
GTBE (Glycérine TerButyl Ether)	-	5	70	80	100
Acroléine					
Autres					
TOTAL	5	100	320	430	800

Source: HBI

d’après la référence [84]

#### **I.4.2.2. La synthèse du carbonate de glycérol**

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

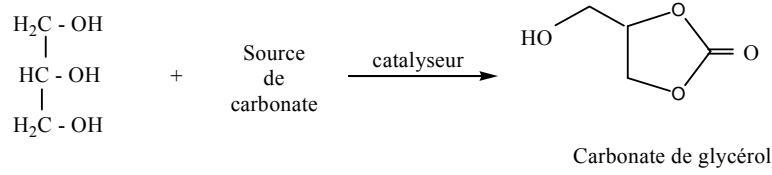
Le carbonate de glycérol ou 1,4-dioxolan-2-one est un composé chimique bien identifié par un n° CAS [931-40-8] et par un numéro EINECS 213-235-0. A l’heure actuelle, où la réglementation REACH impose l’enregistrement de tout composé chimique, ces références encouragent à son développement industriel et commercial.

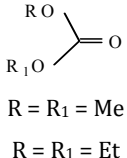
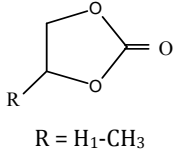
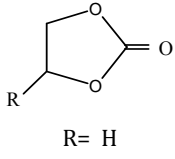
Notre expertise se résume à l’étude et à la mise au point de deux technologies de synthèse du carbonate de glycérol. La première technologie étudie la transcarbonatation

catalytique du glycérol en carbonate de glycérol en présence de catalyseur basique. Les paramètres clés sont le ratio glycérol/source de carbonate et la nature et la force des sites anioniques catalytiques. La résine échangeuse d'anions fonctionnalisée par nos soins sous forme bicarbonate est de loin le meilleur catalyseur. Elle permet une réaction de transcarbonatation performante assortie de rendement élevé, de gain d'énergie chimique en un temps court et une productivité élevée. Les monoalcools et diols co-produits sont recyclables quand les carbonates de dialkyles ou les carbonates d'alkylène sont pris comme source de carbonate. La deuxième technologie étudie l'hétérocyclisation du glycérol en carbonate de glycérol en utilisant l'urée. Le processus catalytique en présence de sulfates métalliques ou le métal zincique supporté sur résines échangeuses de cations implique deux étapes consécutives in situ. La carbamoylation génère l'uréthane de glycérol et la carbonylation forme le cycle carbonate à 5- chaînons. Cette dernière étape est limitante si bien que l'hétérocyclisation du glycérol en carbonate de glycérol est assimilée à une réaction de carbonylation catalysée par les sites acides de Lewis forts en milieu hydroxythermal constitué par le glycérol/carbonate de glycérol [85].

Ce procédé a été extrapolé à l'échelle du laboratoire dans un réacteur discontinu de 25 L et à l'échelle industrielle chez NOVANCE à l'échelle de 1 m<sup>3</sup>.

A notre connaissance, NOVANCE par ce procédé a fourni des échantillons de carbonate de glycérol pour les besoins d'applications auprès des industriels utilisateurs et pour les besoins de R&D auprès des laboratoires de recherche en France dans le monde académique et industriel.

**Tableau I-8: Etude de la cyclocarbonatation du glycérol C3 en carbonate de glycérol C3**


Année	Source de carbonate	Catalyseur	Durée	Energie d'activation	Réacteur/procédé	Echelle R/D Production	Références
1993 - 1994	 $\text{R} = \text{R}_1 = \text{Me}$ $\text{R} = \text{R}_1 = \text{Et}$	$\text{NaOH}/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$	4h	-	- batch agité	- 250 ml - 1l - 1,1 kg/h	[86]
1995 - 1996	 $\text{R} = \text{H}_1\text{-CH}_3$	Résine amberlyst A26 OH <sup>-</sup>	2 h	8,76 kcal/g.mol	- réacteur parfaitement agité - procédé discontinu - rdt = 77	Rdt = 77 - 90 % 25 L 1,1 kg/h	[86]
1996 - 1998	 $\text{R} = \text{H}$	Résine amberlyst A26 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4 min	5,3 kcal/g.mol	- réacteur à lit fixe - procédé continu	Rdt = 77 - 90 % 1,1 kg/h	[86]
1998 - 2000	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C = O Urée	ZnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O  P - Zn - P	20 min 1h30	- -	- réacteur à film mince - réacteur agité - procédé discontinu	25 L LCA	[87-90]
2000 →	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C = O Urée	ZnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O MgSO <sub>4</sub>	1h30	-	- réacteur agité - procédé discontinu	1 m <sup>3</sup> Novance	[88]



### 1.4.2.3. Du carbonate de glycérol aux polyhydroxyuréthanes

Grâce à la disponibilité du carbonate de glycérol, nous avons entrepris sa transformation en ester de carbonate de glycérol [91]. Trois voies de synthèse ont été explorées avec succès. L'acylation du carbonate de glycérol par les chlorures d'acides est la voie de synthèse rapide et facile afin d'obtenir des échantillons d'esters de carbonate de glycérol. L'estérification du carbonate de glycérol avec les acides gras (ou diacides) ou la transestérification du carbonate de glycérol avec les esters méthyliques (ou diesters) représentent des voies dites de valorisation simultanée du glycérol et des acides gras ou du glycérol et des esters gras. Ces approches augurent la consommation de la glycérine de la filière Biodiesel® de Diester Industrie. Les esters gras ou les esters de carbonate de glycérol ont des potentialités d'applications dans plusieurs domaines. Ils peuvent être utilisés comme solvants organiques d'électrolyte, additifs pour peintures, comme réactifs de polyuréthane ou polymères expansés et solvants organiques non toxiques.

Notre contribution à l'étude des esters de carbonate de glycérol s'est aussi portée sur leur transformation en hydroxyesteruréthanes par addition de monoamines avec l'objectif de substituer les polyurées dans le domaine des additifs pour les graisses lubrifiantes. A partir des conclusions obtenues grâce à des molécules modèles, Candy et coll. [92] ont synthétisé des polyhydroxyuréthanes à partir de diesters de carbonate de glycérol par réaction en milieu solvant avec la 1,12-diaminododécane à 100°C en conditions stœchiométriques pour une durée de 9h. Le ratio OH I aire/ OH II aire a été évalué à 20/80. Les molécules modèles et les polyhydroxyuréthanes de ce travail ont été testés dans le domaine des lubrifiants. Ces molécules ont présenté des limitations de performances (point de goutte compris entre 40 et 90°C par rapport à une graisse polyurée de point de goutte de 236°C). Ces lubrifiants synthétiques n'étaient pas satisfaisants comme alternative aux polyurées. De plus, les masses molaires des polymères demeuraient faibles, de l'ordre de 10000 g/mol.

L'ensemble des étapes réactionnelles étudiées par nos soins afin d'aboutir aux PHU est présenté dans la Figure I-21.

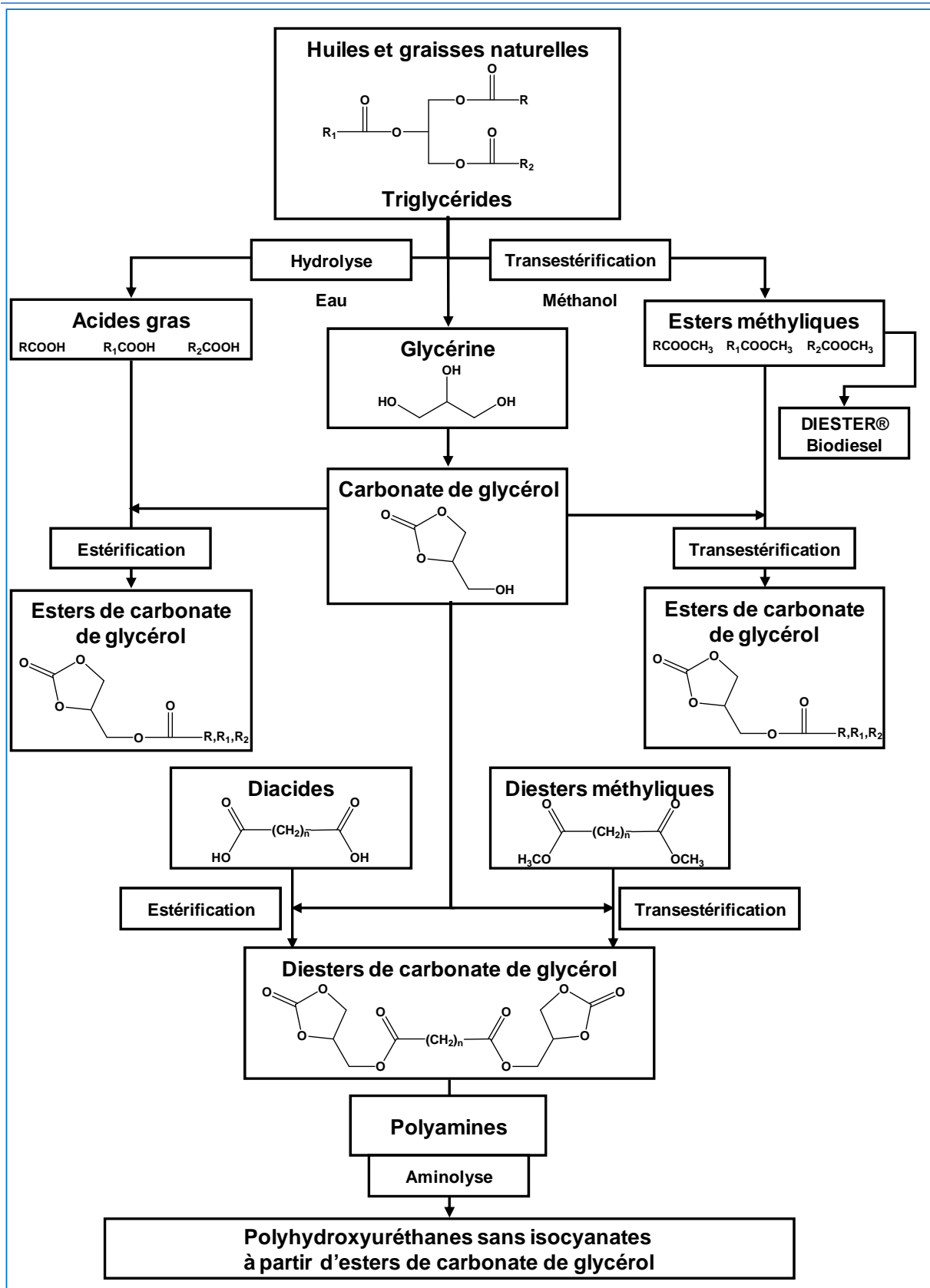


Figure I-21: Première voie de transformation du glycérol en PHU via les Biscarbonates cycliques glycéroliques à 5-chaînon substitués par un N-alkyldiester [92].

Au cours de ce travail de doctorat, notre stratégie de synthèse des PHU à haut poids moléculaire en utilisant comme réactif initial le carbonate de glycérol a reposé sur la transformation chimique de ce premier synthon bifonctionnel de l'industrie oléochimique en de nouveaux synthons cyclocarbonates glycéroliques de bifonctionnalités différentes de celles initialement présentes. Ces transformations chimiques séquencées ont conduit à des buildings blocks cyclocarbonatés dont les nouvelles doubles fonctionnalités étaient adaptées à la synthèse des PHU par addition de polyamines. En plus du déplacement de la chimie des isocyanates vers la chimie des cyclocarbonates, ces nouveaux synthons bifonctionnels cyclocarbonatés vont permettre la substitution des dérivés cyclocarbonates fossiles par des dérivés cyclocarbonates biosourcés. Cette stratégie conforte l'idée que les PHU représentent bien l'avenir des PU. Trois familles de synthons bifonctionnels pouvaient être envisagées lors de ces travaux et les deux dernières ont été développées (Figure I-22).

- Des diesters de carbonate de glycérol porteurs de 2 fonctions cyclocarbonates à 5-chaînes.
- Des diuréthanes de carbonates cycliques glycéroliques porteurs de 2 groupements cyclocarbonates à 5- et/ou 6-chaînes.
- L'acrylate de carbonate de glycérol qui est caractérisé par une bifonctionnalité cyclocarbonate à 5-chaînes et acrylate.

Les synthons ont donc comme caractéristique commune une appartenance à la famille des cyclocarbonates à 5-chaînes, assurant leur filiation et une empreinte moléculaire conservée : celle du carbonate de glycérol.

La première famille a d'ores et déjà été présentée précédemment (Figure I-21). Les limitations au niveau des poids moléculaires accessibles ayant été démontrées, les deux nouvelles familles de synthons bifonctionnels ont été choisies car :

- La présence de fonctions cyclocarbonates à 6-chaînes devrait conduire à des PHU de plus haut poids moléculaire grâce à la réactivité supérieure des cycles à 6-chaînes lors de l'aminolyse (Chapitres II et III).
- Le caractère électrophile du cyclocarbonate couplé à la délocalisation électronique sur les 4 atomes de carbone de la fonction acrylate devrait conduire à des PHU innovants, eux aussi à haut poids moléculaire (Chapitre IV).

Les travaux entrepris lors de ce doctorat ont été construits afin de répondre aux règles de REACH et aux attentes de la chimie verte qui préconisent l'utilisation de synthons issus du carbone renouvelable en respectant les notions de recyclabilité et de procédés propres et l'ensemble des principes de la chimie verte.

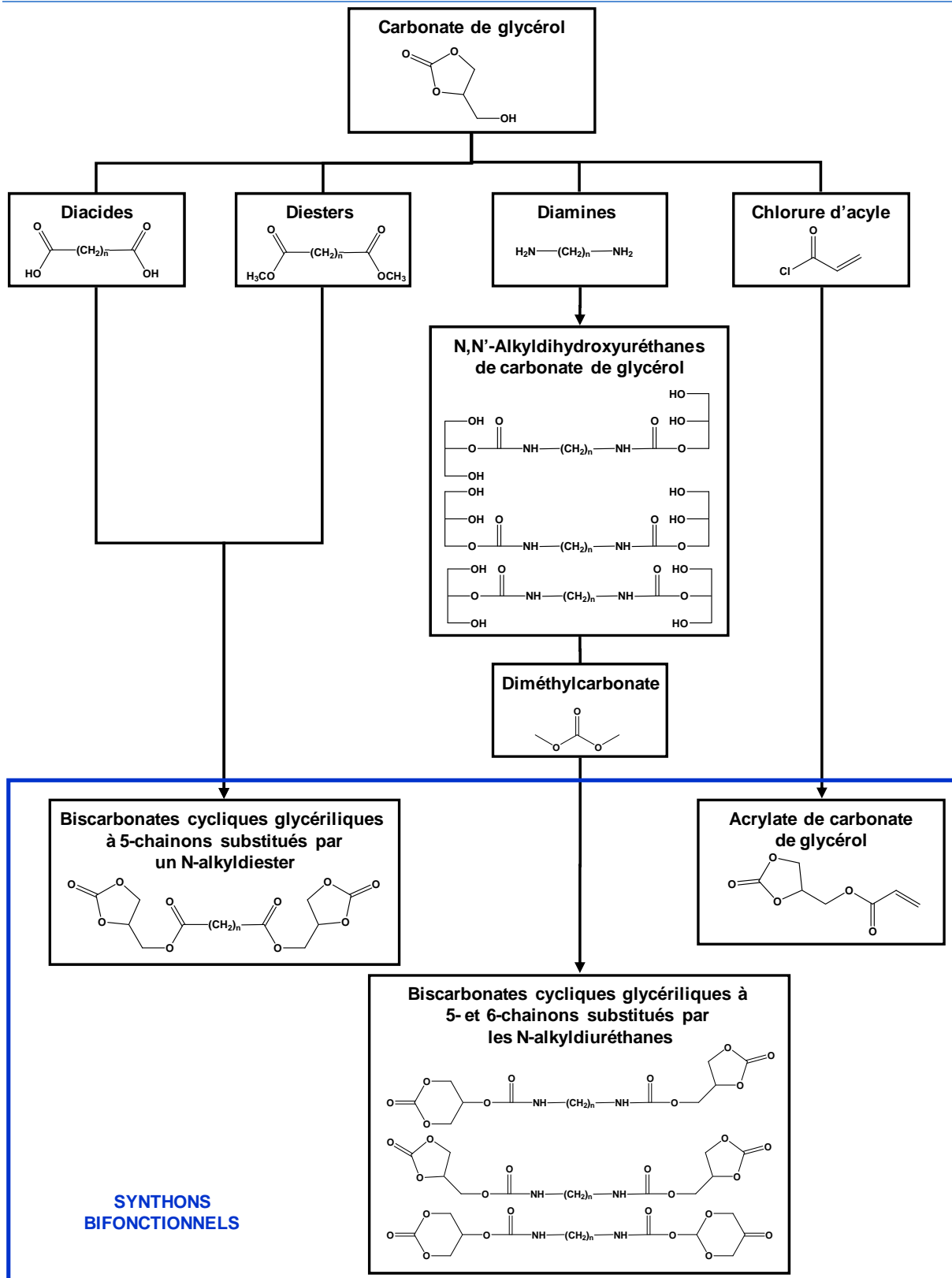


Figure I-22: Synthons bifonctionnels développés à partir du carbonate de glycérol pour une application dans la synthèse de PHU à haut poids moléculaire

## I.5. Références

1. Szycher, M., *Waterborn Polyurethane In: Szycher's Handbook of Polyurethane* Boca Raton: CRC Press **1999**.
2. Berthier, J.-C., *Les polyuréthanes PUR*, Techniques de l'ingénieur, am3425: 2-20.
3. Gallet, C. and P. Le Thuaut, *Polyuréthanes biosourcés in Rapport d'étonnement*, ARDI, Editor. 2011: Rhône-alpes, France. p. 1-8.
4. Caudron, J.-C., *Etude du marché du polyuréthane et Etat de l'art des ses techniques de recyclage, Rapport ADEME*, **2003**.
5. Bamford, C.H. and C.F. Tipper, *Non-radical polymerization. Chemical kinetics*, **1976**, 15: 540-560.
6. Huybrechts, J., P. Bruylants, A. Vaes, and A. De Marre, *Surfactant-free emulsions for waterborne, two-component polyurethane coatings*, *Progress in Organic Coatings* **2000**, 38(2): 67-77.
7. *Fiches INRS* (<http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/recherche-fichetox-criteres.html>).
8. *Fiches MSDS Sigma-Aldrich* (<http://www.sigmaaldrich.com/france.html>).
9. Grozdos, S., *Method of preparing B-hydroxycarbon substituted boron compounds, US patent 2 884 441*, **1957**.
10. Lligadas, G., J.C. Ronda, M. Galia, and V. Cadiz, *Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art*, *Biomacromolecules* **2010**, 11(11): 2825-2835.
11. Nayak, P.L., *Natural Oil-Based Polymers: Opportunities and Challenges*, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2000**, 40(1): 1-21.
12. Palaskar, D.V., A. Boyer, E. Cloutet, C. Alfos, and H. Cramail, *Synthesis of Biobased Polyurethane from Oleic and Ricinoleic Acids as the Renewable Resources via the AB-Type Self-Condensation Approach*, *Biomacromolecules* **2010**, 11(5): 1202-1211.
13. Javni, I., D.P. Hong, and Z.S. Petrović, *Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route*, *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108(6): 3867-3875.
14. Tamami, B., S. Sohn, and G.L. Wilkes, *Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks*, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92(2): 883-891.
15. Dégoué, E., *Contrôle de la toxicité dans la synthèse des polyuréthanes, optimisation des réactions et nouvelles stratégies de masquage par des composés à réactivité orthogonale, Thèse de doctorat, ENSCCF*, **2010**.
16. Guillaume, S., M. Helou, J.-F. Carpentier, and M. Slawinski, *Isocyanate-Free method for preparing Poly(carbonate-urethane) or poly(ester-urethane)*, WO 2012/007254 A1, **2011**.

17. Vriet, C., *Généralisation de la carbonatation aux substrats polyhydroxylés. Synthèse de carbonates cycliques linéaires, et mixtes, à partir d'érythritol, de xylitol, et de sorbitol*, INPT, Toulouse, **2005**.
18. Shaikh, A.-A.G. and S. Sivaram, *Organic Carbonates*, Chemical Reviews **1996**, 96(3): 951-976.
19. Rokicki, G., *Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers*, Progress in Polymer Science **2000**, 25(2): 259-342.
20. Clements, J.H., *Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates*, Industrial & Engineering Chemistry Research **2003**, 42(4): 663-674.
21. Nemirowsky, J., *Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylenglycol; vorläufige Mittheilung*, Journal für Praktische Chemie **1883**, 28(1): 439-440.
22. Burk, R.M. and M.B. Roof, *A safe and efficient method for conversion of 1,2- and 1,3-diols to cyclic carbonates utilizing triphosgene*, Tetrahedron Letters **1993**, 34(3): 395-398.
23. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amines: basic evaluation for synthesis of poly(hydroxyurethane)*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39: 162-168.
24. Calo, V., A. Nacci, A. Monopoli, and A. Fanizzi, *Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts*, Organic Letters **2002**, 4(15): 2561-2563.
25. Vierling, K., *Verfahren zur Herstellung von Glykolcarbonat*, DE 740366 **1943**.
26. Baba, A., H. Kashiwagi, and H. Matsuda, *Cycloaddition of oxetane and carbon dioxide catalyzed by tetraphenylstibonium iodide*, Tetrahedron Letters **1985**, 26(10): 1323-1324.
27. Darensbourg, D.J., P. Ganguly, and W. Choi, *Metal Salen Derivatives as Catalysts for the Alternating Copolymerization of Oxetanes and Carbon Dioxide To Afford Polycarbonates*, Inorganic Chemistry **2006**, 45(10): 3831-3833.
28. Bruneau, C., C. Darcel, and P.H. Dixneuf, *Selective Palladium-Catalyzed Transformations of Cyclic Alk-2-ynyl Carbonates*, ChemInform **1998**, 29(5): 197-218.
29. Parrish, J.P., R.N. Salvatore, and K.W. Jung, *Perspectives on Alkyl Carbonates in Organic Synthesis*, Tetrahedron **2000**, 56(42): 8207-8237.
30. Carothers, W.H. and J.W. Hill, *Studies of Polymerization and Ring Formation. XXII. Stereochemistry and Mechanism in the Formation and Stability of Large Rings*, Journal of the American Chemical Society **2002**, 55(12): 5043-5052.
31. Sarel, S. and L.A. Pohoryles, *The stereochemistry and Mechanism of reversible Polymerization of 2,2-Disubstituted 1,3-propanediol Carbonates* J. Am. Chem. Soc. **1958**, 80: 4596-4599.

32. Kim, M.-R., H.-S. Kim, C.-S. Ha, D.-W. Park, and J.-K. Lee, *Syntheses and thermal properties of poly(hydroxy)urethanes by polyaddition reaction of bis(cyclic carbonate) and diamines*, Journal of Applied Polymer Science **2001**, 81(11): 2735-2743.
33. Weissermel, K., *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, 3rd edn, 1997.
34. Sprott, K.T. and E.J. Corey, *A New Cationic, Chiral Catalyst for Highly Enantioselective Diels-Alder Reactions*, Organic Letters **2003**, 5(14): 2465-2467.
35. Rannard, S.P. and N.J. Davis, *Controlled Synthesis of Asymmetric Dialkyl and Cyclic Carbonates Using the Highly Selective Reactions of Imidazole Carboxylic Esters*, Organic Letters **1999**, 1(6): 933-936.
36. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39: 3678-3685.
37. Hidetoshi Tomita, F.S.T.E., *Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39(23): 4091-4100.
38. Couvret, D., J.C. Brosse, S. Chevalier, and J.P. Senet, *Acrylic monomers containing a cyclic carbonate function. 2. Chemical modification of copolymers with pendant cyclic carbonate groups*, Makromolekulare Chemie **1990**, 191(6): 1311-19.
39. Webster, D.C. and A.L. Crain, *Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings*, Progress in Organic Coatings **2000**, 40(1-4): 275-282.
40. Tabushi, I. and Y. Ogata, **1963**, 84: 1962-1967.
41. Garipov, R.M., Sysoev, V.A., Mikheev, V.V., Zagidullin, A.I., Deberdeev, R.Y., *Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy-Amine Compositions*, Dokl. Phys. Chem. **2003**, 5(393): 289.
42. He, Y., H. Keul, and M. Muller, *Synthesis, characterization, and application of a bifunctional coupler containing a five- and a six-membered ring carbonate*, Reactive and Functional Polymers **2011**, 71(2): 175-186.
43. Diakoumakos, C.D. and D.L. Kotzev, *Non-Isocyanate-Based Polyurethanes Derived upon the Reaction of Amines with Cyclocarbonate Resins*, Macromolecular Symposia **2004**, 216(1): 37-46.
44. Rokicki, G. and R. Łaziński, *Polyamines containing  $\beta$ -hydroxyurethane linkages as curing agents for epoxy resin*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie **1989**, 170(1): 211-225.
45. Bürgel, T. and M. Fedtke, *Reactions of cyclic carbonates with amines: Model studies for curing process*, Polymer Bulletin **1991**, 27(2): 171-177.



46. Steblyanko, A., W. Choi, F. Sanda, and T. Endo, *Addition of five-membered cyclic carbonate with amine and its application to polymer synthesis*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry **2000**, 38(13): 2375-2380.
47. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39(6): 851-859.
48. Ochiai, B., M. Matsuki, T. Miyagawa, D. Nagai, and T. Endo, *Kinetic and computational studies on aminolysis of bicyclic carbonates bearing alicyclic structure giving alicyclic hydroxyurethanes*, Tetrahedron **2005**, 61(7): 1835-1838.
49. He, Y., H. Keul, and M. Moller, *Amphiphilic building blocks as head groups in linear polymers*, European Polymer Journal **2011**, 47(8): 1607-1620.
50. Rokicki, G. and A. Piotrowska, *A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols*, Polymer **2002**, 43(10): 2927-2935.
51. Whelan, J.M., M. Hill, W.P. Samuels, and N.J. Bedminster, *Multiple Cyclic Carbonate Polymers from Erythritol Dicarboxylate*, U.S. Patent US 2935494, **1960**.
52. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Polyaddition behavior of bis(five- and six-membered cyclic carbonate)s with diamine*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39(6): 860-867.
53. Ochiai, B., S. Inoue, and T. Endo, *Salt effect on polyaddition of bifunctional cyclic carbonate and diamine*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2005**, 43(24): 6282-6286.
54. Ochiai, B., Y. Satoh, and T. Endo, *Nucleophilic polyaddition in water based on chemo-selective reaction of cyclic carbonate with amine*, Green Chemistry **2005**, 7(11): 765-767.
55. Benyahya, S., B. Boutevin, S. Caillol, V. Lapinte, and J.-P. Habas, *Optimization of the synthesis of polyhydroxyuréthanes using dynamic rheometry*, Society of Chemical industry **2012**, DOI:10.1002/pi.4159.
56. Nobuhiro, K. and E. Takeshi, *Synthesis and properties of poly(hydroxyurethane)s*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **1993**, 31(11): 2765-2773.
57. Ubaghs, L., N. Fricke, H. Keul, and H. Höcker, *Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization*, Macromolecular Rapid Communications **2004**, 25 (3): 517 - 521.
58. Rokicki, G. and W. Kuran, *A new route for the synthesis of polyhydroxyethers*, Die Makromolekulare Chemie **1980**, 181(5): 985-993.
59. Matsumura, S., Y. Soeda, and K. Toshima, *Perspectives for synthesis and production of polyurethanes and related polymers by enzymes directed toward green and sustainable chemistry*, Applied Microbiology and Biotechnology **2006**, 70(1): 12-20.



60. Ochiai, B., S. Inoue, and T. Endo, *One-pot non-isocyanate synthesis of polyurethanes from bisepoxide, carbon dioxide, and diamine*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2005**, 43(24): 6613-6618.
61. Pasquier, N., H. Keul, E. Heine, M. Moeller, B. Angelov, S. Linser, and R. Willumeit, *Amphiphilic Branched Polymers as Antimicrobial Agents*, Macromolecular Bioscience **2008**, 8(10): 903-915.
62. Coury, A.J. and C.M. Hobot, Method for producing Polyurethanes from poly-(hydroxyalkylurethane), US 5001210, **1991**.
63. Ekin, A. and D.C. Webster, *Synthesis and Characterization of Novel Hydroxyalkyl Carbamate and Dihydroxyalkyl Carbamate Terminated Poly(dimethylsiloxane) Oligomers and Their Block Copolymers with Poly( $\epsilon$ -caprolactone)*, Macromolecules **2006**, 39(25): 8659-8668.
64. Figovski, O.L. and L.D. Shapovalov. *Polyurethane: Synthesis, Nano-structuring and Application, International Scientific and Technical Conference, Polymer, 2005*.
65. *A summary of health Hazard Evaluations: Issues related to Occupational Exposure to Isocyanates from 1989 to 2002* U.S. National Institute For occupational Safety and Health **2004**.
66. Figovski, O.L. and L.D. Shapovalov, *Non-isocyanate Polyurethane for Adhesives and Coatings, 1st International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics*. 2001: Potsdam, Germany.
67. Figovski, O.L., Producing Hybrid Nonisocyanate Polyurethane, U.S. Patent US6120905-A, **1999**.
68. Rappoport, L., Use of Polymeric Precursors to form Polyurethane based Amine for Epoxide hardeners for Use in Coatings Adhesives and Cements-Derived from Hydroxy-Epoxide Derivatives Diamine and Isocyanate WO 9858004-A, **1999**.
69. Werner J, B., *Novel polyurethane polyols for waterborne and high solids coatings*, Progress in Organic Coatings **1992**, 20(34): 235-259.
70. Kalinina, F., D. Mogonov, and L. Radnaeva, *Poly(hydroxy urethane) coatings prepared from copolymers of 3-(2-vinyloxyethoxy)-1,2-propylene carbonate and phenylmaleimide*, Russian Journal of Applied Chemistry **2008**, 81(7): 1302-1304.
71. Mikheev, V.V., N.V. Svetlakov, and L.V. Semenova, Water soluble oligo-urethane for Waterproof Coatings, SU 1240766-A, **1987**.
72. Ohrbom, W.H., J.D. Mc Gee, B.D. Bammel, T.A. Seaver, and G.G. Menovcick, Curable Composition for Coatings., US5766769, **1998**.
73. Figovski, O.L. and L.D. Shapovalov, New Polyfunctional Polycyclocarbonate Oligomers Useful in Coatings, Adhesives, Composite Materials Sealants and Synthetic Leather, European Patent EP1020457-A, **2006**.
74. Figovski, O.L. and L. Shapovalov, Preparation of Oligomeric Cyclocarbonates and Their Use in Nonisocyanate or Hybrid Nonisocyanate Polyurethanes. , US 20040192803, **2004**.

75. Figovski, O.L., L. Shapovalov, N. Blank, and F. Buslov, Method of Synthesis of Polyaminofunctional Hydroxyurethane Oligomers and Hybrid Polymers Formed Therefrom. , EP 1070733-A1, **2001**.
76. Bernard, J.M., Procédé de préparation de polyhydroxyuréthanes, Rhodia recherche et technologies, EU 2911878, **2009**.
77. Biermann, U., W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger, M. Rüschen, Klaas, H.J. Schäfer, and M.P. Schneider, *New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry*, Angewandte Chemie International Edition **2000**, 39(13): 2206-2224.
78. Sharma, V. and P.P. Kundu, *Addition polymers from natural oils-A review*, Progress in Polymer Science **2006**, 31(11): 983-1008.
79. Figovski, O. and L. Shapovalov, Preparation of oligomeric cyclocarbonates and their use in nonisocyanate or hybrid nonisocyanate polyurethanes, US 7232877, **2007**.
80. Li, Z., Y. Zhao, S. Yan, X. Wang, M. Kang, J. Wang, and H. Xiang, *Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil*, Catalysis Letters **2008**, 123(3): 246-251.
81. Parzuchowski, P.G., M. Jurczyk-Kowalska, J. Ryszkowska, and G. Rokicki, *Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups*, Journal of Applied Polymer Science **2006**, 102(3): 2904-2914.
82. Doll, K.M. and S.Z. Erhan, *The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time*, Green Chemistry **2005**, 7(12).
83. T. Werpy and G. Peterson, *Top value Added Chemicals from biomass*, U.S department of energy **2004**, Vol. 1, 67 pages.
84. Heming, J. *World Glycerine market up to 2010, with emphasis on new uses for glycerine, Proceedings of oleo and specialty chemicals conference. 26-30 August 2007*.
85. Mouloungui, Z. and J.W. Yoo. *Glycerol catalytic carbonation : stoichiometric technology versus catalytic alternative for design of glycerol carbonate, OS20 PIPOC 2007, Proceedings of oleo and specialty chemicals conference, Palm Oil: empowering change, 2007*.
86. Yoo, J.W., *Valorisation du glycérol, Mise au point d'un procédé de carbonatation du glycérol en carbonate de glycérol et synthèse du glycidol, Thèse INP Toulouse, spécialité sciences des Agroressources, 1998*.
87. Mouloungui, Z., J.W. Yoo, C. Gachen, A. Gaset, and G. Vermeersch, FR 98 055 47.
88. Claude, S., Z. Mouloungui, J.W. YOO, and A. Gaset, *Method for preparing glycerol carbonate, ONIDOL/INPT, US 6 025 504, 2000*.
89. Yoo, J.W. and Z. Mouloungui, *Development of the new processes for synthesis of glycerol carbonate and the glycidol with the thermal shock and vacuum technology: Valorization of glycerol, Final Conference CTVO-net, Proceeding, Bonn (Germany), pp 284-286, 20-21 juin 2000*.

90. Yoo, J.W. and Z. Mouloungui, *Catalytic carbonylation of glycerin by Urea in the presence of zinc Mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate*, 3rd International Symposium on Mesostructured Materials, Jeju (Corée), 06-11 juillet **2002**.
91. Pelet, S., *Valorisation du glycérol à travers l'étude de la réactivité chimique du carbonate de glycérol: Nouvelles voies de synthèse des esters de carbonate de glycérol et propriétés*, in Institut National Polytechnique, **1999**, Toulouse.
92. Candy, L., *Elaboration et caractérisation des uréthanes et polyuréthanes glycéryliques, sans isocyanate, pour les graisses lubrifiantes à forte contraintes, convention ADEME n° 0401 C 0044* Décembre **2007**.

# **CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation des N- alkylhydroxyuréthanes**

<b>CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES N-ALKYLHYDROXYURETHANES .....</b>	<b>53</b>
<b>II.1. ANALYSE STRUCTURALE DES N-ALKYLHYDROXYURETHANES.....</b>	<b>56</b>
<i>II.1.1. Analyse des N-alkylhydroxyuréthanes par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse.....</i>	<i>57</i>
<i>II.1.2. Analyse des N-alkylhydroxyuréthanes par RMN.....</i>	<i>60</i>
II.1.2.1. Indexation des carbones et protons.....	61
II.1.2.2. Analyse structurale des mélanges d'isomères par RMN <sup>1</sup> H.....	61
II.1.2.3. Analyse structurale des mélanges d'isomères par RMN <sup>13</sup> C.....	63
II.1.2.4. Influence du motif uréthane sur le déplacement chimique des carbones du motif glycérolique.....	65
II.1.2.5. Analyse RMN <sup>13</sup> C des isomères α et β après séparation par HPLC préparative.....	66
<b>II.2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES N-ALKYLHYDROXYURETHANES.....</b>	<b>68</b>
<i>II.2.1. Aspect physique des N-alkylhydroxyuréthanes.....</i>	<i>69</i>
<i>II.2.2. Températures de fusion.....</i>	<i>70</i>
<i>II.2.3. Comportement rhéologique.....</i>	<i>73</i>
II.2.3.1. Effet de la chaîne alkyle.....	74
II.2.3.2. Comparaison N-alkylhydroxyuréthanes/monoglycérides.....	76
II.2.3.3. Effet de la température.....	77
<i>II.2.4. Moment dipolaire, polarisabilité.....</i>	<i>79</i>
<i>II.2.5. Enthalpie de formation.....</i>	<i>80</i>
<i>II.2.6. Propriétés tensioactives des N-alkylhydroxyuréthanes.....</i>	<i>81</i>
II.2.6.1. Détermination du coefficient de partage.....	81
II.2.6.2. Détermination de la balance hydrophile/hydrophobe HLB.....	83
<b>II.3. SYNTHÈSE DES N-ALKYLHYDROXYURETHANES.....</b>	<b>86</b>
<i>II.3.1. Généralités sur l'aminolyse du carbonate de glycérol.....</i>	<i>86</i>
<i>II.3.2. Mise au point des méthodes analytiques pour l'analyse des milieux réactionnels d'aminolyse du carbonate de glycérol.....</i>	<i>88</i>
II.3.2.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	89
II.3.2.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	91
II.3.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	91
<i>II.3.3. Aminolyse du carbonate de glycérol en milieu organique.....</i>	<i>93</i>
II.3.3.1. Aminolyse par des monoamines primaires.....	93
II.3.3.2. Aminolyse par des monoamines secondaires.....	97
II.3.3.3. Aminolyse par des diamines et des triamines.....	98
II.3.3.4. Étude de la formation de glycérol lors de l'aminolyse en milieu organique.....	101
<i>II.3.4. Aminolyse du carbonate de glycérol en milieu hydroorganique.....</i>	<i>105</i>
<b>II.4. CONCLUSION.....</b>	<b>109</b>
<b>II.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>112</b>

Nous avons choisi d'étudier la synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes par aminolyse du carbonate de glycérol par différentes monoamines primaires et secondaires, mais aussi par des diamines et des triamines. Nous nous sommes intéressés à l'étude structurale des N-alkylhydroxyuréthanes au moyen de techniques analytiques croisées dans le but de déterminer ces structures chimiques de façon formelle. Leur structure a été étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopies RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  et spectrométries de masse à basse et haute résolutions. Ces N-alkylhydroxyuréthanes sont obtenus sous forme de mélange d'isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -alkylhydroxyuréthanes. La séparation et la collecte des isomères par HPLC préparative se sont avérées une nécessité pour mener l'étude structurale.

Par la suite, nous avons évalué plusieurs propriétés physico-chimiques des N-alkylhydroxyuréthanes par, entre autres, des méthodes d'analyse thermiques et rhéologiques. Nous avons pu ainsi établir des corrélations structure-propriétés et démontrer l'influence du motif N-alkyle de l'hydroxyuréthane sur les propriétés de ces molécules. Ces corrélations structure-propriétés nous ont aussi permis d'expliquer les comportements des systèmes réactionnels. Les propriétés de ces derniers ont été aussi comparées à celles des monoglycérides afin d'envisager la substitution des monoglycérides par les monouréthanes dans plusieurs champs applicatifs.

Nous aborderons finalement la synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes en milieu organique et hydroorganique et les méthodes d'analyses des milieux réactionnels correspondant à cette voie de synthèse. Cette synthèse conduit majoritairement aux deux isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxyuréthanes. Après un point bibliographique sur les méthodes d'analyses et de calcul du ratio  $\alpha/\beta$ , nous définirons les 3 méthodes d'analyses adéquates mises au point pour le dosage de l'ensemble des molécules présentes dans le milieu réactionnel mais aussi pour le calcul du ratio  $\alpha/\beta$  hydroxyuréthanes. Un exemple de N-alkylhydroxyuréthanes est représenté dans le [Tableau II- 1](#).

Tableau II- 1: Exemples de N-alkylhydroxyuréthanes


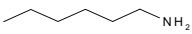
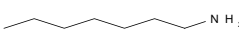
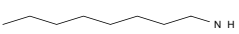
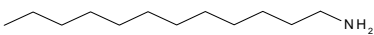
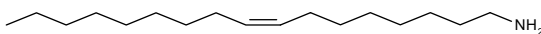
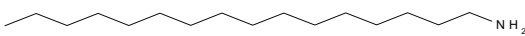
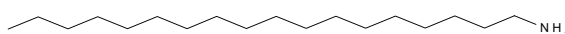
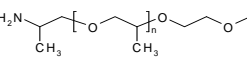
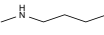
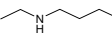
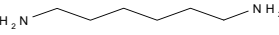
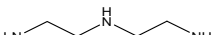

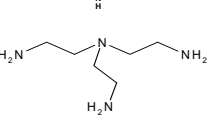
Réactifs	ISOMÈRES ALKYLHYDROXYURÉTHANES	
	$\alpha$	$\beta$
Amines primaires		
Amines secondaires		
Diamines		

## II.1. Analyse structurale des N-alkylhydroxyuréthanes

Nous nous sommes intéressés à l'analyse structurale des N-alkylhydroxyuréthanes au moyen de techniques analytiques croisées dans le but d'identifier ces structures chimiques de façon formelle. Pour cette étude, nous avons synthétisé une gamme de N-alkylhydroxyuréthanes à chaînes alkyles courtes, moyennes et longues par aminolyse du carbonate de glycérol par des amines primaires ayant des longueurs de chaînes variées ( $\text{NH}_2\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $n=4, 6, 8, 12, 16, 18$  ou polypropylène glycol à amine terminale), d'amines secondaires ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-NH-C}_4\text{H}_9$ ,  $n=1-2$ ), de diamines et de triamines (Tableau II- 2).

Les N-alkylhydroxyuréthanes sont obtenus sous forme de mélange d'isomères  $\alpha$  et  $\beta$  qui ont été extraits des milieux réactionnels bruts par extraction liquide/liquide. Afin de séparer l'isomère  $\alpha$  de l'isomère  $\beta$ , l'HPLC préparative a été mise en œuvre. Les analyses structurales des N-alkylhydroxyuréthanes sont réalisées à partir des mélanges d'isomères ou à l'état des produits isolés purs. Leur structure est déterminée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  et les spectrométries de masse à basse résolution en ionisation chimique à  $\text{NH}_3$  et à haute résolution avec un analyseur temps de vol (TOF).

Tableau II- 2: Amines choisies pour la synthèse de N-alkylhydroxyuréthanes.

Amine/Abréviation	Formule développée	Formule	MM	Tf
		Brute	(g/mol)	(°C)
Ammoniaque	NH <sub>4</sub> OH	NH <sub>4</sub> OH	35,0	-58,0
Butylamine		C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	73,1	-49,0
Hexylamine		C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101,2	-19,0
Heptylamine		C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N	113,0	-23,0
Octylamine		C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N	129,2	-3,0
Dodécylamine/DODA		C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N	185,4	28,3
Oleylamine/OLA		C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> N	267,5	22
Hexadécylamine		C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> N	241,5	46,8
Octadécylamine		C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> N	269,5	55,0
Jeffamine® M-600®		C <sub>9</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub>	Mn=600	-40,0
N-méthylbutylamine		C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N	87,0	-75,0
N-éthylbutylamine		C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101,0	-77,8
Hexaméthylènediamine/HMDA		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	116,2	42,0
Diéthylène triamine/DETA		C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	103,0	-35,0
Triéthylènetétramine/TETA		C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	146,2	12,0
Tris(2-aminoéthyl)amine		C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	146,2	-16,0

### II.1.1. Analyse des N-alkylhydroxyuréthanes par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse

Nous proposons d'étudier le mélange réactionnel formé par les isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxyuréthanes par spectroscopie infrarouge, spectrométries de masse à basse (SMBR) et haute résolution (SMHR) mais aussi par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. L'impact électronique est le mode d'ionisation adapté pour identifier les ions moléculaires et pour déterminer les structures des principaux fragments.

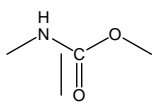
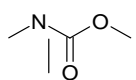
Les analyses IRTF ont été effectuées à 20°C par transmission. Le Tableau II- 3 rassemble les bandes caractéristiques des N-alkylhydroxyuréthanes obtenus à partir d'une amine primaire



ou secondaire. Le spectre infrarouge complet du mélange d'isomères  $\alpha$  et  $\beta$  du N-butylhydroxyuréthane ( $\alpha/\beta$  : 75/25) est présenté sur la Figure II- 1.

En infrarouge, les profils des spectres des isomères de N-alkylhydroxyuréthanes renferment bien une forte bande à  $1698\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration  $\mu$  ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}$ ) attribuable à l'unité uréthane ou carbamoyle des N-alkylhydroxyuréthanes. La fréquence  $\mu(\text{NH})$  à  $1543\text{ cm}^{-1}$  des N-alkylhydroxyuréthanes obtenue par addition des amines primaires sur le carbonate de glycérol disparaît dans le produit obtenu à partir des amines secondaires. On détecte dans tous les isomères des N-alkylhydroxyuréthanes et N,N'-alkylhydroxyuréthanes, les fréquences  $\mu(\text{OH})$  à  $3341\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupes hydroxyles du motif glycérol et les fréquences  $\mu$  ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}$ ) à  $1200\text{ cm}^{-1}$  de l'unité uréthane. Les fréquences d'élongation des liaisons CH se situent entre  $2800$  et  $2930\text{ cm}^{-1}$  dans le cas des groupes alkyles. Celles de déformation sont enregistrées à  $1466\text{ cm}^{-1}$  pour les fonctions méthylènes  $-\text{CH}_2-$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  pour les groupements méthyles. La bande d'allongement N-H attendue vers  $3342\text{ cm}^{-1}$  est superposée avec la bande d'allongement O-H de forte intensité.

Tableau II- 3: Bandes infrarouges caractéristiques des N-alkylhydroxyuréthanes

Amine	Vibrateur mesuré	Attribution	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
I aire (I)	N-H	Allongement NH	3328	Fine
	O-H	Allongement OH	3342	Large
		Elongation C=O	1698	Moyenne
	N-H	Déformation NH	1543	Moyenne
II aire (II)	O-H	Allongement OH	3401	Large
	C-N	Allongement CN	1466	Moyenne
		Elongation C=O	1684	Moyenne

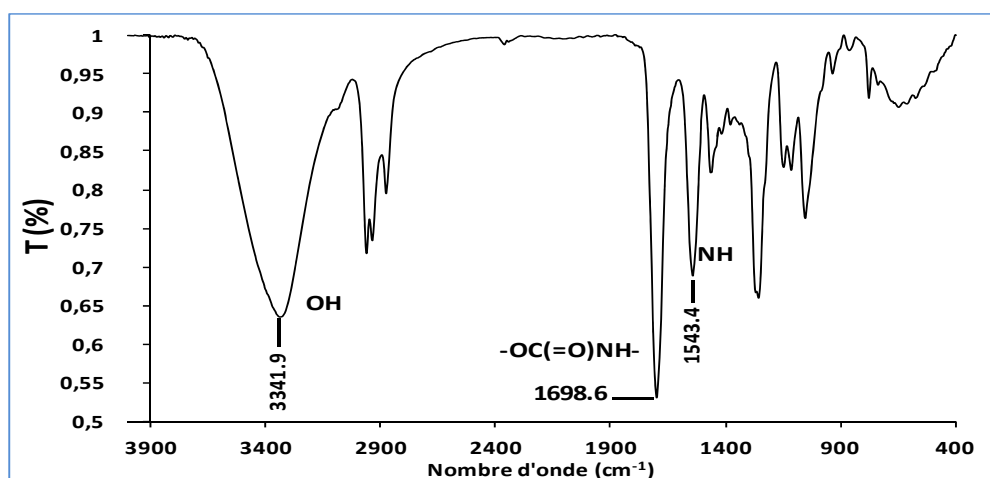


Figure II- 1: Spectre infrarouge du mélange d'isomères de N-butylhydroxyuréthanes ( $\alpha/\beta$  : 75/25).

Les données fournies par les spectres de masse (LRMS) de tous les échantillons analysés indiquent la présence des N-alkylhydroxyuréthanes ou N,N'-alkylhydroxyuréthanes et permettent de confirmer la structure des uréthanes synthétisés par la présence de leurs ions moléculaires M+1 ou M+18. Le spectre de masse du N-Octylhydroxyuréthane est donné en exemple sur la Figure II- 2. Dans ce cas, le pic de base est observé à m/z= 248 et le pic parent à m/z= 265 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Nous avons observé que l'ionisation chimique en présence de NH<sub>3</sub> par le mode d'introduction directe entraîne une faible fragmentation de la molécule.

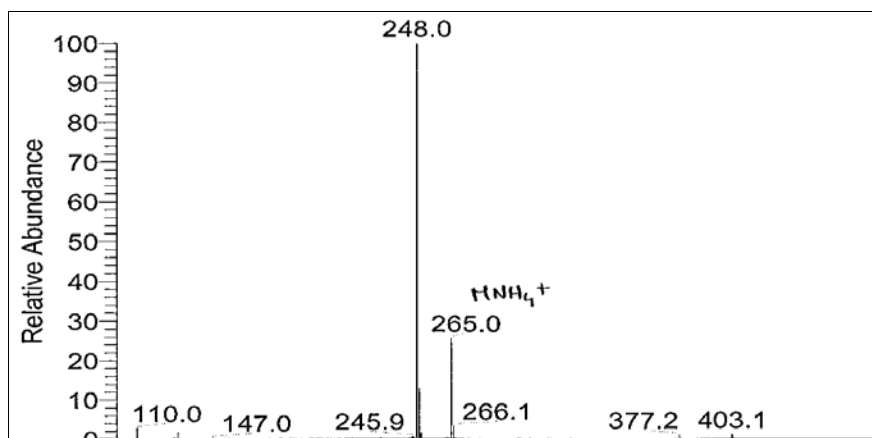
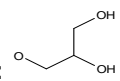


Figure II- 2: Spectre de masse du N-Octylhydroxyuréthane (M+1) et (M+18). Ionisation chimique NH<sub>3</sub>.

En outre, nous avons utilisé la spectrométrie de masse à haute résolution (SMHR) comme une technique permettant de mesurer la masse molaire exacte des composés. La masse précise peut être déterminée jusqu'à 10<sup>-5</sup> unités de masse. Dans ces conditions, on peut établir sans ambiguïté la formule brute de la molécule (ou fragment). Ceci est rendu possible par le fait que les masses atomiques ne sont pas entières. D'un point de vue de l'établissement de la formule brute, la spectrométrie de masse à haute résolution est plus précise que les méthodes chimiques d'analyses élémentaires. L'ionisation chimique et l'analyseur à temps de vol (TOF) sont les modes utilisés pour l'analyse des N-alkylhydroxyuréthanes (Tableau II- 4).

Un exemple de spectre de masse à haute résolution du N, N', N''-hexylaminotrihydroxyuréthane est donné dans la Figure II- 3. Les masses m/z de 409.1952, 317.1468 et 225.0986 g/mol correspondent à des fragments caractéristiques de la molécule N, N', N''-hexylaminotrihydroxyuréthane et plus précisément à une perte d'une, deux ou trois molécules de masse molaire 92,0480 g/mol en HRMS. La fragmentation des isomères de position est semblable. La molécule fragment correspondant à cette perte est :



Cette technique nouvelle, dans la caractérisation des molécules hydroxyuréthanes, nous a permis d'établir la structure, mais aussi de confirmer l'absence de produits tels que le monohydroxyuréthane ou le dihydroxyuréthane dans le cas de trihydroxyuréthanes.

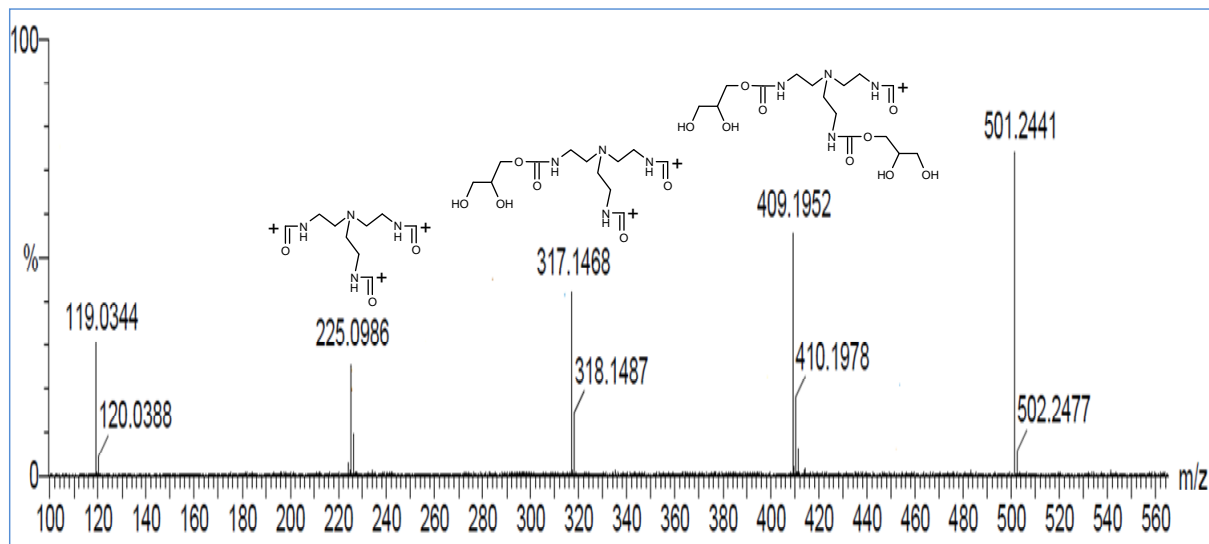


Figure II- 3: Spectre de masse à haute résolution du N, N', N''-hexylaminotrihydroxyuréthane (M+1)

Tableau II- 4: Formules brutes et masses moléculaires exactes des N-alkylhydroxyuréthanes, déterminées par HRMS.

Amine	R	Formule brute	MM (théorique)	M+1
I aire (I)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	191	192,1228
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	219	220,1707
	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	233	234,1706
	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	247	248,1859
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>4</sub>	303	304,2483
	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>4</sub>	359	360,3114
	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>4</sub>	387	388,3425
	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> (oléique)	C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>4</sub>	385	386,3262
II aire (II)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	205	206,1493
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	219	220,1545
Di	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (NH) <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	352	353,2142
Tri	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	500	501,1952

### II.1.2. Analyse des N-alkylhydroxyuréthanes par RMN

Nous avons établi les caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des isomères de N-alkylhydroxyuréthane. Leur structure est caractérisée par la présence de deux fonctions hydroxyles et d'une fonction uréthane. Nous avons montré que les carbones et protons des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthane présentent des déplacements chimiques différents. Plus exactement, nous avons attribué les déplacements chimiques des protons et carbones du motif glycérique pour ces deux isomères ce qui nous a permis de calculer le ratio  $\alpha/\beta$  des milieux réactionnels. Comme vu précédemment, nous avons de même comparé les déplacements chimiques des carbones du motif glycérique et de la chaîne alkyle des monouréthane de glycérol avec ceux de leurs homologues monoglycérides. Cette comparaison nous a permis d'établir l'influence du groupement uréthane sur le déplacement chimique des carbones du motif glycérique.

### II.1.2.1. Indexation des carbones et protons

Le Tableau II- 5 expose l'indexation des carbones et protons adoptée pour l'étude RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des N-alkylhydroxyuréthane obtenu par aminolyse du carbonate de glycérol avec des amines primaires (I) et secondaires (II).

Tableau II- 5: Indexation des protons et carbones des N-alkylhydroxyuréthane de glycérol

Réactifs	ISOMERES N-ALKYLHYDROXYURETHANES	
	$\alpha$	$\beta$
Amines primaires		
Amines secondaires		

### II.1.2.2. Analyse structurale des mélanges d'isomères par RMN $^1\text{H}$

Les déplacements chimiques expérimentaux des N-alkylhydroxyuréthane et leurs attributions sont présentés dans le Tableau II-6 et le Tableau II-7. Tous les déplacements

chimiques sont référencés sur le tétraméthylsilane (TMS). L'accès aux attributions définitives a été possible par la mise en œuvre d'expériences 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  zgpg, dept 135) et 2D (COSY, HSQC, HMBC) sur les hydroxyuréthanes dans les solvants deutérés (DMSO,  $\text{CH}_3\text{OD}$  ou  $\text{CDCl}_3$ ).

**Tableau II- 6: Déplacements chimiques (en ppm) des protons des N-alkylhydroxyuréthanes à chaîne alkyle saturée (I) en RMN  $^1\text{H}$  (HU-C<sub>0</sub> à HU-C<sub>8</sub> dans  $\text{CH}_3\text{OD}$  et HU-C<sub>12</sub> à HU-C<sub>18</sub> dans  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).**

Assignations	Déplacements chimiques (ppm)						
	HU-C <sub>4</sub>	HU-C <sub>6</sub>	HU-C <sub>7</sub>	HU-C <sub>8</sub>	HU-C <sub>12</sub>	HU-C <sub>16</sub>	HU-C <sub>18</sub>
a	3,50	3,52	3,53	3,54	3,63	3,65	3,66
a'-c'	3,65	3,66	3,66	3,66	3,75	3,77	3,78
b	3,76	3,77	3,80	3,78	3,85	3,87	3,85
b'	4,73	4,74	4,75	4,69	4,90	4,91	4,91
c	4,08	4,09	4,08	4,06	4,09	4,11	4,11
$\text{CH}_3$	0,90	0,91	0,90	0,90	0,86	0,86	0,86
$\text{CH}_2$ (2)	1,48	1,49	1,50	1,48	1,47	1,47	1,47
$\text{CH}_2$ (1)	1,30	1,32	1,31	1,30	1,23	1,23	1,23
$\text{CH}_2$ (3)	3,07						
$\text{CH}_2$ (4)	-						
$\text{CH}_2$ (5)	-						
$\text{CH}_2$ (6)	-	-	3,08				
$\text{CH}_2$ (7)	-	-	-	3,08			
$\text{CH}_2$ (8)	-	-	-	-			
$\text{CH}_2$ (9)	-	-	-	-			
$\text{CH}_2$ (10)	-	-	-	-			
$\text{CH}_2$ (11)	-	-	-	-			
$\text{CH}_2$ (12)	-	-	-	-	-		
$\text{CH}_2$ (13)	-	-	-	-	-		
$\text{CH}_2$ (14)	-	-	-	-	-		
$\text{CH}_2$ (15)	-	-	-	-	-	3,14	
$\text{CH}_2$ (16)	-	-	-	-	-	-	
$\text{CH}_2$ (17)	-	-	-	-	-	-	3,14

**Tableau II- 7: Déplacements chimiques (en ppm) des protons des N,N'-alkylhydroxyuréthanes (II) en RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz).**

Assignations	Déplacements chimiques (ppm)	
	HU-C <sub>1</sub>	HU-C <sub>2</sub>
a	3,78	3,77
a' - c'	3,68	3,68
b	3,91	3,90
b'	4,13	4,13
c	4,23	4,23
<u>CH</u> <sub>3</sub>	1,18	1,20
<u>CH</u> <sub>2</sub>	-	3,02
<u>CH</u> <sub>3</sub> (A)	0,96	0,96
<u>CH</u> <sub>2</sub> (B)	1,33	1,33
<u>CH</u> <sub>2</sub> (C)	1,55	1,55
<u>CH</u> <sub>2</sub> (D)	2,96	2,96

### II.1.2.3. Analyse structurale des mélanges d'isomères par RMN $^{13}\text{C}$

Les déplacements chimiques expérimentaux des atomes de carbone des N-alkylhydroxyuréthanes et leurs attributions sont présentés dans les Tableau II-8 et Tableau II-9.

**Tableau II- 8: Déplacements chimiques (en ppm) des carbones des N-alkylhydroxyuréthanes (I) en RMN <sup>13</sup>C (HUC<sub>0</sub> à HU-C<sub>8</sub> dans CD<sub>3</sub>OD et HU-C<sub>12</sub> à HU-C<sub>18</sub> dans CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz).**

Assignations	Déplacements chimiques (ppm)							
	HU-C <sub>4</sub>	HU-C <sub>6</sub>	HU-C <sub>7</sub>	HU-C <sub>8</sub>	HU-C <sub>12</sub>	HU-C <sub>16</sub>	HU-C <sub>18</sub>	
a	64,18	64,20	64,20	64,21	64,22	63,30	63,31	
a' - c'	62,12	62,11	62,11	62,12	62,13	62,99	63,00	
b	71,65	71,67	71,68	71,69	71,67	69,30	69,32	
b'	77,04	77,03	77,04	77,06	77,08	76,22	76,22	
c	66,94	66,94	66,94	66,94	66,94	65,95	65,96	
f	159,15	159,15	159,16	159,18	159,19	156,92	156,92	
f'	158,86	158,86	158,87	158,88	158,87	156,89	156,89	
CH <sub>3</sub>	14,57	14,58	14,58	14,59	14,59	14,34	14,35	
CH <sub>2</sub> (1)	23,80	23,80	23,83	23,87	22,16	22,90	22,91	
CH <sub>2</sub> (2)	27,91	27,90	31,06	28,02	29,48	30,04	30,04	
CH <sub>2</sub> (3)	33,11	30,34	30,30	30,56	28,78	29,49	29,49	
CH <sub>2</sub> (4)	-	33,11	27,98	30,58	28,81	29,57	29,57	
CH <sub>2</sub> (5)	-	41,94	33,13	31,07	29,08	29,70 - 29,90	29,70 - 29,90	
CH <sub>2</sub> (6)	-	-	41,95	33,16	29,08			
CH <sub>2</sub> (7)	-	-	-	41,96	29,12			
CH <sub>2</sub> (8)	-	-	-	-	29,12			
CH <sub>2</sub> (9)	-	-	-	-	26,31			
CH <sub>2</sub> (10)	-	-	-	-	31,36			
CH <sub>2</sub> (11)	-	-	-	-	40,26			
CH <sub>2</sub> (12)	-	-	-	-	-			
CH <sub>2</sub> (13)	-	-	-	-	-			26,96
CH <sub>2</sub> (14)	-	-	-	-	-			32,13
CH <sub>2</sub> (15)	-	-	-	-	-	41,41	26,97	
CH <sub>2</sub> (16)	-	-	-	-	-	-	32,15	
CH <sub>2</sub> (17)	-	-	-	-	-	-	41,43	

**Tableau II- 9: Déplacements chimiques (en ppm) des carbones des N,N'-alkylhydroxyuréthanes (II) en RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz).**

Assignations	Déplacements chimiques (ppm)	
	HU-C <sub>1</sub>	HU-C <sub>2</sub>
a	66,78	66,80
a' - c'	62,98	63,00
b	74,08	74,10
b'	79,07	79,10
c	68,00	68,03
f	156,18	156,19
f'	156,39	156,41
CH <sub>3</sub> (1)	34,40	13,10
CH <sub>2</sub> (2)	-	42,10
CH <sub>3</sub> (A)	13,70	13,70
CH <sub>2</sub> (B)	20,50	20,52
CH <sub>2</sub> (C)	31,30	31,61
CH <sub>2</sub> (D)	51,20	48,70

#### II.1.2.4. Influence du motif uréthane sur le déplacement chimique des carbones du motif glycérol

Nous avons comparé les déplacements chimiques des carbones du squelette glycérol des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  monouréthanes de glycérol avec ceux du glycérol (Tableau II- 10) ou de monoglycérides à même chaîne alkyle (Tableau II- 11).

Les carbones **a** et **b** du squelette glycérol du N-alkylhydroxyuréthane subissent l'influence du motif uréthane (effet inductif électroattracteur). Ils résonnent à champ plus fort que le glycérol. Le carbone **c** glycérol, lié au motif uréthane, est en revanche déplacé vers les champs faibles par rapport aux carbones du glycérol. Les monocarbamates de glycérol subissent l'effet de l'amine tertiaire ou du carbamate (-O(C=O)N-). Les carbones **a** et **b** résonnent de la même façon que ceux des monouréthanes de glycérol alors que le carbone **c** est plus déblindé que celui de son homologue monouréthane.

**Tableau II- 10: Déplacements chimiques (en ppm) des carbones du glycérol, des HU (I) et (II) en RMN <sup>13</sup>C**

	$\delta^{13}\text{C}$ (a)	$\delta^{13}\text{C}$ (b)	$\delta^{13}\text{C}$ (c)
Glycérol (CH <sub>3</sub> OD)	64,51	73,96	64,51
$\alpha$ HU (I) (CH <sub>3</sub> OD)	64,21	71,69	66,94
$\alpha$ HU (II) (CH <sub>3</sub> OD)	66,78	74,08	68,00



Les carbones **a** et **b** des monouréthanes de glycérol subissent l'influence du groupement -NH et résonnent donc à champ plus fort que leurs homologues monoglycérides (Tableau II- 11). Le carbone **c** des monouréthanes est en revanche déplacé vers les champs faibles attestant donc d'un écrantage magnétique plus faible.

**Tableau II- 11: Déplacements chimiques (en ppm) des carbones du monooléate de glycérol [1] et de l'hexadécyluréthane de glycérol en RMN  $^{13}\text{C}$ .**

	$\delta^{13}\text{C}$ (a)	$\delta^{13}\text{C}$ (b)	$\delta^{13}\text{C}$ (c)
MG ( $\text{CDCl}_3$ )	64,90	70,00	63,50
HU ( $\text{CDCl}_3$ )	63,30	69,30	65,95

### II.1.2.5. Analyse RMN $^{13}\text{C}$ des isomères $\alpha$ et $\beta$ après séparation par HPLC préparative

La collecte fractionnée des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-octylhydroxyuréthanes a été réalisée par HPLC préparative, dans des conditions transposées de l'étude HPLC analytique préalable.

La colonne en phase inverse est constituée d'une phase stationnaire de silice greffée avec des chaînes alkyles saturées à 18 atomes de carbone qui leur confère une faible polarité de surface et un caractère lipophile marqué. Les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  sont séparés suivant leur différence d'affinité avec la phase stationnaire. L'isomère qui possède la plus grande affinité sera élué en dernier. A l'aide d'un collecteur de fractions, nous avons récupéré chacun des deux isomères en multipliant le nombre d'injection afin d'obtenir une quantité suffisante en chacun des isomères, nécessaire pour effectuer leur analyse structurale. Les chromatogrammes obtenus présentent 2 pics bien résolus (Figure II-4). Cela nous a permis d'identifier les temps d'éluion des deux isomères :  $t=3,8\text{min}$  pour l'isomère  $\alpha$  et  $t= 5 \text{ min}$  pour l'isomère  $\beta$ .

Le  $\beta$  Octylhydroxyuréthane est élué en dernier. Cependant, une petite quantité de l'isomère  $\alpha$  Octylhydroxyuréthane est toujours présente. La réalisation d'une deuxième purification a permis d'obtenir un extrait de  $\beta$  hydroxyuréthane pur. De plus, nous pouvons conclure que l'isomère  $\alpha$  est plus polaire que l'isomère  $\beta$  puisqu'étant élué plus rapidement sur une colonne  $\text{C}_{18}$  en présence d'acétonitrile.

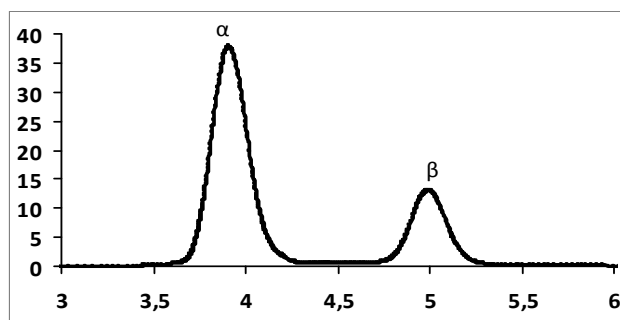
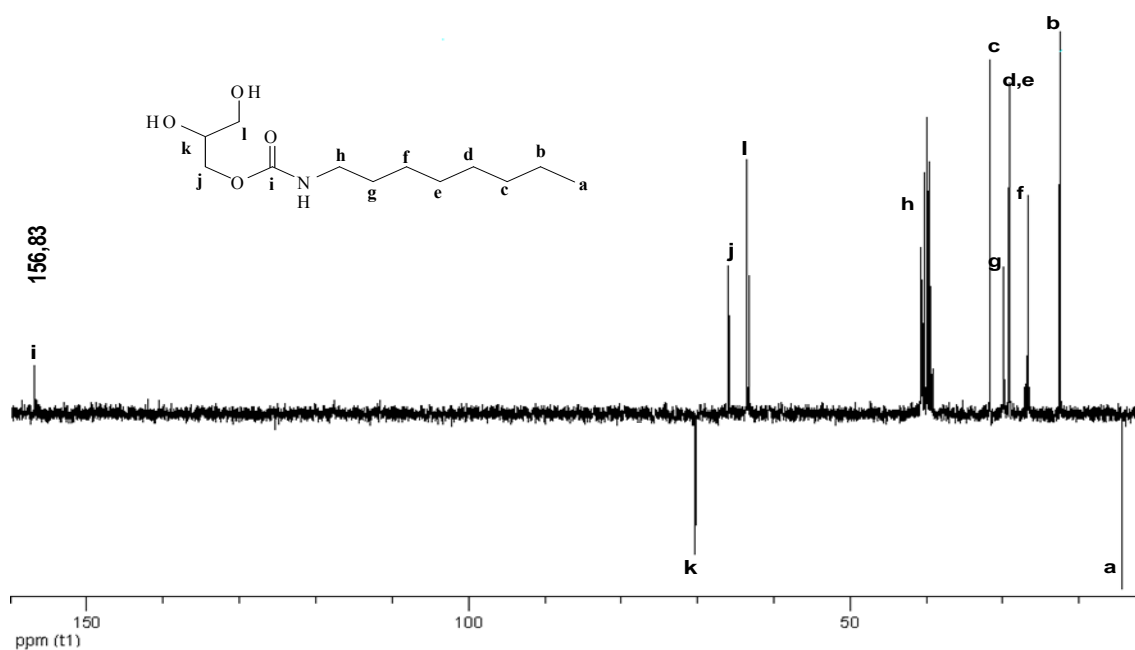


Figure II- 4: Chromatogramme HPLC (détection UV, 205nm) des  $\alpha$  et  $\beta$  N-Octylhydroxyuréthanes.

Finalement, chacune des deux fractions a été caractérisée par RMN  $^{13}\text{C}$  et spectrométrie de masse. La RMN  $^{13}\text{C}$  a permis de valider les déplacements chimiques et ainsi la structure de chaque isomère (Figure II- 5).



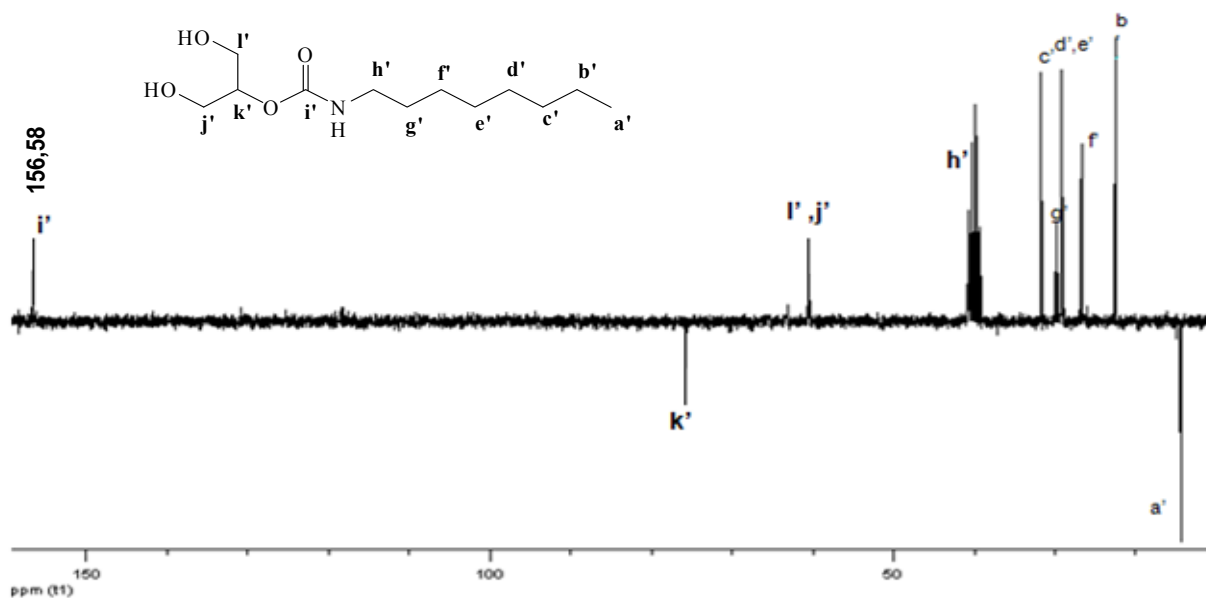
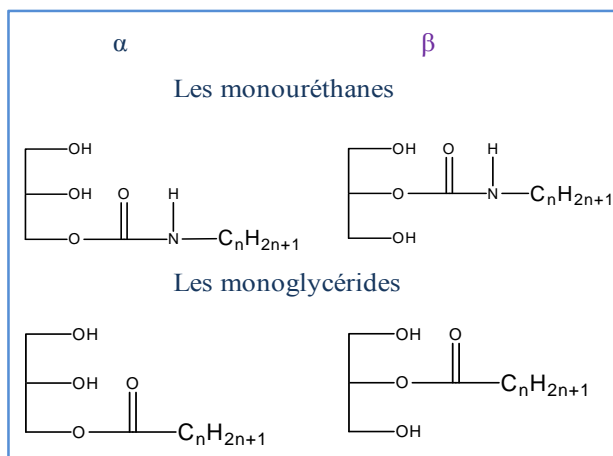


Figure II- 5: Spectres RMN <sup>13</sup> C J-Mod (75MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) du α N-Octylhydroxyuréthane (en haut) et du β N-Octylhydroxyuréthane (en bas).

## II.2. Propriétés physico-chimiques des N-alkylhydroxyuréthanes

Nous nous sommes attachés à déterminer les propriétés physico-chimiques des N-alkylhydroxyuréthanes synthétisés au cours de ces travaux. La connaissance de ces propriétés physico-chimiques est nécessaire pour déterminer les domaines d'application potentiels pour ces composés. Leurs propriétés thermiques, rhéologiques, tensioactives, ont été déterminées et confrontées à celles des monoglycérides. En effet, les N-alkylhydroxyuréthanes existent sous deux formes isomères α et β, tout comme les monoglycérides. La différence entre les deux familles de molécules réside dans le fait que les N-alkylhydroxyuréthanes possèdent une fonction uréthane à la place de la fonction ester des monoglycérides. En comparant les propriétés de ces deux familles, nous souhaitons évaluer quelle est l'influence de la fonction uréthane sur le comportement physico-chimique des N-alkylhydroxyuréthanes.

Afin de comparer les deux familles de molécules, nous avons utilisé la notation représentée en Figure II- 6. Le nombre d'atomes de carbone noté C<sub>n</sub> correspond au nombre d'atomes portés par la chaîne alkyle sans tenir compte du carbone impliqué dans la fonction uréthane ou ester. Ainsi, il est possible de comparer l'influence de la présence de ces deux fonctions sur les propriétés physico-chimiques de ces deux familles de molécules.


 Figure II- 6: Les isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkylhydroxyuréthanes et monoglycérides

### II.2.1. Aspect physique des N-alkylhydroxyuréthanes

L'aspect physique des amines mises en jeu dans les synthèses ainsi que celui des milieux réactionnels bruts ont été décrits visuellement (Tableau II- 12).

Tableau II- 12: Aspect visuel à 25°C des amines et des milieux réactionnels bruts de synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes

Amines	Aspect visuel de l'amine	Aspect visuel des N-alkylhydroxyuréthanes
Ammoniaque	Liquide	Liquide jaune
Butylamine	Liquide visqueux	Liquide très visqueux, jaune pâle
Méthylbutylamine	Liquide	Liquide jaunâtre
Ethylbutylamine	Liquide	Liquide brun
Hexylamine	Liquide visqueux	Solide gras blanchâtre
Octylamine	Liquide visqueux	Solide gras blanchâtre
Oleylamine	Liquide visqueux	Solide gras blanchâtre
Dodécylamine	Solide blanc	Solide gras couleur crème
Hexadécylamine	Solide blanc	Solide gras couleur crème
Octadécylamine	Solide blanc	Solide gras couleur crème
Hexaméthylène diamine (HDMA)	Solide blanc	Solide gras couleur crème
Diéthylènetétramine (DETA)	Liquide	Liquide blanchâtre très visqueux
Triéthylènetétramine (TETA)	Liquide	Liquide blanchâtre très visqueux
Tris(2-aminoéthyl)amine	Liquide	Liquide jaunâtre très visqueux

Les monoalkylamines à faible nombre de carbone ( $n \leq 4$ ) sont liquides à 25°C. Si le nombre de carbone augmente comme pour l'hexylamine ( $n = 6$ ) et l'octylamine ( $n = 8$ ), le liquide

devient visqueux. A partir de 12 atomes de carbone, les monoalkylamines sont solides, excepté pour l'oleylamine qui outre ses 18 atomes de carbone, possède une double liaison.

Les molécules possédant plus de 2 fonctions amines sont liquides. La diamine HDMA est solide.

Les milieux de synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes présentent un état plus visqueux que les amines seules. Ainsi une amine « liquide » conduit à un milieu de synthèse « liquide visqueux » et une amine « liquide visqueux » conduit à un « solide ». Une amine « solide » conduit à un milieu de synthèse « solide ».

## II.2.2. Températures de fusion

Les températures de fusion des N-alkylhydroxyuréthanes présents dans les milieux réactionnels bruts ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Cette technique permet de déterminer les enthalpies de changement de phase pour chaque molécule présente.

Un exemple de thermogramme d'un N-hexadécylhydroxyuréthane est exposé sur la Figure II- 7.

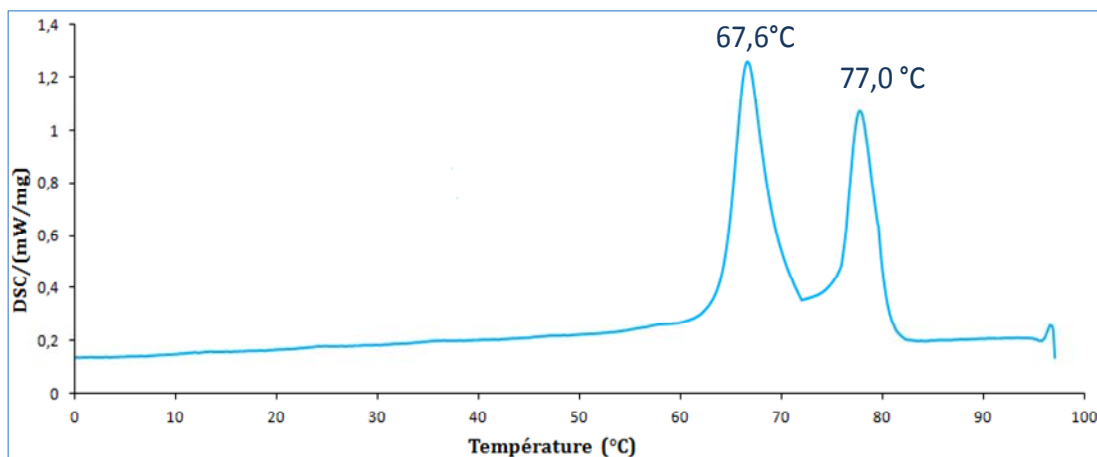


Figure II- 7: Thermogramme d'un N-hexadécyluréthane

Sur le thermogramme obtenu (Figure II- 7), nous recensons 2 pics de fusions endothermiques. Celui de plus basse température a été attribué au changement de phase solide/liquide de l'isomère  $\beta$  N-alkylhydroxyuréthane, celui de plus haute température à celui de l'isomère  $\alpha$  N-alkylhydroxyuréthane. Ce choix a été fait par analogie avec les monoglycérides pour lesquels les isomères  $\alpha$  présentent des températures de fusion supérieures aux isomères  $\beta$ .

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II- 13 et sont comparés aux valeurs des températures de fusion des monoglycérides répertoriées dans la littérature [2-4].

**Tableau II- 13: Températures de fusion des amines, des  $\alpha$  et  $\beta$  N-alkylhydroxyuréthanes (HU) et des  $\alpha$  et  $\beta$  monoglycérides(MG) en fonction de  $C_n$ .**

a) référence [2]; b) référence [4, 5] ; c) référence [4].

$C_n$	$T_f$	$T_f$ HU		$T_f$ MG	
	amine <sup>a</sup>	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
$C_0$	-58,0	-75,0	-	-	-
$C_4$	-49,0	-55,0	-	-	-
$C_6$	-19,0	27,3	-	-	-
$C_7$	-23,0	39,8	-	-	-
$C_8$	-3,0	46,0	33,0	-	-
$C_9$	-	-	-	53,0 <sup>c</sup>	40,4 <sup>b</sup>
$C_{11}$	-	-	-	63,0 <sup>c</sup>	51,0 <sup>b</sup>
$C_{12}$	28,3	63,6	52,8	-	-
$C_{13}$	-	-	-	70,5 <sup>c</sup>	61,2 <sup>b</sup>
$C_{15}$	-	-	-	77,0 <sup>c</sup>	68,5 <sup>b</sup>
$C_{16}$	46,8	77,0	67,6	-	-
$C_{17:0}$	-	-	-	81,5 <sup>c</sup>	74,4 <sup>b</sup>
$C_{17:1}$	-	-	-	35,0 <sup>c</sup>	-
$C_{18:0}$	55,0	83,0	75,0	-	-
$C_{18:1}$	22,0	45,1	37,7	-	-

Nous observons que pour les amines primaires saturées étudiées ici et qui ont servi à la synthèse des N-hydroxyuréthanes, plus le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle est élevé, plus la température de fusion augmente.

Pour les  $\alpha$  et  $\beta$  N-monoalkylhydroxyuréthanes à chaîne alkyle saturée, l'évolution de la température de fusion en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle saturée est représentée sur la Figure II- 8 et est comparée aux températures de fusion des amines correspondantes.

- A partir de 4 atomes de carbone portés sur la chaîne, les N-alkylhydroxyuréthanes sous forme  $\alpha$  et  $\beta$  présentent des températures de fusion supérieures aux amines. Ceci peut être dû à la présence de la fonction uréthane et aux fonctions hydroxyles amenées par le motif glycérol des N-hydroxyuréthanes. En effet ces fonctions hydroxyles et uréthanes sont propices à l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires qui augmentent la stabilité physique des molécules ; le plus de liaisons intermoléculaires s'établissent, plus le point de fusion augmente. C'est ce que nous observons en comparant les amines

et les N-hydroxyuréthanes : pour une même longueur de chaîne, les N-hydroxyuréthanes possèdent des températures de fusion supérieures aux amines.

- Nous remarquons également, que pour les amines et les N-hydroxyuréthanes, plus la longueur de la chaîne alkyle est élevée, plus le point de fusion est élevé. De plus, les courbes sur la Figure II- 8 sont parallèles. Nous en déduisons que les températures de fusion des amines et des N-hydroxyuréthanes sont influencées de la même façon par la longueur de la chaîne alkyle. La chaîne alkyle diminue la polarité de la molécule. L'empilement de ces chaînes accroît l'ordre entre les chaînes non polaires. Les températures de fusion dépendent directement de cet ordre. Plus les chaînes saturées sont longues, plus les molécules sont ordonnées, plus il faut d'énergie pour casser cet ordre. Cette énergie correspond à l'énergie nécessaire à fournir pour atteindre le changement d'état solide-liquide à la température donnée de fusion de la molécule. Donc plus les chaînes alkyles sont longues, plus la température de fusion est élevée pour une famille de molécules donnée.

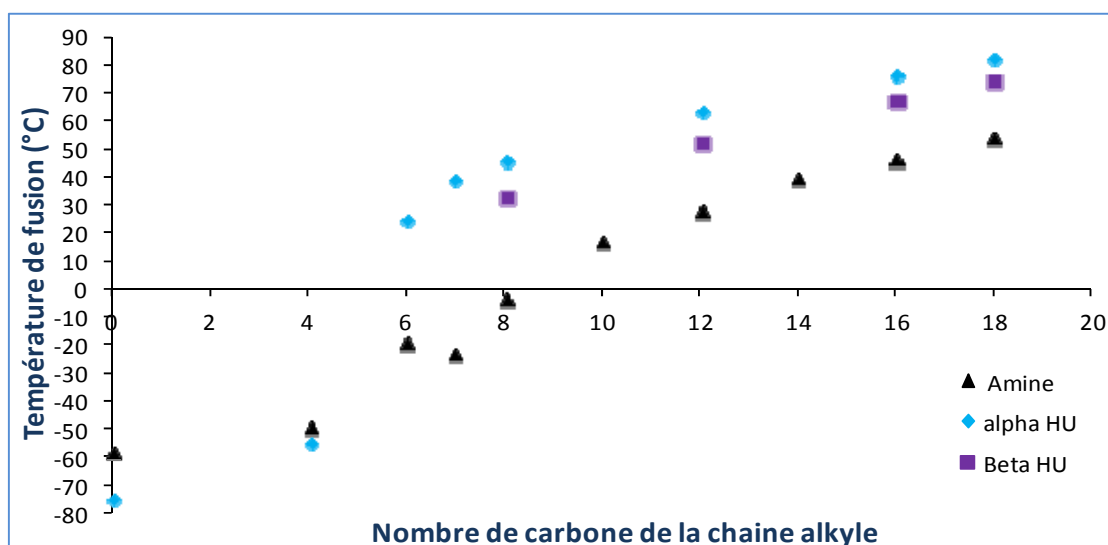


Figure II- 8: Evolution de la température de fusion des N-alkylhydroxyuréthanes en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle (n).

Nous avons comparé les températures de fusion des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-hydroxyuréthanes avec celles des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  monoglycérides (Figure II- 9).

- Comme pour les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  des monoglycérides [5], les températures de fusion des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-alkylhydroxyuréthanes diffèrent environ de 10°C. Par analogie avec les monoglycérides possédant une chaîne alkyle saturée, nous avons attribué la température de fusion la plus élevée à l'isomère  $\alpha$  N-alkylhydroxyuréthane. Nous pouvons supposer

comme pour les monoglycérides [21], que les isomères  $\beta$  forment des liaisons intermoléculaires tête-à-tête et que les isomères  $\alpha$  mettent en plus en jeu des liaisons latérales supplémentaires, ce qui augmente leur stabilité physique lors de la fusion.

- Cette étude montre que les N-alkylhydroxyuréthanes présentent un comportement thermique vis-à-vis du changement de phase liquide-solide similaire à celui des monoglycérides.

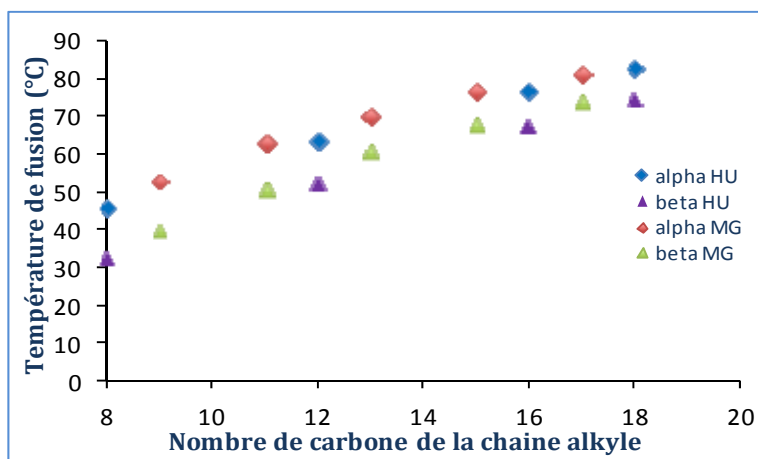


Figure II- 9: Evolution de la température de fusion des isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  Hydroxyuréthanes et  $\alpha$ ,  $\beta$  monoglycérides en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle (n).

Remarquons que la présence d'une insaturation dans la chaîne alkyle est responsable d'un agencement moins compact et donc de températures de fusion inférieures, comparativement à la même longueur de chaîne alkyle saturée.

### II.2.3. Comportement rhéologique

Les N-alkylhydroxyuréthanes se présentent à température ambiante comme des fluides visqueux ou des solides. La connaissance du comportement rhéologique de ces molécules est essentielle pour leur caractérisation et pour leur mise en œuvre ultérieure, comme par exemple leur formulation ou les conditions de stockage ou de transport.



### II.2.3.1. Effet de la chaîne alkyle

Nous nous sommes placés à une température de 80°C afin que toutes les molécules à étudier soient à l'état liquide pour pouvoir suivre l'évolution du gradient de vitesse de cisaillement en fonction d'une contrainte variant entre 0 et 30 N/m<sup>2</sup>. Les résultats obtenus sur des mélanges de synthèse bruts sont présentés sur la Figure II- 10.

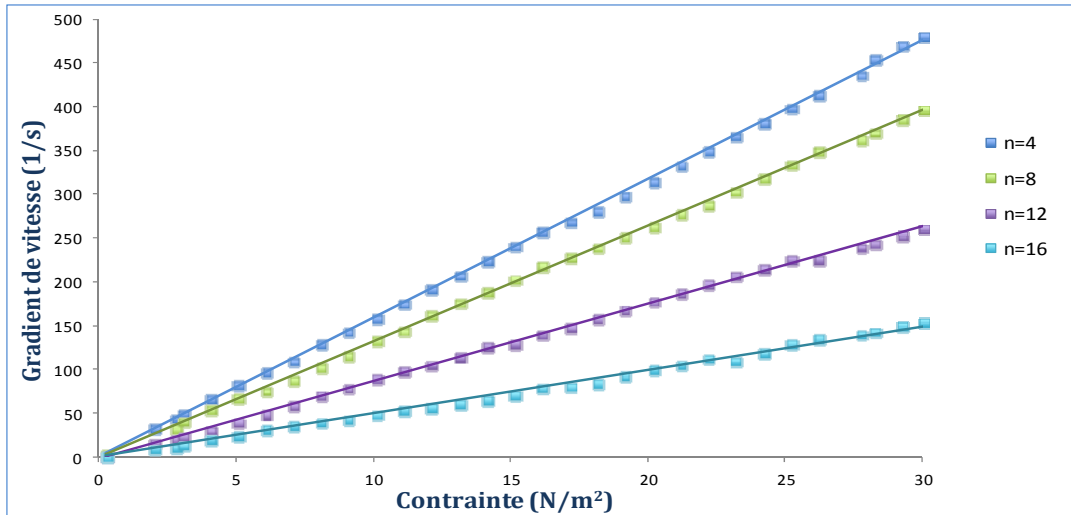


Figure II- 10: Evolution du gradient de vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte appliquée pour des N-alkylhydroxyuréthanes, à 80°C.

Tous les N-alkylhydroxyuréthanes étudiés ont présenté le même type de comportement newtonien. Un fluide est dit newtonien s'il existe une relation linéaire entre la vitesse de cisaillement  $\delta u/\delta y$  et la contrainte de cisaillement  $\tau$ . Cette relation est explicitée dans l'équation de Newton :

Equation II- 1

$$\tau = \eta \frac{\delta u}{\delta y}$$

où  $\delta u/\delta y$ = vitesse de cisaillement

$\tau$ = contrainte

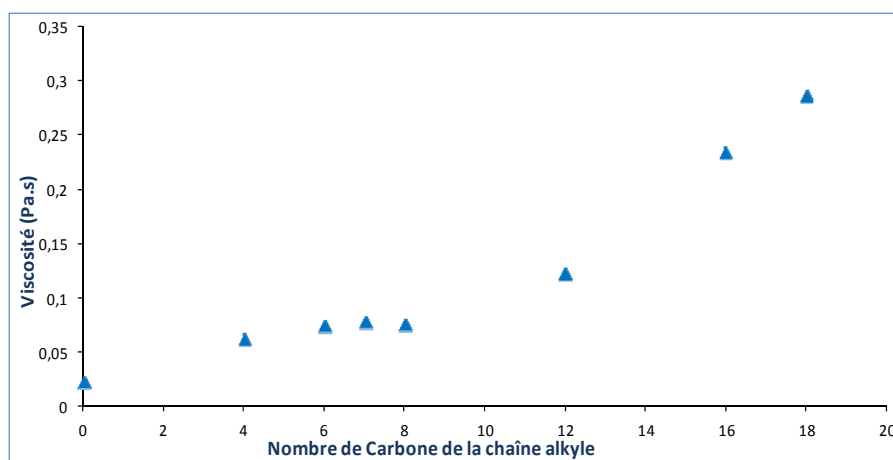
$\eta$ = viscosité

La vitesse de cisaillement est directement proportionnelle à la contrainte. La viscosité  $\eta$  des N-alkylhydroxyuréthanes est donnée dans le Tableau II- 14.

**Tableau II- 14: Viscosités ( $\eta$ : Pa.s) des milieux réactionnels bruts de synthèse contenant des mélanges de N-alkylhydroxyuréthanes sous forme  $\alpha$  et  $\beta$ , à 80°C.**

$C_n$	Viscosité N-alkylhydroxyuréthanes (Pa.s)	
	$\eta$	$R^2$
$C_0$	0,0228	0,9995
$C_4$	0,0630	0,9996
$C_6$	0,0750	0,9992
$C_7$	0,0790	0,9925
$C_8$	0,0762	0,9992
$C_{12}$	0,1142	0,9986
$C_{16}$	0,2011	0,9950
$C_{18}$	0,2601	0,9941

Nous avons tracé l'évolution de la viscosité en fonction du nombre de carbone pour une chaîne alkyle saturée (Figure II- 11). Les N-alkylhydroxyuréthanes ayant des chaînes alkyles saturées présentent une viscosité qui augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. Plus la chaîne alkyle est longue, plus les interactions entre les chaînes alkyles sont nombreuses ce qui peut entraîner une augmentation de la viscosité.

**Figure II- 11: Evolution de la viscosité (Pa.s), à 80°C, en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle (n).**

La viscosité d'un N-alkylhydroxyuréthanes en  $C_{18:0}$  a été comparée à celle d'un N-alkylhydroxyuréthanes en  $C_{18:1}$ , plus polaire de par la présence d'une insaturation. La viscosité de l'oleylhydroxyuréthane est de 0,1396 Pa.s alors que celle de l'octadécylhydroxyuréthane est de 0,2741 Pa.s, donc deux fois plus élevée. La présence d'une insaturation est synonyme de diminution de la viscosité.

Nous nous sommes de même intéressés à l'influence de la présence d'une fonction hydroxyuréthane sur un polymère, le polypropylène glycol ayant une amine primaire terminale (Jeffamine®). La viscosité de la jeffamine® est de 0,0291 Pa.s et celle mesurée après l'addition nucléophile est de 0,0651 Pa.s à 80°C pour une contrainte allant de 0 à 30 N/m<sup>2</sup>. La viscosité du Poly(PG) HU est 3 fois supérieure à celle de la Poly (PG) NH<sub>2</sub>.

De la même manière, les produits d'addition entre le carbonate de glycérol et des di- et triamines présentent des viscosités supérieures à celles des réactifs aminés. La viscosité d'un N-hexylhydroxyuréthane est de 0.0701 Pa.s alors que celle d'un N-hexyldihydroxyuréthane est 20 fois supérieure (1,44 Pa.s). De plus, l'addition d'un motif amine (NH) augmente la viscosité. Par comparaison, la viscosité d'un N, N'-diéthylèneaminodihydroxyuréthane (Di HU (NH)) est de 0.9800 Pa.s par rapport à la viscosité d'un N, N'-triéthylènediaminodihydroxyuréthane (Di HU (NH)<sub>2</sub>) qui est de 5.6062 Pa.s (effet cumulé à celui de la longueur de la chaîne alkyle).

### II.2.3.2. Comparaison N-alkylhydroxyuréthanes/monoglycérides

Nous avons comparé les courbes de viscosité pour les N-alkylhydroxyuréthanes (Figure II- 11) aux données de viscosité de la littérature pour les monoglycérides que nous avons présentées sous la forme de 2 graphiques. Le premier (Figure II- 12) illustre les viscosités à 20°C des  $\alpha$ -monoglycérides à courte longueur de chaîne, le second (Figure II- 13) les viscosités à 97,3°C des monoglycérides à moyenne et longue chaîne.

Nous n'avons pas superposé ces graphiques car les températures de mesure sont totalement différentes. Nous discuterons l'allure des courbes.

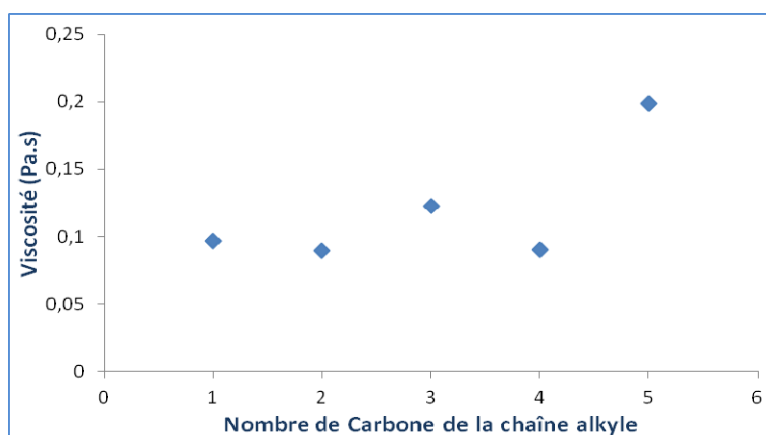


Figure II- 12: Evolution de la viscosité (Pa.s) des monoglycérides à 20°C en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> [6].

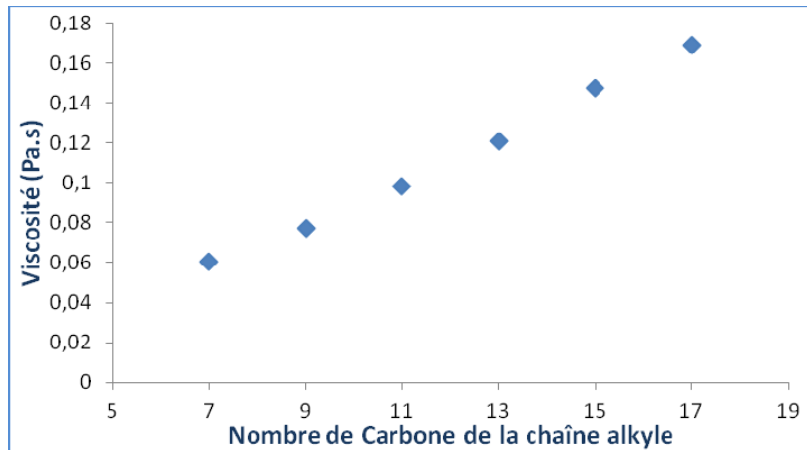


Figure II- 13: Evolution de la viscosité (Pa.s) des monoglycérides à 97,3°C, en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle de C<sub>7</sub> à C<sub>18</sub> [7].

Nous remarquons 2 tendances : pour les  $\alpha$ -monoglycérides à courte chaîne, la viscosité dépend très peu de la longueur de chaîne (C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>), alors que pour les  $\alpha$ -monoglycérides à plus longue chaîne (C<sub>7</sub> à C<sub>17</sub>), la variation de la viscosité est linéaire avec le nombre de carbone des chaînes alkyles.

C'est un comportement similaire à celui obtenu avec les N-alkylhydroxyuréthanes en mélange  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure II- 11) : pour un nombre de carbones sur la chaîne alkyle allant de C<sub>4</sub> à C<sub>8</sub>, la viscosité ne varie pas en fonction du nombre de carbone alors qu'à partir de 12 atomes de carbone sur la chaîne alkyle, la viscosité varie de façon linéaire avec le nombre de carbones.

### II.2.3.3. Effet de la température

Finalement, nous avons évalué la viscosité à différentes températures (T) allant de 40 à 90°C pour un intervalle de contrainte allant de 10 à 30 N/m<sup>2</sup> (Figure II- 14).

Dans tous les cas, l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la température répond à l'équation d'ANDRADE :

Equation II- 2 
$$\eta = A \exp \frac{B}{T}$$

où :  $\eta$  = viscosité (Pa.s)

T= température (K)

A et B = Constantes caractéristiques du fluide.

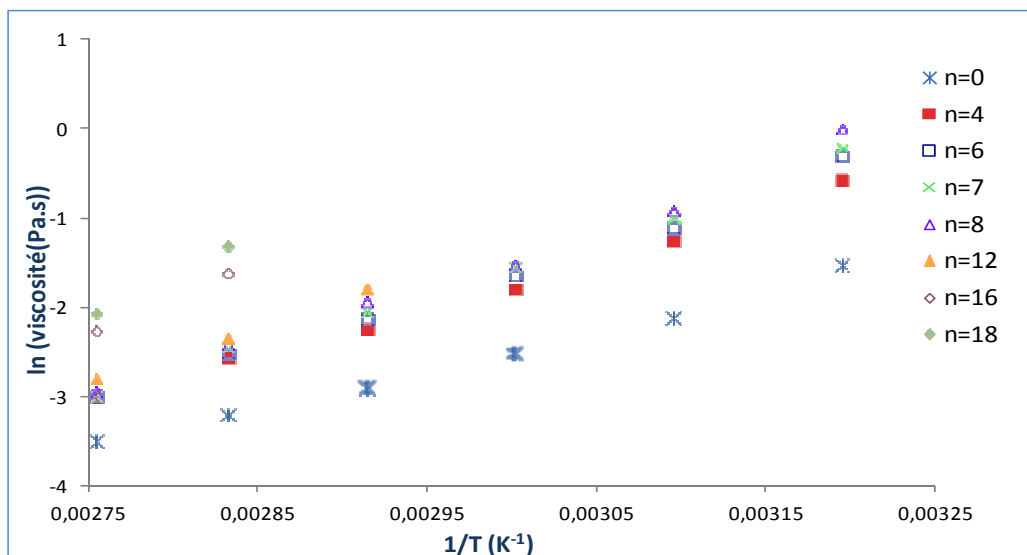


Figure II- 14: Evolution du logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour des N-alkylhydroxyuréthanes à chaîne alkyle saturée.

Pour chaque N-alkylhydroxyuréthane, il est possible de déterminer les coefficients A et B qui permettent de modéliser le comportement de la viscosité de nos molécules en fonction de la température. A partir de ces coefficients, nous avons calculé l'énergie d'activation ( $E_a$ ) par analogie avec la loi d'ARRHENIUS pour laquelle  $E_a$  est égale au produit :  $B \cdot R$  ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , coefficient des gaz parfaits) (Tableau II- 15).

Tableau II- 15: Coefficients A et B de l'équation d'Andrade et énergie d'activation des N-alkylhydroxyuréthanes

Code	A ( $\text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	B (K)	Coefficient de corrélation	$E_a$ (kJ.mol)
HU-C <sub>0</sub>	$1,65 \cdot 10^{-7}$	4386,7	0,9916	-36
HU-C <sub>4</sub>	$1,36 \cdot 10^{-8}$	5466,2	0,9932	-45
HU-C <sub>6</sub>	$4,17 \cdot 10^{-9}$	5910,0	0,9917	-49
HU-C <sub>7</sub>	$2,34 \cdot 10^{-9}$	6132,9	0,9946	-51
HU-C <sub>8</sub>	$6,58 \cdot 10^{-11}$	7376,6	0,9898	-61
HU-C <sub>12</sub>	$2,45 \cdot 10^{-11}$	7613,1	0,9987	-63
HU-C <sub>16</sub>	$9,86 \cdot 10^{-12}$	8382,3	0,9998	-70
HU-C <sub>18</sub>	$5,61 \cdot 10^{-12}$	8678,5	0,9999	-72
HU-C <sub>18:1</sub>	$7,96 \cdot 10^{-10}$	6712,7	0,9987	-56
DiHU-C <sub>6</sub>	$9,62 \cdot 10^{-14}$	9309,9	0,9927	-77
DiHU-C <sub>4</sub> NH	$3,94 \cdot 10^{-12}$	9175,2	0,9987	-76
DiHU-C <sub>6</sub> (NH) <sub>2</sub>	$4,71 \cdot 10^{-14}$	11104	0,9946	-92
TriHU-C <sub>6</sub> N	$2,23 \cdot 10^{-12}$	10717	0,9932	-89

La viscosité diminue bien avec la température. Ceci peut être expliqué par les interactions hydrogène entre les molécules. En augmentant la température, certaines se cassent. Les molécules sont alors plus mobiles et gagnent en fluidité. Les valeurs des énergies d'activation peuvent de même expliquer l'effet de la température. Les  $|E_a|$  des N-alkylhydroxyuréthanes augmentent avec l'allongement de la chaîne uréthane à cause de l'encombrement stérique. De même, la présence de deux ou trois fonctions uréthanes augmente l'énergie d'activation des uréthanes de glycérol.

#### II.2.4. Moment dipolaire, polarisabilité

Une molécule est toujours globalement neutre. Mais, en fonction des différences d'électronégativité (tendance d'un atome à attirer les électrons) des atomes constituant la molécule, il se crée des pôles positifs ou négatifs. Certains atomes sont déficitaires en électrons : ils seront notés  $\delta^+$ . D'autres auront une densité électronique importante : ils seront notés  $\delta^-$ . La molécule est alors dite polaire car elle est constituée de différents pôles (positif ou négatif). Elle est caractérisée par un moment électrique appelé moment dipolaire et noté  $\mu$ . Plus le moment dipolaire est grand plus la molécule est polaire.

**La polarisabilité** est l'aptitude (ou la facilité) d'un élément apolaire à se polariser en présence d'un champ électrique  $E$ . Toutes les molécules possèdent une polarisabilité  $\gamma$ . L'application d'un champ électrique  $E$  peut induire un dipôle  $P$  tel que :

**Equation II- 3**

$$P = \gamma E$$

$\gamma$  est donc la constante de proportionnalité entre le champ appliqué et le dipôle induit par ce champ électrique.

Ceci résulte en une faible distorsion du nuage électronique. La polarisabilité représente donc la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se distordre sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

Le Tableau II- 16 rassemble les valeurs des moments dipolaires  $\mu$  et de polarisabilité  $\gamma$  des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-alkylhydroxyuréthanes. Ces dernières ont été estimées grâce au logiciel Scigress 7.7™ selon la méthode DFT- B88LYP.

Tableau II- 16: Moment dipolaire et polarisabilité des N-alkylhydroxyuréthanes

N-alkylhydroxyuréthanes C <sub>n</sub>	Moment dipolaire ( $\mu$ ) Debye (D)		Polarisabilité ( $\gamma$ ) C <sup>2</sup> m <sup>2</sup> J <sup>-1</sup>	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
	C <sub>4</sub>	4,627	3,826	19,183
C <sub>6</sub>	4,644	4,012	21,115	21,005
C <sub>7</sub>	4,698	4,156	22,887	22,762
C <sub>8</sub>	4,753	4,232	26,628	26,570
C <sub>12</sub>	4,819	4,557	34,052	33,950
C <sub>16</sub>	4,874	4,627	41,482	41,371
C <sub>18</sub>	4,879	4,738	45,191	45,085

La polarisabilité augmente lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Le moment dipolaire de l'isomère  $\alpha$  est supérieur à celui de l'isomère  $\beta$  hydroxyuréthane quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle. La polarisabilité est proportionnelle au moment dipolaire selon l'Equation II-3. Le phénomène de lipophilie de la chaîne a une réelle influence sur la polarisabilité du système.

Le glycérol présente une polarisabilité faible de 7,038 et un moment dipolaire de 3,605 Debye (D) [8]. Il est considéré comme un solvant protique polaire. La substitution d'une fonction hydroxyle par une fonction uréthane a donc pour conséquence d'augmenter la polarisabilité et de modifier le moment dipolaire vers des valeurs plus élevées.

### II.2.5. Enthalpie de formation

Nous avons calculé l'enthalpie de formation par modélisation moléculaire (logiciel Scigress 7.7™ selon la méthode DFT- B88LYP) des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-octylhydroxyuréthanes. La représentation 3D de ces isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-butylhydroxyuréthane est représentée sur la Figure II- 15. Le calcul a révélé une plus haute stabilité de l'isomère  $\alpha$  ( $\Delta H_f$  C8 = -52, 147 kcal/mol) vis à vis de l'isomère  $\beta$  ( $\Delta H_f$  C8 = -50, 161 kcal/mol). Ceci nous a permis de suggérer une formation préférentielle de l'isomère  $\alpha$ . Ce résultat est en accord avec les données de Steblyanko et coll. [9]. Nous avons de même comparé les enthalpies d'une chaîne alkyle à 16 carbones avec celle d'une chaîne à 8 carbones pour les deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous obtenons une valeur pour l'isomère  $\alpha$  ( $\Delta H_f$  C16 = -96, 836 kcal/mol) légèrement supérieure à celle de l'isomère  $\beta$  ( $\Delta H_f$  C16 = -96, 785

kcal/mol). Ceci nous permet de suggérer que plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus l'isomère  $\beta$  devient stable et plus la réaction tend vers un équilibre  $\alpha \approx \beta$ .

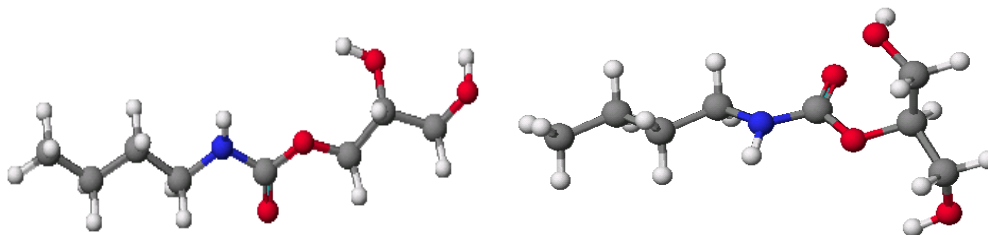


Figure II- 15: Isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - butylhydroxyuréthane modélisées par le logiciel Scigress 7.7 <sup>TM</sup>

## II.2.6. Propriétés tensioactives des N-alkylhydroxyuréthanes

Plus classiquement appelés "tensioactifs" ou "surfactifs", ces molécules ont la particularité de comporter une tête polaire (hydrophile) qui possède une affinité pour l'eau, et plus généralement avec tout composé polaire, et une queue apolaire (lipophile) constituée par la chaîne alkyle, ayant une affinité avec les huiles ou d'une manière générale avec des surfaces peu polaires [10]. Du fait de sa double affinité, l'agent de surface est dit amphiphile, il n'a pas de place stable au sein d'un solvant et il aura toujours tendance à migrer aux interfaces, de façon à ce que le groupe polaire se trouve dans l'eau et le groupe apolaire se trouve dans un solvant organique ou à la surface. Les amphiphiles, en référence à leurs propriétés secondaires, sont désignés par les qualificatifs de savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, inhibiteur de corrosion, ...

Les N-alkylhydroxyuréthanes possèdent une structure amphiphile puisque leur structure chimique comporte une chaîne aliphatique lipophile, une partie hydrophile composée d'une chaîne glycérylique à deux groupes hydroxyles libres et une fonction uréthane (-OC(=O)-NH-). Nous avons comparé les propriétés tensioactives des N-alkylhydroxyuréthanes avec celles des monoglycérides. Les monoglycérides, eux aussi amphiphiles, sont caractérisés par la présence d'une fonction ester, liée au squelette glycérylique.

### II.2.6.1. Détermination du coefficient de partage

Le coefficient de partage octanol/eau, appelé  $\text{Log}P_{\text{OE}}$  ou  $K_{\text{ow}}$ , est une mesure de la solubilité différentielle de composés chimiques dans deux solvants.  $\text{Log}P_{\text{OE}}$  est égal au



logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau (Equation II-4). Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. En effet, si  $\text{Log}P_{OE}$  est positif et très élevé, cela exprime le fait que la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Une valeur de  $\text{Log}P_{OE}=1$  signifie que la molécule est aussi soluble dans un solvant que dans un autre.

Equation II- 4

$$\text{Log}P_{OE} = \frac{C_{\text{Octanol}}}{C_{\text{eau}}}$$

Nous avons déterminé les coefficients de partage n-octanol/eau des  $\alpha$ -N-alkylhydroxyuréthanes de glycérol et des  $\alpha$ -monoglycérides par une méthode « QSAR » grâce au logiciel Scigress 7,7<sup>TM</sup> selon les méthodes utilisées par Ghose et al [11]. Le  $\text{Log} P_{OE}$  permet de classer les N-alkylhydroxyuréthanes et les monoglycérides suivant leur caractère lipophile dans le système biphasique n-octanol/eau (Tableau II- 17).

**Tableau II- 17: Coefficient de partage n-octanol / eau ( $\text{Log} P_{OE}$ ) des N-alkylhydroxyuréthanes et des monoglycérides**

$C_n$	$\text{Log} P_{OE}$ HU	$\text{Log} P_{OE}$ MG
C <sub>0</sub>	-1,223	-
C <sub>4</sub>	0,231	0,469
C <sub>5</sub>	-	0,865
C <sub>6</sub>	1,024	1,262
C <sub>7</sub>	1,420	-
C <sub>8</sub>	1,816	1,658
C <sub>9</sub>	-	2,451
C <sub>11</sub>	-	3,243
C <sub>12</sub>	3,401	-
C <sub>13</sub>	-	4,036
C <sub>15</sub>	-	4,828
C <sub>16</sub>	4,986	-
C <sub>17:0</sub>	-	5,621
C <sub>18</sub>	5,779	-

Le  $\text{Log} P_{OE}$  augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. La mesure du coefficient de partage permet de dégager une tendance quand au caractère lipophile des N-alkylhydroxyuréthanes en fonction de la chaîne alkyle.

Nous avons relié le coefficient de partage n-octanol/eau avec le nombre d'atomes de carbone (n) de la chaîne alkyle saturée des monouréthanes de glycérol et des monoglycérides (Figure II- 16). La fonction  $\text{Log } P_{\text{OE}} = f(n)$  est linéaire.

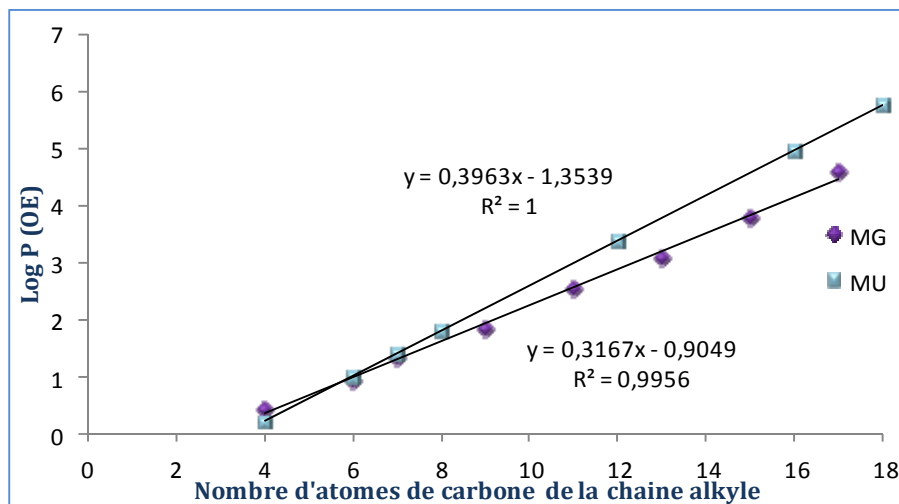


Figure II- 16: Relation entre le coefficient de partage  $\text{Log } P_{\text{OE}}$  et le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle des hydroxyuréthanes et des monoglycérides.

En conclusion, pour une longueur de chaîne alkyle inférieure ou égale à 6, les N-alkylhydroxyuréthanes sont plus lipophiles que les monouréthanes. Pour des longueurs de chaînes alkyles supérieures à 7, les N-alkylhydroxyuréthanes sont plus lipophiles que les monoglycérides.

### II.2.6.2. Détermination de la balance hydrophile/hydrophobe HLB

Le concept d'indice HLB, permet de formuler, d'une manière particulièrement rationnelle, des émulsions stables. La méthode HLB est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante. Elle correspond au rapport entre la proportion des groupements hydrophiles, ayant une affinité pour l'eau, et la longueur de la chaîne lipophile, ayant une affinité pour l'huile.

L'indice HLB des émulsifiants peut être classé selon l'échelle de Davies [23]. En dessous d'un HLB d'une valeur de 9, l'émulsifiant est de caractère lipophile tandis qu'entre 11 et 20, il a un caractère hydrophile. Ces valeurs permettent d'appréhender les domaines d'application (Tableau II- 18) :

**Tableau II- 18: Solubilité des agents de surface dans l'eau et applications selon la valeur de leur HLB [23].**

HLB	Solubilité dans l'eau	Applications
<3	Insoluble	Films à l'interface, antimoussants
3-6	Dispersion grossière	Emulsifiants eau dans l'huile (E/H)
7-9	Dispersion laiteuse	Agents mouillants, moussants
9-12	Dispersion translucide	Emulsifiants huile dans eau (H/E)
13-15	Soluble	Détergents
15-18	Soluble	Solubilisants

Les produits tensioactifs sont classés selon le caractère ionique de leur partie hydrophile : non ionique, anionique, cationique ou amphotère. Les N-alkylhydroxyuréthanes et les monoglycérides sont des composés non ioniques.

Pour ces agents de surface non ioniques, les valeurs de HLB sont calculées selon la relation de GRIFFIN [12]:

Equation II- 5

$$HLB = 20 \frac{M_H}{M}$$

où  $M_H$  = masse molaire du groupement hydrophile (g/mol)

et  $M$  = masse molaire de la molécule (g/mol)

Grâce à cette relation nous avons pu estimer les HLB des N-alkylhydroxyuréthanes et des monoglycérides en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle saturée (Tableau II- 19). Les groupements hydrophiles des monoglycérides (violet) et des N-alkylhydroxyuréthanes (bleu) sont représentés sur la Figure II- 17. Nous ne faisons pas de distinction entre les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  car la relation empirique de Griffin est basée sur les masses molaires des groupements hydrophiles et hydrophobes.

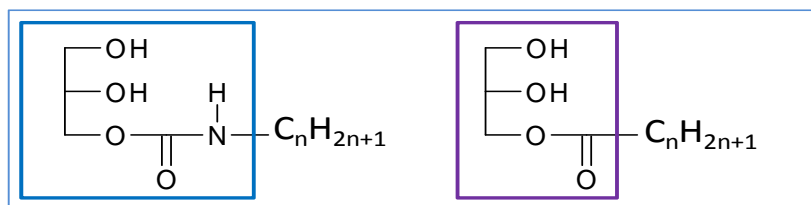

**Figure II- 17: Représentation des groupements hydrophiles des N-alkylhydroxyuréthanes et des monoglycérides.**

Tableau II- 19: Valeurs d'indice HLB des N-alkylhydroxyuréthanes et des monoglycérides calculées par la méthode de GRIFFIN.

C <sub>n</sub>	HLB MG	HLB HU
C <sub>4</sub>	-	14,03
C <sub>6</sub>	-	12,24
C <sub>7</sub>	-	11,50
C <sub>8</sub>	-	10,85
C <sub>9</sub>	9,67	-
C <sub>11</sub>	8,69	-
C <sub>12</sub>	-	8,84
C <sub>13</sub>	7,88	-
C <sub>15</sub>	7,21	-
C <sub>16</sub>	-	7,46
C <sub>17:0</sub>	6,65	-
C <sub>18:0</sub>	-	6,92

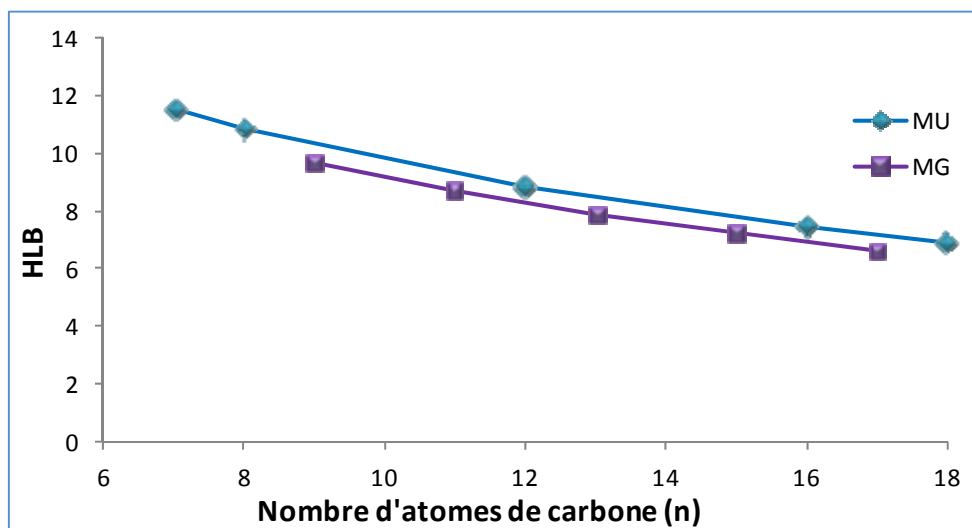


Figure II- 18: Evolution de la balance hydrophile lipophile des N-alkylhydroxyuréthanes et des monoglycérides en fonction du nombre d'atomes de carbone (n).

Les HLB des N-alkylhydroxyuréthanes et des monoglycérides sont directement liées à la polarité du groupement ester ou uréthane. Le caractère polaire décroît en fonction du nombre d'atomes de carbones présents dans ces derniers (Figure II- 18). Les équations de régression quadratique sont :

Equation II- 6  $HLB = 0,019 n^2 - 0,88 n + 16,72$  ( $R^2 = 0,9998$ ) pour les N-alkylhydroxyuréthanes

Equation II- 7  $HLB = 0,018 n^2 - 0,83 n + 15,75$  ( $R^2 = 0,9999$ ) pour les monoglycérides

Bien que les valeurs de HLB des N-alkylhydroxyuréthanes semblent légèrement supérieures à celles des monoglycérides, ces calculs provenant d'une base empirique, nous pouvons penser que les N-alkylhydroxyuréthanes possèdent une balance hydrophile/hydrophobe similaire à celle des monoglycérides et qu'ils pourraient présenter des propriétés interfaciales très proches. Des utilisations en tant que stabilisants d'émulsions eau/huile, en remplacement des monoglycérides, sont envisageables.

### **II.3. Synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes**

Nous allons examiner la synthèse des composés N-alkylhydroxyuréthanes à partir du carbonate de glycérol et d'amines primaires, secondaires, de diamines et de triamines, en milieux organique et hydro-organique.

#### **II.3.1. Généralités sur l'aminolyse du carbonate de glycérol**

La réaction d'addition nucléophile des amines primaires sur des composés à groupements carbonates cycliques a été largement abordée dans la littérature [9, 13-15]. Dans le cas du carbonate de glycérol, la réaction d'aminolyse conduit à deux isomères de position, selon que la fonction uréthane se trouve en position  $\alpha$  ou  $\beta$  du squelette glycérolique. Chaque isomère hydroxyuréthane possède ainsi deux groupements hydroxyles.

Un mécanisme réactionnel de l'ouverture du cycle a été proposé par Garipov [16]. Nous transposons ce mécanisme au cas du carbonate de glycérol (Figure II- 19). La première étape (I) consiste en une attaque nucléophile de l'amine sur le groupement carbonyle du carbonate de glycérol et conduit à la formation d'un intermédiaire tétraédrique. La deuxième étape (II) implique une seconde molécule d'amine. Cette dernière va déprotoner l'intermédiaire tétraédrique à caractère d'ion bipolaire. Ensuite, la densité électronique élevée autour de l'atome d'azote favorise la rupture de la liaison C-O et conduit à la formation de deux isomères de position :  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes.

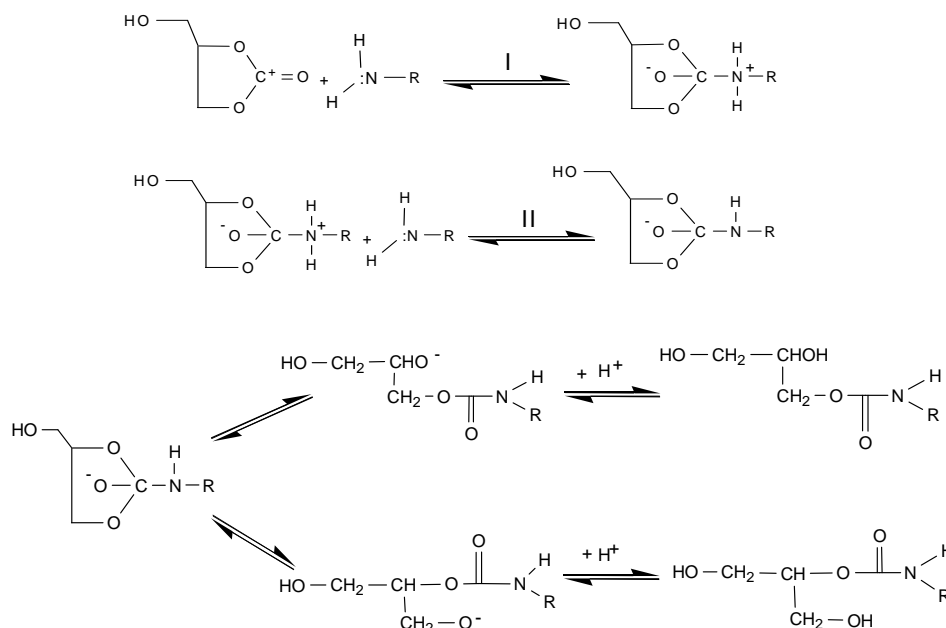


Figure II- 19: Mécanismes de la réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol [16]

Dans un milieu solvant protique, l'étape limitante déterminant l'ordre de la réaction est la déprotonation qui va induire l'ordre global de la réaction. La première étape est rapide à cause de l'accroissement de charges positives sur l'atome de carbone du carbonyle ( $C=O$ ). Cet accroissement résulte de la formation de liaisons hydrogène entre les molécules de solvant et les atomes d'oxygène du cycle.

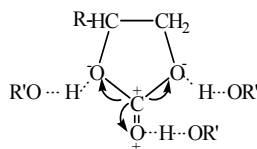


Figure II- 20: Mécanisme de la réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la réaction entre le carbonate de glycérol et différentes amines. Couvret et coll. [17] ont étudié la réaction d'addition nucléophile de la butylamine sur le carbonate de glycérol sans solvant à 25°C et en milieu solvant dichloroéthane à 60°C. Les réactifs sont introduits en quantité stœchiométrique. La sélectivité  $\alpha/\beta$  N-butylhydroxyuréthane est de 65/35. Ces auteurs indiquent aussi que la réaction d'aminolyse est totale en l'absence de solvant et de catalyseur. Aucune formation de produit secondaire n'a été spécifiée. Ils démontrent aussi que la vitesse de la réaction est indépendante du substituant  $R' = CH_2-OH$  sur le cycle. Pour Pelet et coll. [18] la sélectivité  $\alpha/\beta$  de cette même réaction à 25°C est 72/28. Keul et coll. [19] ont étudié la réaction d'addition nucléophile de l'hexylamine sur le carbonate de glycérol en

présence de DMSO à température ambiante résultant en un mélange  $\alpha/\beta$  hydroxyuréthanes de 53/47. De même, Rousseau et coll. [20] ont étudié cette réaction en présence de THF à température ambiante. Ils ont mesuré une sélectivité  $\alpha/\beta$  de 60/40.

### II.3.2. Mise au point des méthodes analytiques pour l'analyse des milieux réactionnels d'aminolyse du carbonate de glycérol

L'un des enjeux du travail était la caractérisation analytique des milieux réactionnels bruts constitués des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes, des réactifs résiduels (carbonate de glycérol et amine) et du glycérol.

D'un point de vue analytique, dans la littérature, le dosage des isomères obtenus par aminolyse des cyclocarbonates a déjà été réalisé par GC/MS pour les composés avec des petites chaînes alkyles [18] ou par RMN  $^1\text{H}$  [19, 21].

Dans le cas de l'aminolyse du carbonate de glycérol, le dosage du milieu réactionnel par RMN du proton devient difficile à cause de la présence du glycérol dans le milieu car les signaux des protons du glycérol se superposent à ceux de l'isomère  $\beta$ -hydroxyuréthane. D'où la nécessité de développer de nouvelles techniques analytiques assurant la séparation des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxyuréthanes, le dosage du glycérol présent dans le milieu et l'étude du taux de conversion du carbonate de glycérol. Trois techniques analytiques complémentaires ont été envisagées lors de cette étude. Avant de revenir plus en détail sur le développement et les apports de chacune de ces techniques, résumons ici ce que chacune permet de quantifier.

- **La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)** permet la séparation des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes et, avec la réponse UV, la détermination du ratio  $\alpha/\beta$ .
- **La chromatographie en phase gazeuse (CPG)** permet le dosage du carbonate de glycérol et du glycérol quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle de l'hydroxyuréthane. Par cette technique, la séparation des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes pour des petites molécules ayant une longueur de chaîne alkyle inférieure à 12 carbones a été possible.
- **La résonance magnétique nucléaire RMN  $^{13}\text{C}$  zgg** permet le dosage des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes, du glycérol, du carbonate de glycérol et de l'amine. Ce programme d'impulsion, dépourvu de transfert de polarisation, permet le dosage des noyaux  $^{13}\text{C}$  découplés des interactions spin-spin avec les protons. Il permet donc d'accéder, moyennant un délai de relaxation totale  $T_1 > 60$  sec lors de l'acquisition, aux quantités

des noyaux de chaque espèce. L'estimation de la composition des milieux réactionnels et du ratio  $\alpha/\beta$  devient alors possible.

### II.3.2.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Le choix d'une colonne permettant l'analyse de composés à fonctions uréthanes était notre première tâche. Nous avons sélectionné une colonne Kromasil-C18, utilisée classiquement pour la quantification de composés lipophiles en chromatographie liquide en phase inverse.

Nous avons essayé plusieurs solvants afin de séparer les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-alkylhydroxyuréthanes. Les solvants isocratiques retenus ont été prioritairement ceux dans lesquels ces molécules étaient solubles c'est-à-dire le méthanol et l'acétonitrile. De plus, le mode de détection choisi étant l'UV (détecteur à barrette de diodes), il est nécessaire que les N-alkylhydroxyuréthanes absorbent à des longueurs d'ondes supérieures à la longueur d'onde minimale d'utilisation des solvants courants c'est-à-dire 190nm pour l'acétonitrile et 205 nm pour le méthanol. L'analyse UV des N-alkylhydroxyuréthanes démontre que toutes ces molécules absorbent en UV entre 200 et 220 nm. Ainsi, le domaine spectral envisageable pour l'analyse est serré. Nous avons choisi d'acquérir le signal à 210 nm.

Notre milieu réactionnel modèle pour la mise au point de la méthode analytique est celui de l'aminolyse du carbonate de glycérol par la butylamine. En conditions isocratiques 100% acétonitrile, nous obtenons une séparation insatisfaisante des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-butylhydroxyuréthane (Figure II- 21). Des mélanges isocratiques acétonitrile/eau ont donc été testés afin d'augmenter la polarité de l'éluant et du même coup la rétention des composés les plus apolaires sur la phase stationnaire (Tableau II- 20).

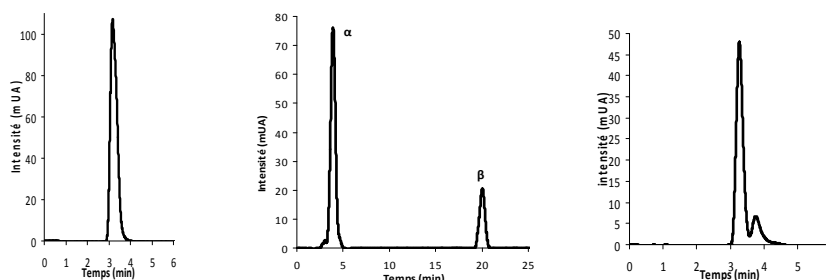
Pour un mélange acétonitrile/eau 50/50, nous réussissons à séparer les constituants du mélange avec une sélectivité de 1,83. En augmentant la quantité d'eau de la phase mobile, le temps de rétention de l'isomère  $\beta$  augmente ce qui permet d'envisager la transposition de ces conditions en HPLC préparative pour une collecte fractionnée des isomères.



**Tableau II- 20: Temps de rétention des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-butylhydroxyuréthanes en milieu isocratique ACN/eau.**

Mélange isocratique (ACN/Eau)	Temps de rétention, $t_R$ (min)		sélectivité Chromatographique
	$\alpha$	$\beta$	
80/20	2,88	3,35	1,16
70/30	3,08	3,95	1,28
60/40	3,04	4,58	1,50
50/50	3,21	5,89	1,83
40/60	3,21	8,55	2,66
30/70	3,90	20,04	5,14

Notons que, pour les hydroxyuréthanes à courte chaîne alkyle, l'acétonitrile pourrait être substitué par le méthanol ou par des mélanges isocratiques méthanol/eau et permettre ainsi de séparer des isomères à bas poids moléculaires. Le choix d'un autre solvant comme le méthanol permet une augmentation de la résolution et la diminution du coût de solvant comparé à l'acétonitrile [22]. La Figure II- 21 permet de comparer les caractéristiques chromatographiques de l'acétonitrile avec celle du méthanol.



**Figure II- 21: Profils chromatographiques à 100% ACN (gauche), 30/70 ACN/H<sub>2</sub>O (centre) et 100 % MeOH (droite) pour le dosage des N-butylhydroxyuréthanes.**

Dans le cas de mélanges contenant de longues chaînes aliphatiques, les alkylhydroxyuréthanes sont plus apolaires. Ainsi, la composition isocratique de la phase stationnaire a dû être optimisée pour permettre la séparation des isomères. Le protocole HPLC exige une phase mobile plus riche en acétonitrile (de 50 % à 100%) en adéquation avec la longueur de la chaîne aliphatique. Pour les N-octylhydroxyuréthanes par exemple, nous choisissons un mélange 70/30 ACN/H<sub>2</sub>O qui permet une bonne séparation des isomères.

La méthode HPLC avec sa détection UV nous permet ainsi d'accéder au ratio  $\alpha/\beta$  par le biais de la mesure d'aire de chacun des pics élués. La loi de Beer-Lambert, appliquée à notre

système binaire des hydroxyuréthanes, permet de relier linéairement l'aire mesurée à la concentration de l'espèce en supposant les coefficients d'extinction molaire comme constants.

La proportion d'isomère  $\alpha$  est définie par l'équation II-8 :

$$\text{Equation II- 8} \quad \% \alpha = \frac{C_{\alpha}}{C_{\alpha} + C_{\beta}} * 100 = \frac{A_{\alpha}^{\lambda} / \xi(\lambda) * l}{(A_{\alpha}^{\lambda} + A_{\beta}^{\lambda}) / \xi(\lambda) * l} = \frac{A_{\alpha}^{\lambda} / \epsilon * l}{A_{\alpha}^{\lambda} / \epsilon * l + A_{\beta}^{\lambda} / \epsilon * l}$$

Nous avons analysé dans ces conditions des hydroxyuréthanes avec des longueurs de chaîne alkyle R allant de C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>. Pour de plus longues chaînes alkyles (C<sub>16</sub> à C<sub>18</sub>), l'insolubilité de ces molécules dans l'acétonitrile ou dans le méthanol rend leur analyse en HPLC inenvisageable.

### II.3.2.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La CPG est une méthode également envisageable pour séparer ces composés. Cependant, elle n'est valable que pour les molécules ayant un faible poids moléculaire, à chaîne aliphatique inférieure à 12 (R=0, 4, 6 et 8) en raison de la vaporisation nécessaire dans l'injecteur. Par similitude avec l'HPLC, le ratio  $\alpha/\beta$  peut aussi être déterminé par un calcul du rapport d'aires des pics. Bien qu'elle soit limitée par la longueur de la chaîne alkyle de l'amine, cette technique a l'avantage de permettre le dosage dans la même analyse des composés résiduels (réactifs) ou secondaires (le glycérol) en sus des produits ( $\alpha$ - et  $\beta$ - hydroxyuréthanes). Elle représente donc une méthode de choix pour décrire les compositions des milieux réactionnels.

### II.3.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Comme indiqué précédemment, la spectroscopie RMN du proton n'est pas adaptée à l'analyse de notre système réactionnel de par la non résolution des signaux d'intérêts. L'observation des noyaux <sup>13</sup>C, bien que plus contraignante en temps d'acquisition, présente l'avantage de fournir des spectres à haute résolution. Nous avons finalement choisi le programme <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} zgig, pour observer les noyaux des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - hydroxyuréthanes. Après attribution des signaux (Tableau II- 21), le calcul des aires sous ces signaux a permis de calculer le ratio  $\alpha/\beta$  quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle (allant de 0 à plusieurs dizaines) y compris le cas de polymères à haut poids moléculaire.

De plus, lors du même dosage, cette technique permet d'établir les quantités relatives des réactifs résiduels tels que le carbonate de glycérol et l'amine. Elle fournit également la quantité de glycérol formé résultant de la décomposition du carbonate de glycérol. L'ensemble permet de dresser des bilans matières de notre système réactionnel.

Un exemple de spectre  $^{13}\text{C}$  zgig du N-octylhydroxyuréthane est représenté sur la Figure II- 22. Ce spectre atteste de la formation des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes (Tableau II- 21) et met en évidence la présence du glycérol à 74,01 ppm (CH-OH) et à 64,55 ppm (CH<sub>2</sub>-OH). Cette technique dans ce cas précis, nous a aussi permis de confirmer l'absence de réactifs résiduels dans le milieu (carbonate de glycérol et amine).

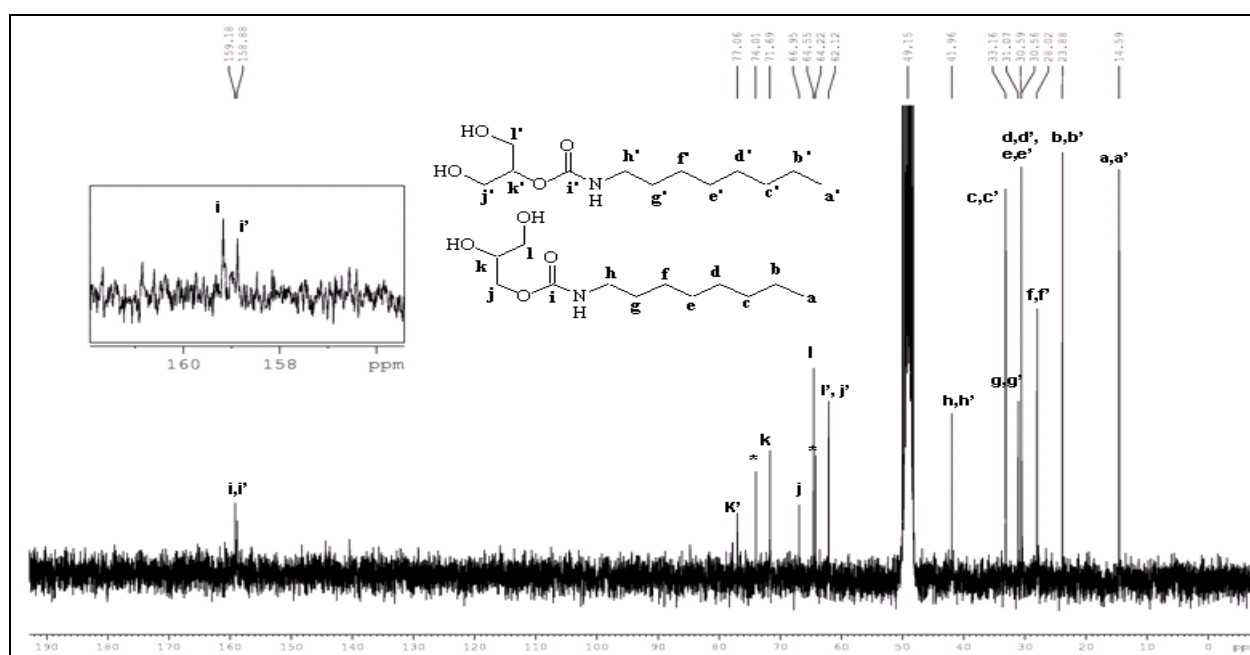


Figure II- 22: Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN (zgig, 75MHz, CD<sub>3</sub>OD) des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N-octylhydroxyuréthanes obtenus de la réaction du carbonate de glycérol avec l'octylamine (\*=glycérol)

A partir de l'intégrale des signaux de carbone en RMN zgig  $^{13}\text{C}$ , il est possible de calculer le ratio  $\alpha/\beta$ . Pour les N-Octylhydroxyuréthanes, nous avons calculé le ratio  $\alpha/\beta$  en comparant les intégrales de plusieurs groupements. L'intégration des signaux RMN du carbone lors de l'acquisition en zgig, permet de générer un jeu de données. La normalisation à l'unité du méthyle terminal de l'amine est appliquée aux intégrales. Le calcul du ratio  $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxyuréthane, illustré pour les N-octylhydroxyuréthanes est présenté dans le Tableau II- 21.

Il repose sur un calcul moyen de plusieurs réponses d'atomes différents appartenant à chacun de nos deux hydroxyuréthanes. Le calcul du ratio  $\alpha/\beta$  est donné par les équations suivantes :

$$\text{Equation I- 9} \quad \% \alpha = \frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha} + I_{\beta}} * 100$$

$$\text{Equation I- 10} \quad \% \beta = \frac{I_{\beta}}{I_{\beta} + I_{\alpha}} * 100$$

Pour chaque hydroxyuréthane, 4 groupements caractéristiques sont isolables. Le calcul s'applique, en normalisant la réponse à un atome de carbone, pour chacun des groupements. Le calcul du ratio  $\alpha/\beta$  est donné dans l'exemple ci-dessous :

Pour le groupement CH :  $\% \alpha = 0,4591 / (0,2626 + 0,4591) * 100 = 65 \%$

$$\% \beta = 100 - \alpha = 35 \%$$

Le Tableau II- 21 rassemble l'ensemble des résultats de ces calculs pour les N-octylhydroxyuréthanes. La moyenne de 65/35, des 4 ratios, est représentative des 4 réponses obtenues. Elle atteste bien d'une relaxation totale de ces noyaux.

**Tableau II- 21: Calcul du ratio  $\alpha/\beta$  N-Octylhydroxyuréthanes par la méthode des intégrales RMN  $^{13}\text{C}$  (zsig).**

Groupements	Intégrales		Ratio $\alpha/\beta$
	$\alpha$	$\beta$	
-CH	$\alpha$ CHO (k): 0.4591	$\beta$ CHO (k'): 0.2626	63/37
CH <sub>2</sub> O-	$\alpha$ CH <sub>2</sub> O (j): 0.4892	$\beta$ CH <sub>2</sub> OH (j'): 0.2453	67/33
CH <sub>2</sub> OH	$\alpha$ CH <sub>2</sub> OH (l): 0.4631	$\beta$ CH <sub>2</sub> OH (l'): 0.2526	65/35
C=O	$\alpha$ C=O (i): 0.4561	$\beta$ C=O (i'): 0.2536	64/36
			Moyenne : 65/35

### II.3.3. Aminolyse du carbonate de glycérol en milieu organique

#### II.3.3.1. Aminolyse par des monoamines primaires

Lors de notre étude, le carbonate de glycérol et une amine primaire ayant une chaîne alkyle variée ( $\text{NH}_2\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $n=4, 6, 8, 12, 16, 18$  ou polypropylène glycol à amine terminale) (Tableau II- 2), sont amenés à réagir en quantités stœchiométriques à 50°C pendant 2 heures. L'avancement de la réaction est déterminé par analyse infrarouge du milieu réactionnel. On suit la disparition de la bande  $\nu$  C=O ( $1793 \text{ cm}^{-1}$ ) de la fonction cyclocarbonate du réactif et l'apparition de la bande  $\nu$  C=O ( $1685\text{-}1705 \text{ cm}^{-1}$ ) de la fonction uréthane du produit. Nous avons caractérisé les milieux réactionnels finaux sans purification préalable. En plus de la formation d'hydroxyuréthanes, cette réaction conduit à la formation d'un produit secondaire, le glycérol qui résulte de la réaction de décomposition du carbonate de glycérol.

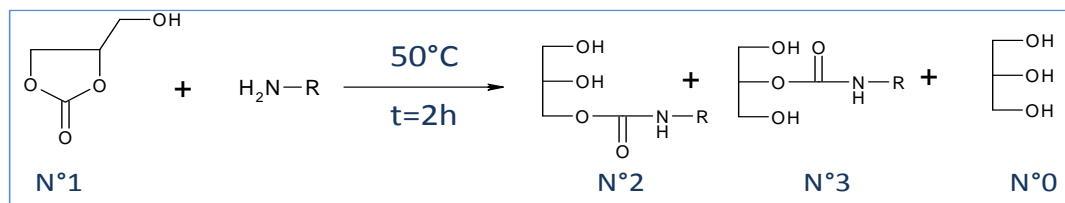


Figure II- 23: Réaction générale entre le carbonate de glycérol et une amine primaire avec R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>35</sub> et polypropylène glycol à amine terminale.

La conversion du carbonate de glycérol a été évaluée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) après deux heures de réaction (Tableau II- 22).

- Plus la longueur de la chaîne alkyle de l'amine augmente, plus le taux de conversion diminue. La réaction stœchiométrique à 50°C est totale en 2 heures pour des amines contenant moins de 12 atomes de carbone (Essais 1 à 5). L'amine devient moins réactive à des longueurs de chaînes alkyles supérieures à 12.
- Pour de longues chaînes alkyles saturées (C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>), à 50°C, le taux de conversion est compris entre 70% et 80%. Pour mémoire, ces amines sont solides à 50°C. Le taux de conversion peut être influencé par une augmentation de la température. A 80°C, ce dernier atteint alors 90 à 100%. De ce fait, la réactivité de l'amine diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. L'encombrement stérique de ces chaînes alkyles à nombre de carbone élevé est probablement à l'origine de cet effet. De plus, plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, moins les systèmes CG/ amine sont miscibles et moindre sont les interactions entre les molécules dans le système. Ceci engendre une diminution du taux de conversion du carbonate de glycérol et la viscosité des molécules qui en résultent augmente ( $\eta_{80^\circ\text{C}} \text{ C}_{18} = 0,2601 > \eta_{80^\circ\text{C}} \text{ C}_8 = 0,0762 \text{ Pa.s}$ ).
- De même, une amine primaire sur un carbone secondaire est plus réactive qu'une amine primaire sur un carbone tertiaire (Essai 11). Le taux de conversion n'est que de 20 % à 50 °C en raison de la faible réactivité de l'amine présente sur ce polymère en position terminale et de l'encombrement stérique de la chaîne alkyle autour de l'amine. Augmenter la température permet ici encore d'améliorer la conversion. Toutefois, il est nécessaire d'ajouter un excès d'amine et d'augmenter la durée de la réaction pour atteindre un taux de conversion de 100% (Essais 12, 13 et 14).

**Tableau II- 22: Taux de conversion du carbonate de glycérol, évalué par CPG pour l'aminolyse du CG par des amines primaires.**

Essai	R	T°C	t (h)	Ratio	Conversion
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	2	1:1	100
2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	50	2	1:1	100
3	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	50	2	1:1	100
4	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	50	2	1:1	100
5	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	50	2	1:1	98
6	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	50	2	1:1	80
7		80	2		100
8	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	50	2	1:1	72
9		80			90
10	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	50	2	1:1	100
11	Jeffamine®	50	2	1:1	20
12		80	2	1:1	44
13		80	2	1:1,4	60
14		90	4	1:1,4	100

Les ratios  $\alpha/\beta$  déterminés par les 3 techniques de dosage (HPLC, <sup>13</sup>C RMN et CPG) sont donnés dans le Tableau II- 23. Les 3 techniques fournissent les mêmes ratios  $\alpha/\beta$  et conduisent aux mêmes conclusions. Ceci démontre la reproductibilité des mesures et la fiabilité de ces 3 méthodes de dosage impliquant la séparation et/ou le calcul du ratio  $\alpha/\beta$  des hydroxyuréthanes. Dans le cas des Essais **6-13**, le ratio  $\alpha/\beta$  est indépendant de la température et de l'avancement de la réaction quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle aliphatique (chaînes longues). Ce résultat est en accord avec les études bibliographiques [17, 23].

Tomita et coll. [24] ont démontré que la sélectivité est favorisée vers la formation de l'isomère  $\alpha$ . Nos résultats ont démontré que la longueur de la chaîne alkyle de l'amine affecte la régiosélectivité de l'ouverture du cyclocarbonate (Figure II- 24). Plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus le ratio  $\alpha/\beta$  est déplacé vers la formation de l'isomère  $\beta$ .

Tableau II- 23: Ratios  $\alpha/\beta$  hydroxyuréthanes déterminés par HPLC (b),  $^{13}\text{C}$  RMN (c) et CPG (d).

Essais	R	T°C	Conversion <sup>a)</sup>	$\alpha/\beta^b)$	$\alpha/\beta^c)$	$\alpha/\beta^d)$
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	100	75/25	75/25	76/24
2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	50	100	72/28	71/29	72/28
3	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	50	100	60/40	59/41	56/44
4	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	50	100	68/32	65/35	68/32
5	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	50	98	58/42	57/43	N.D.
6	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	50	80	N.D.	49/51	N.D.
7		80	100		49/51	
8	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	50	72	N.D.	50/50	N.D.
9		80	90		50/50	
10	Jeffamine ®	50	20	N.D.	51/49	N.D.
11		80	44		51/49	
12		80	60		51/49	
13		90	100		51/49	

La régiosélectivité tend vers l'équilibre 50/50 pour un nombre de carbone supérieur à 12. Ceci est confirmé pour un polymère à haut poids moléculaire qui conduit à un ratio  $\alpha/\beta$  de 51/49 (Tableau II- 23, Essais 10-13). L'encombrement stérique dû à une chaîne aliphatique longue de l'amine semble être le facteur majeur responsable de la modification de la constante de vitesse d'ouverture du cycle et donc la modification de la sélectivité. De plus, les propriétés physico-chimiques de l'amine et des molécules qui en résultent peuvent être l'un des facteurs influençant la régiosélectivité d'ouverture du carbonate de glycérol. Plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus les températures de fusion et viscosité de l'amine et de l'hydroxyuréthane qui en résulte augmentent. Ce phénomène modifie la régiosélectivité d'ouverture du carbonate de glycérol en conduisant à un équilibre entre les deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes. Nous pouvons de même confirmer notre résultat par la modélisation moléculaire (Partie II.2.5.). Pour une petite chaîne alkyle allant de C<sub>4</sub> à C<sub>8</sub>, l'enthalpie de formation de l'isomère est nettement supérieure à celle de l'isomère  $\beta$  tandis que pour une longue chaîne alkyle, ces dernières sont sensiblement équivalentes pour les 2 isomères.

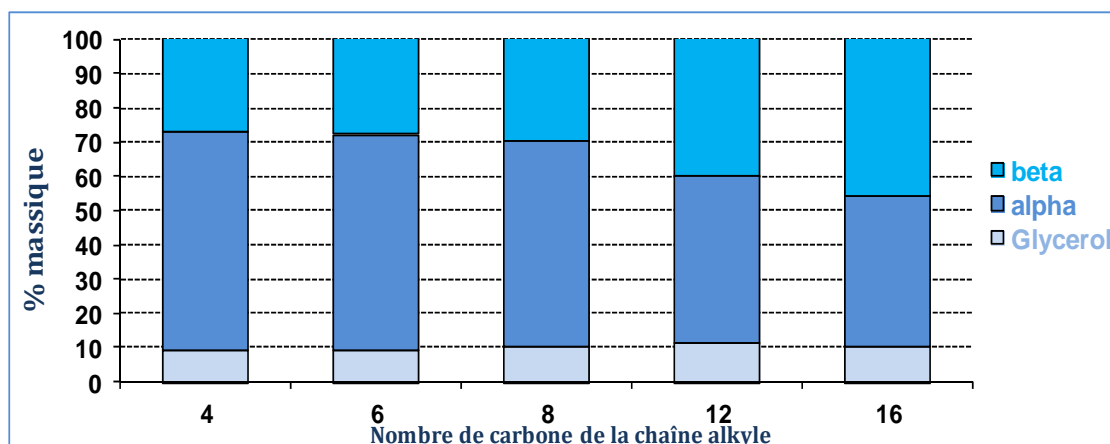


Figure II- 24: Pourcentages massiques en  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes déterminés par  $^{13}\text{C}$  RMN en fonction de la longueur de la chaîne alkyle.

Nous avons obtenu une différence de sélectivité  $\alpha/\beta$  en fonction de la longueur de la chaîne alkyle avec une tendance à l'équilibre pour les unités glycéryliques des N-alkylhydroxyuréthanes à longues chaînes carbonées. Ce résultat s'oppose à la régiosélectivité des monoglycérides qui est toujours en faveur de l'isomère  $\alpha$  quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée.

### II.3.3.2. Aminolyse par des monoamines secondaires

Le carbonate de glycérol et une amine secondaire ayant une chaîne alkyle aliphatique ( $\text{R-NH-R}'$  avec  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$  et  $\text{R}' = \text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) (Tableau II- 2), sont amenés à réagir en quantités stœchiométriques à  $50^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Nous avons caractérisé les milieux réactionnels sans purification préalable. Les techniques analytiques mises en œuvre sont identiques à celles de l'étude de l'aminolyse du carbonate de glycérol par les amines primaires.

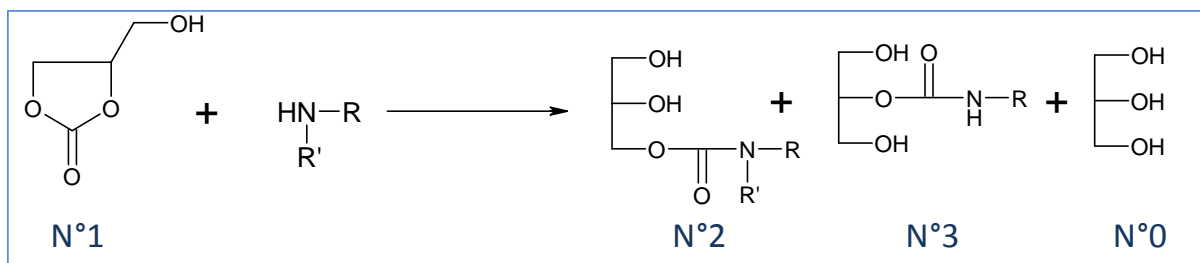


Figure II- 25: Réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol par une amine secondaire



**Tableau II- 24: Pourcentages massiques et ratios en  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes déterminés par HPLC a), RMN  $^{13}\text{C}$  (zggig) b) CPG c)**

Essais	R'	T°C	t (h)	Ratio	Conversion	%HU	$\alpha/\beta$ a)	$\alpha/\beta$ b)	$\alpha/\beta$ c)	% $\alpha$	% $\beta$
15	CH <sub>3</sub>	50	2	1:1	50	49	57/43	58/42	58/42	29	21
16		80	4	1:1,4	95	95	57/43	58/42	58/42	58	42
17	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	50	2	1:1	30	29	53/47	52/46	52/46	15	13
18		80	4	1:1,4	70	69	53/47	52/46	52/46	36	32
19		90	4	1:1,8	95	94	53/47	52/46	52/46	49	43

A 50°C, la réactivité moindre des amines secondaires conduit à des conversions de seulement 50 % avec la N-méthylbutylamine et de 30 % avec la N-éthylbutylamine (Tableau II-24). Nous constatons qu'avec un excès d'amine secondaire et une élévation de la température, le taux de conversion du carbonate de glycérol augmente. Les raisons probables de cette faible conversion sont la faible nucléophilicité et l'effet stérique de l'amine secondaire.

De même, que pour une amine primaire, plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus le taux de conversion du carbonate de glycérol diminue.

De plus, l'utilisation d'une amine secondaire à la place d'une amine primaire améliore la sélectivité vers l'isomère  $\beta$ . Nous obtenons un ratio  $\alpha/\beta$  de 58/42 pour le N-méthylbutylhydroxyuréthane et de 52/46 pour le N-éthylbutylhydroxyuréthane. De ce fait, une amine secondaire améliore probablement la sélectivité vers l'isomère  $\beta$ . La raison proposée est celle du plus haut effet stérique de l'amine secondaire et la tendance à la régiosélectivité d'ouverture du cyclocarbonate vers un équilibre  $\alpha/\beta$ .

### II.3.3.3. Aminolyse par des diamines et des triamines

Le carbonate de glycérol et 3 diamines primaires de formule NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-NH<sub>2</sub> (HDMA), NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (DETA) et NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (TETA) (Tableau II-2), sont amenés à réagir en quantités stœchiométriques ( $R = n \text{ amine} / n_{\text{CG}} = 1/2$ ) à 60°C pendant 3 heures.

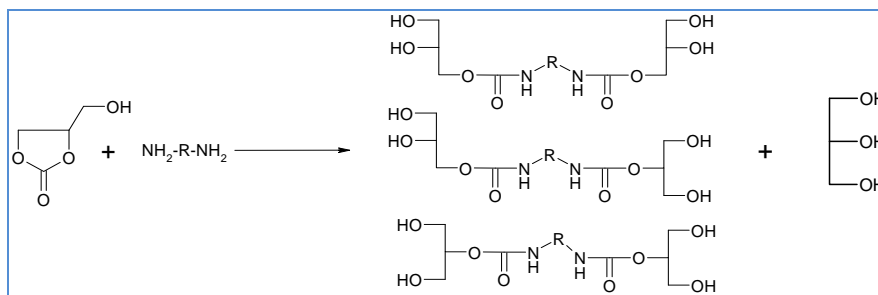


Figure II- 26: Réaction de diaminolyse du carbonate de glycérol par une diamine primaire

Ici encore, et à l'identique des calculs présentés pour les amines primaires, l'intégrale des signaux de carbones en zgg  $^{13}\text{C}$  RMN préalablement attribués permet de calculer le ratio  $\alpha/\beta$ .

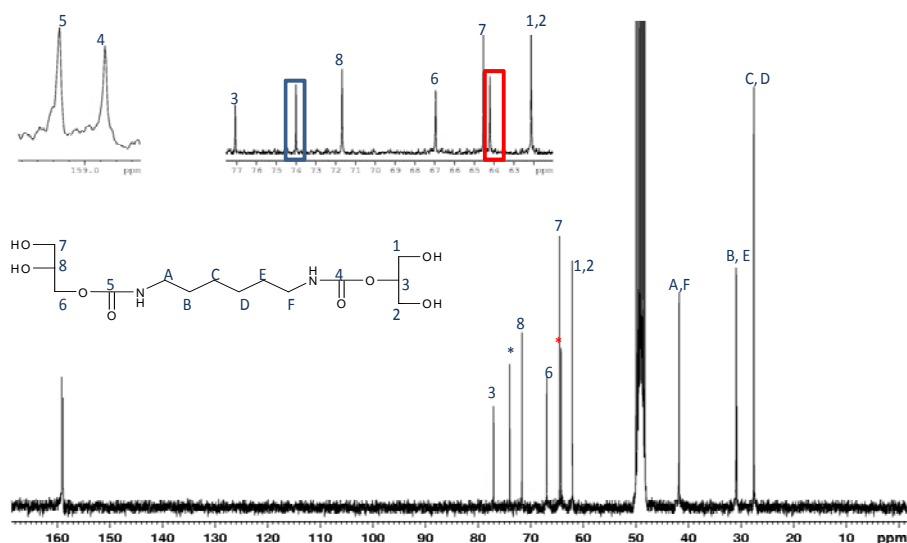


Figure II- 27: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (zgg, 75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  N', N'-hexadihydroxyuréthanes obtenus de la réaction du carbonate de glycérol avec l'hexadiamine (\*=glycérol, rouge =  $\text{CH}_2\text{OH}$ , bleu=  $\text{CH-OH}$ )

Pour les dihydroxyuréthanes synthétisés à partir de l'hexadiamine, nous avons calculé le ratio  $\alpha/\beta$  pour chacun des couples de carbone caractéristiques (Figure II-26):

- Des groupements carbonyles  $\alpha$  et  $\beta$  ( $\text{C=O}$ ) (4) et (5): 62/38
- Des groupements  $\text{CH-OH}$  (8) et  $\text{CH-O}$  (3): 68/32
- Des groupements  $\text{CH}_2\text{-O}$  (6) et  $\text{CH}_2\text{-OH}$  (1) : 68/32
- Des groupements  $\text{CH}_2\text{-OH}$  (7) et (1) du  $\alpha$  et du  $\beta$  : 69/31

Le mélange d'hydroxyuréthanes  $\alpha$  et  $\beta$  à partir de l'hexadiamine présente un ratio  $\alpha/\beta$  moyen de 67/33. La méthode de dosage préalablement développée par  $^{13}\text{C}$  zgg est exploitable ici encore.

Soulignons toutefois que ce ratio correspond aux proportions de lien  $\alpha$  et de lien  $\beta$  dans les 3 isomères hydroxyuréthanes de position envisageables :  $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\alpha$ - $\beta$  et  $\beta$ - $\beta$ . Statistiquement, les liens  $\alpha$ - sont majoritaires.

Un spectre zgig  $^{13}\text{C}$  RMN des  $\alpha$ - et  $\beta$ -hexadihydroxyuréthanes, exposé Figure II- 27 à titre d'illustration pour l'attribution des signaux  $^{13}\text{C}$ , met en évidence, en plus des différents isomères  $\alpha$  et  $\beta$ , la présence de glycérol mais aussi l'absence de carbonate de glycérol dans le milieu. Le taux de conversion du carbonate de glycérol est de 100%. Il est à souligner, que les composés monohydroxyuréthanes n'apparaissent pas lors de l'analyse de ce milieu réactionnel.

Prenons le cas d'une triamine, le carbonate de glycérol et la tris (2-aminoéthyl)amine (Tableau II- 2), sont amenés à réagir en quantités stœchiométriques (1 mole de triamine réagira avec 3 moles de CG) à  $90^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Le suivi de la réaction est déterminé par analyse infrarouge du milieu réactionnel.

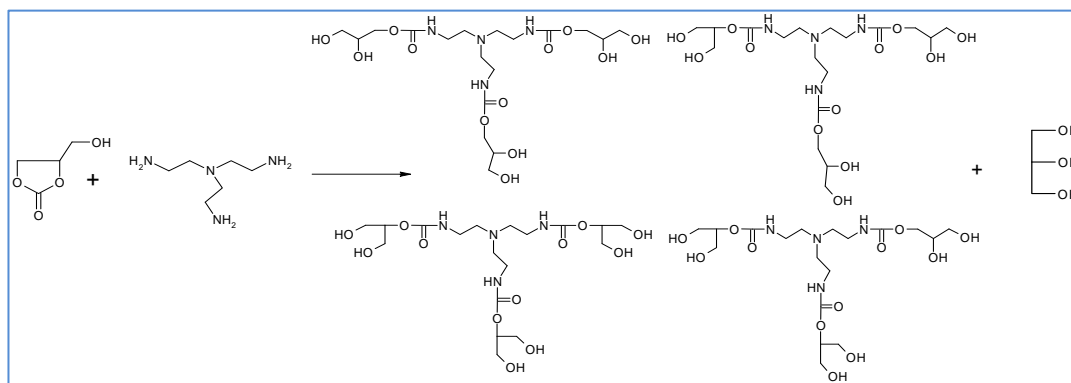


Figure II- 28: Réaction de triaminolyse du carbonate de glycérol par une Tris (2-aminoéthyl) amine

La structure des trihydroxyuréthanes a été investiguée par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure II- 29) et confirmée par SMHR (Figure II- 3). La RMN  $^{13}\text{C}$  confirme la présence de glycérol et l'absence de réactifs résiduels mais aussi l'absence de monohydroxyuréthanes ou de dihydroxyuréthanes. Ce résultat a été confirmé par la spectrométrie de masse à haute résolution (Figure II- 3).

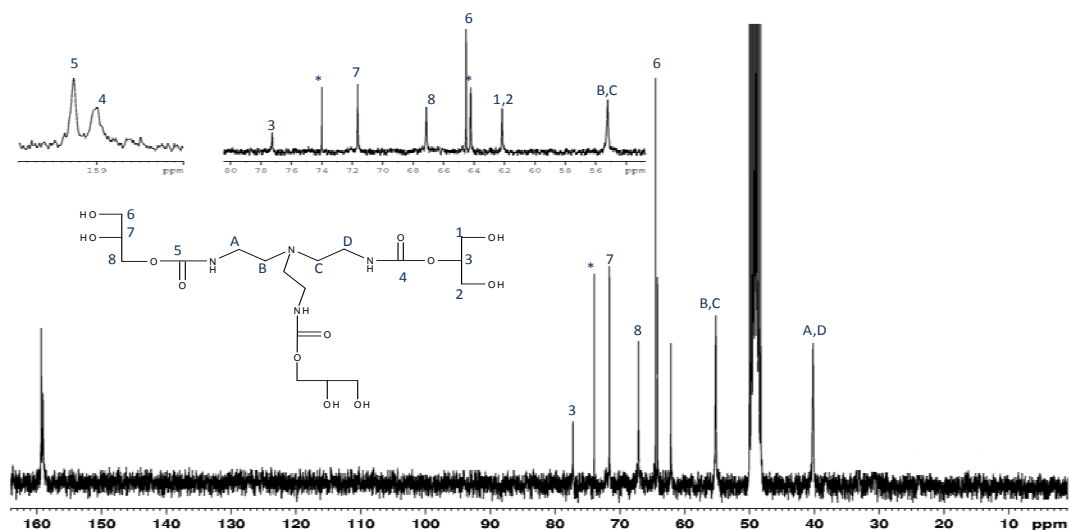


Figure II- 29: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (zgig, 75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) des liens  $\alpha$  et  $\beta$  N, N', N''-trihydroxyuréthanes obtenus par la réaction du carbonate de glycérol avec la Tris (2-aminoéthyl) amine (\*=glycérol)

Par extrapolation de la méthode établie pour les diamines, le ratio  $\alpha/\beta$  déterminé par RMN  $^{13}\text{C}$  (zgig) est de 75/25. Les liens  $\alpha$  caractéristiques des isomères  $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$  et  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$  sont donc aussi majoritaires. Cependant, nous pouvons remarquer que, pour une longueur de chaîne alkyle identique, quel que soit le nombre de fonctions amines primaires du réactif, le ratio  $\alpha/\beta$  est approximativement le même. Pour une chaîne alkyle de 6 carbones, le ratio  $\alpha/\beta$  est de l'ordre de 70/30 pour l'addition d'une monoamine, d'une diamine ou d'une triamine sur le carbonate de glycérol. Il semble donc que le ratio  $\alpha/\beta$  soit indépendant du nombre de fonctions amines primaires du réactif.

#### II.3.3.4. Etude de la formation de glycérol lors de l'aminolyse en milieu organique

Un autre fait expérimental est la présence de glycérol dans le milieu provenant de la réaction concurrente de décomposition du carbonate de glycérol (CG) (Figure II- 23). Au cours de l'étude de la synthèse du carbonate de glycérol, différents auteurs ont mis en évidence sa capacité à se dégrader sous certaines conditions. En 1996, la Scott Paper Company [25] publie un brevet dans lequel la synthèse de polymères par libération de  $\text{CO}_2$  sur des carbonates organiques tel que les carbonates d'alkylène ou le carbonate de glycérol est présentée. Les auteurs mettent en évidence les agents chimiques capables d'abaisser la

température de libération du CO<sub>2</sub>, choisie comme point de repère de la dégradation des composés cyclocarbonates dont le carbonate de glycérol. Après avoir additionné 5% massique d'agent chimique aux 20 mL de carbonate de glycérol introduits dans un tube à essai, le milieu réactionnel est chauffé progressivement jusqu'à apparition des premières bulles, caractéristiques du dégagement de CO<sub>2</sub>. Ils ont constaté que le ZnCl<sub>2</sub> (température d'élimination du CO<sub>2</sub> de 78°C), l'AlCl<sub>3</sub> (68°C), les bases alcalines (NaOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 108 et 80°C) et les acides inorganiques (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85 et 75°C) sont les additifs qui génèrent une température de début d'élimination de CO<sub>2</sub> plus basse et donc une dégradation du carbonate de glycérol plus rapide. Okamoto [26] en 1991 aboutit à la même conclusion. La température de dégagement de CO<sub>2</sub>, d'après ces travaux est abaissée jusqu'à 80°C avec le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 75°C avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 68°C avec AlCl<sub>3</sub>. Yoo [27] a étudié la stabilité chimique du carbonate de glycérol via l'oligomérisation de ce dernier en présence de différents catalyseurs sous des conditions opératoires relativement fortes (T>130°C et P>15 mbar). Il révèle que quel que soit le catalyseur testé, la polymérisation du carbonate de glycérol s'accompagne d'un fort dégagement gazeux.

Matéo [28] a déterminé la température à laquelle sont observées les premières bulles de CO<sub>2</sub> lorsque le carbonate de glycérol est mis en présence d'acides, de bases et de sels inorganiques. Les résultats obtenus dans les conditions d'élimination du CO<sub>2</sub> avec ou sans agitation sont exposés dans le Tableau II- 25. Elle constate que, dans tous les cas, les températures sont beaucoup plus faibles en présence d'une agitation. Le carbonate de glycérol peut être conditionné, à température ambiante en présence de catalyseurs acides ou basiques sans dégradation notable. Toutefois, les catalyseurs basiques semblent les plus propices à induire une dégradation du carbonate de glycérol.

**Tableau II- 25: Température d'élimination du CO<sub>2</sub> dans le cas du carbonate de glycérol en présence de différents agents chimiques [28].**

Milieux	Constituants	Température de début de libération de CO <sub>2</sub> (°C)	
		Sans agitation	Avec agitation (500 tours/min)
1	CG	184	108
2	CG+ NaOH solide	80	30
3	CG + NaOH aqueux	120	42
4	CG + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90	30
5	CG + ZnSO <sub>4</sub>	184	35
6	CG + HCl	100	35
7	CG + H <sub>2</sub> O	110	40

Cette étude de décomposition du carbonate de glycérol n'a jamais été réalisée en présence de bases aminées. Nous avons pu réaliser, lors de nos travaux, une étude sur la décomposition du carbonate de glycérol en glycérol lors de la réaction d'aminolyse à 50°C et sous agitation à 500 tours/mn.

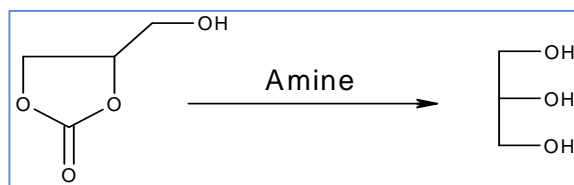


Figure II- 30: Décomposition du carbonate de glycérol en présence d'amine

Le glycérol a été dosé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par RMN <sup>13</sup>C zgg. Comme le montre le Tableau II- 26, le pourcentage de glycérol à 50°C formé est stable aux alentours de 10% quelle que soit l'amine utilisée (Essais 1-9). La raison probable de formation de glycérol est que l'amine joue le rôle de catalyseur pour la décomposition du carbonate de glycérol en glycérol. Ainsi, cette amine joue un double rôle dans la réaction d'aminolyse, réactif et catalyseur. Cette même réaction a été réalisée en présence de butylamine, à 25 °C et sous une vitesse d'agitation de 500 tr/min, nous obtenons une quantité de 4 % de glycérol dans le milieu. Le pourcentage de glycérol formé lors de la décomposition du carbonate de glycérol par une amine diminue en utilisant une amine moins réactive. Comme par exemple, dans le cas du polypropylène glycol avec une amine terminale (Essais 10-13), la réactivité de l'amine est inférieure et la quantité de glycérol formé est limitée (< 5%) dans les mêmes conditions (T=50°C et V<sub>agitation</sub> = 500 tours/min).

Tableau II- 26: Pourcentage massique en N-alkylHU et en glycérol déterminés par CPG a) ou RMN <sup>13</sup>C (Zgig) b)

Essais	R	T°C	%HU	% glycérol <sup>a)</sup>	% glycérol <sup>b)</sup>
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	91	9	9,5
2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	50	90	9	9,9
3	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	50	85	10	10,3
4	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	50	90	11	10,2
5	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	50	87	11	10,6
6	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub>	50	73	7	N.D.
7		80	90	10	10,5
8	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	50	92	8	8,0
9		80	88	12	10,5
10	Jeffamine®	50	18	2	
11		80	42	2	
12		80	58	2	< 5 %
13		90	98	2	

Dans le cas des amines secondaires, moins réactives, la quantité de glycérol générée est beaucoup plus faible ( $\approx 1\%$ ). Ceci est probablement dû à l'activité basique faible ( $pK_b$  butylamine=3,55;  $pK_b$  N-méthylbutylamine=3,1) et au plus haut effet stérique de l'amine secondaire.

Dans le cas des polyamines (diamines et triamines), plus réactives, la quantité de glycérol formée est supérieure. Elle est de 13% avec une diamine et de 16% avec une triamine. Cette quantité est accrue par l'activité catalytique de la diamine (ou la triamine) qui joue le rôle de catalyseur dans la réaction de décomposition du CG et un double rôle de réactif et catalyseur dans la réaction de diamino-lyse (ou triamino-lyse) du carbonate de glycérol.

De ce fait, nous pouvons classer nos amines vis-à-vis de la décomposition du carbonate de glycérol en glycérol par ordre de réactivité décroissante comme suit : triamine > diamine > monoamine I aire > monoamine II aire. Plus la base amine organique est forte et réactive, plus la teneur en glycérol est élevée. Cette chimie de décomposition du carbonate de glycérol en glycérol semble être sous contrôle thermodynamique. Plus la température de la réaction diminue, moins la décomposition est importante.

### II.3.4. Aminolyse du carbonate de glycérol en milieu hydroorganique

De nos jours, l'utilisation de l'eau comme solvant en chimie attire de plus en plus l'attention du monde académique. L'eau, utilisée comme solvant, a un avantage environnemental et économique par rapport aux solvants traditionnels organiques du fait de ses disponibilités, non toxicité et éco-compatibilité. Dans certains cas, les solvants très polaires augmentent les vitesses de réaction et améliorent les sélectivités. Enfin, le plus important dans la chimie des lipides est le fait que l'eau accélère la formation de produit secondaire. Pour une application réussie de l'eau comme solvant, la stabilité hydrolytique des réactifs doit être déterminée.

Matéo et coll. [28] ont démontré que le carbonate de glycérol est susceptible de s'hydrolyser partiellement pour former du glycérol et du gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) à basse température en présence de 5% (en masse) d'eau sous agitation. Cette décomposition, comme nous venons de le montrer, est accélérée en présence de bases et d'agitation.

Malkemus et coll. [29] ont étudié la réaction d'aminolyse du carbonate d'éthylène avec l'ammoniaque à 50°C. Cette réaction conduit à la formation d'alkyhydroxyuréthane. Aucune formation de produit d'hydrolyse tel que l'éthylène glycol n'a été démontrée.

Ochiai et coll. [30] ont décrit la réaction de d'aminolyse d'un biscyclocarbonate dans l'eau. L'addition nucléophile de la butylamine sur un biscycle hydrophobe conduit effectivement à un hydroxyuréthane, accompagné d'hydrolyse des biscyclocarbonates en diols. Le ratio hydroxyuréthane/diol obtenu est de 84/16. L'utilisation de biscycles moins hydrophobes comme l'utilisation d'un biscycle ayant un  $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$  conduit à une hydrolyse totale des biscycles en diols.

La cinétique de disparition de l'amine et des carbonates cycliques a été étudiée par plusieurs auteurs [17, 31-33]. Cependant la cinétique de formation du glycérol comme sous-produit de la réaction d'aminolyse n'a jamais été étudiée.

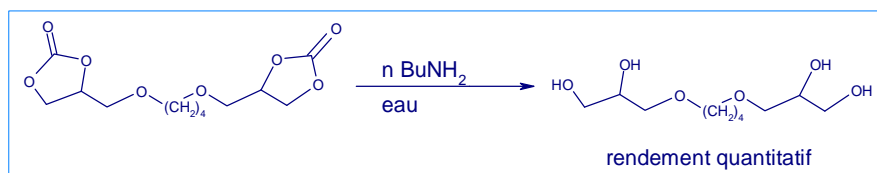


Figure II- 31: Addition nucléophile de la butylamine sur un bicyclocarbonate dans l'eau à 70°C [30].

Nous avons étudié l'aminolyse du carbonate de glycérol en milieu hydroorganique par des amines primaires aliphatiques ( $\text{NH}_2\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $n=0, 4, 6, 8$ ) (Tableau II- 2). Le choix de ce milieu s'explique par la possibilité d'exploiter le caractère co-solvant de ces amines aliphatiques



dont la longueur de chaîne engendre une solubilité dans le solvant retenu. Dans tous les cas, le carbonate de glycérol et l'amine ont été totalement consommés. Les produits de la réaction ont été dosés avec les mêmes méthodes analytiques que pour les essais sans solvant.

Le milieu hydroorganique est constitué initialement de carbonate de glycérol, d'amine aliphatique et d'eau. Les réactifs sont miscibles avec l'eau tant que l'amine aliphatique présente un nombre de carbone inférieur à 12. L'amine et l'eau sont deux nucléophiles en compétition.

Comme le montre la Figure II- 32, plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus la sélectivité  $\alpha/\beta$  est déplacée vers la formation de l'isomère  $\beta$  quand le nombre d'atomes de carbone augmente. De plus, la quantité de glycérol formée diminue. La différence d'hydrophobicité de l'amine est la raison probable de cette nette différence. L'octylamine plus hydrophobe, exclut certainement l'eau des fonctions carbonates. L'octylamine empêche l'effet de solvatation et limite la décomposition du carbonate de glycérol.

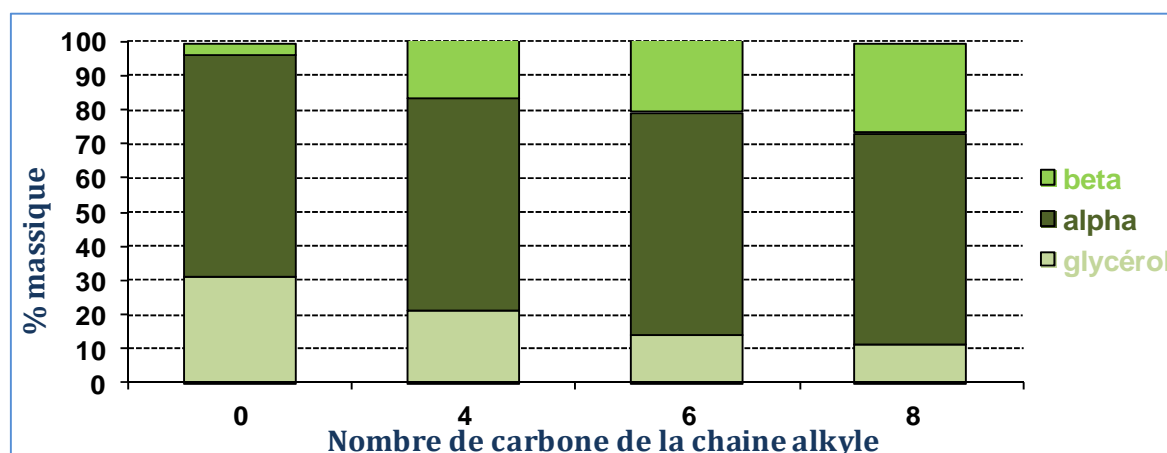


Figure II- 32: Pourcentage massique en  $\alpha$ ,  $\beta$  hydroxyuréthanes et glycérol en milieu hydroorganique en fonction de la longueur de la chaîne alkyle de l'amine.

Nous avons suivi par CPG la cinétique de formation du glycérol pour différentes réactions d'aminolyse. Nous avons obtenu une variation dans la vitesse de formation du glycérol entre les différentes amines nucléophiles utilisées.

Dans le cas particulier de l'ammoniaque, la réaction est très rapide. Elle conduit à une consommation rapide du carbonate de glycérol en 15 minutes de réaction. Cette réaction conduit aussi à la formation d'hydroxyuréthanes. L'isomère en position  $\alpha$  est en large excès avec un ratio  $\alpha/\beta$  de 95/5. En présence d'ammoniaque et à 5 minutes de réaction, la quantité de glycérol mesurée est de 8%. Après ceci, l'hydrolyse de la fonction uréthane prend place et la quantité de glycérol augmente progressivement au cours du temps. A 2 heures, la quantité de glycérol est de 30%.

Pour une amine de chaîne alkyle plus longue, la vitesse de formation du glycérol est sensiblement plus lente. A 15 minutes de réaction, la décomposition du carbonate de glycérol commence. La quantité de glycérol formé est de 6,5% pour la butylamine, 5,8% pour l'hexylamine et 5,5 % pour l'octylamine. A la fin de la réaction, les quantités de glycérol sont respectivement de 21 %, 14% et 11% pour ces mêmes amines. La consommation totale du carbonate de glycérol est systématiquement observée après deux heures de réaction (Figure II-33).

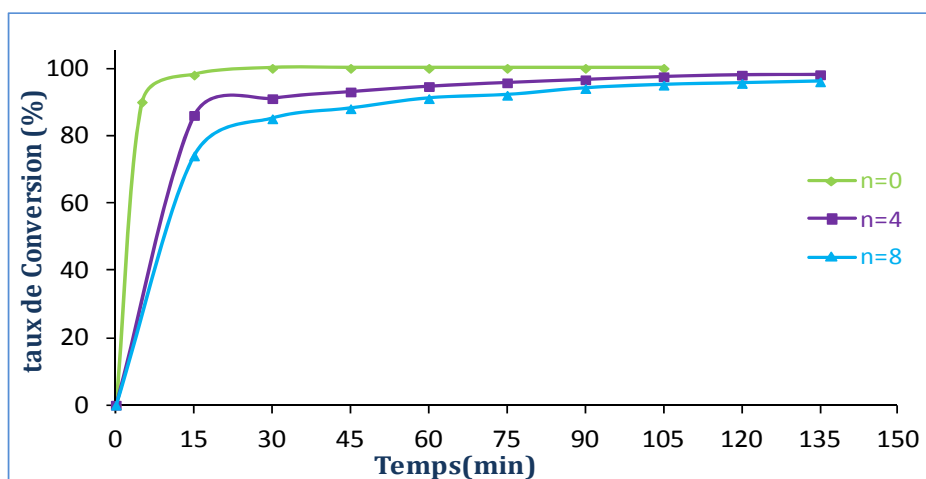


Figure II- 33: Disparition du carbonate de glycérol dans la réaction d'aminolyse avec l'ammoniaque (R : H), la butylamine (R : C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) et l'octylamine (R : C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) en milieu hydro-organique.

Pour des molécules d'alkylamine à courte chaîne alkyle, une compétition entre l'aminolyse et la décomposition du carbonate de glycérol est mise en évidence. La réaction de décomposition est favorisée par la mobilité de l'eau pour atteindre les cyclocarbonates. Cette exaltation de la décomposition du carbonate de glycérol est limitée par des chaînes alkyles plus longues, qui ont tendance à exclure l'eau et limiter son accès aux fonctions cyclocarbonates. Il semble que le caractère hydrophile généré au système alkylamine/eau à chaîne alkyle courte confère un degré de liberté élevé aux molécules d'eau tandis que celui-ci est freiné dans le système alkylamine/eau à tendance hydrophobe. Le caractère hydrophobe de ces systèmes milite en faveur de l'aminolyse, ce qui diminue la réaction de décomposition du carbonate de glycérol en glycérol. Ces derniers cèdent la place aux systèmes N-alkylhydroxyuréthanes. Ces produits d'aminolyse se comportent comme des agents de surface capables de structurer les interfaces in-situ. Ceci est confirmé par Pelet et coll. [18] qui ont montré les propriétés surfactives des N-alkylhydroxyuréthanes dans des formulations actives choisies.

Lors de la réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol, la vitesse de formation du glycérol décroît dans l'ordre :  $\text{NH}_4\text{OH} > \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 > \text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ . Nous avons calculé la constante de vitesse  $k$  de formation du glycérol pour chaque amine.

Les vitesses de réaction sont exprimées par l'Equation:

$$\text{Equation I- 11} \quad \frac{-dC}{dt} = kC^2 \quad (C : \text{concentration en carbonate de glycérol})$$

L'Equation I- 12 peut être transformée par intégration en équation I-12 :

$$\text{Equation I- 12} \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$$

La Figure II- 34 illustre la corrélation entre le temps de réaction et  $1/C-1/C_0$ . Une relation linéaire est observée. La pente de la régression fournit la constante de formation du glycérol:  $k_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,5035 \text{ (g.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ ,  $k_{\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2} = 1,054 \text{ (g.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$  et  $k_{\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2} = 0,6223 \text{ (g.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$ . Ces résultats confirment l'influence de l'amine utilisée dans la réaction de décomposition du carbonate de glycérol.

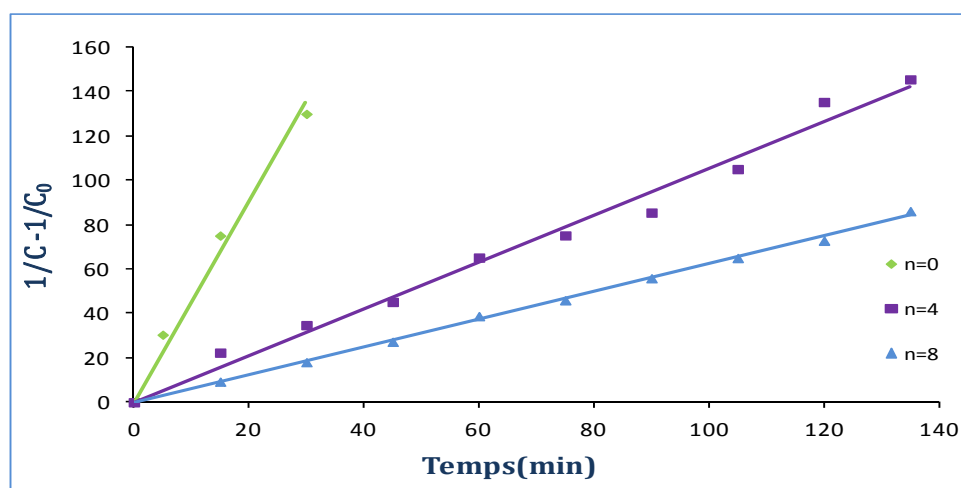


Figure II- 34: Relation temps-( $1/C-1/C_0$ ) dans la réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol avec l'ammoniaque (R :H), la butylamine (R : $\text{C}_4\text{H}_9$ ) et l'octylamine (R :  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ) à  $50^\circ\text{C}$  en milieu hydro-organique.

Comparativement à des essais sans solvant, la quantité de glycérol formée en milieu aqueux est supérieure. Ceci est dû au double effet nucléophile dans le milieu, d'une part de l'eau et d'autre part de l'amine. L'eau accroît considérablement la formation du produit de décarboxylation du carbonate de glycérol. La Figure II- 35 montre l'effet de l'eau sur la réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol. Nous pouvons remarquer que plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, moins l'eau influence la formation de glycérol.

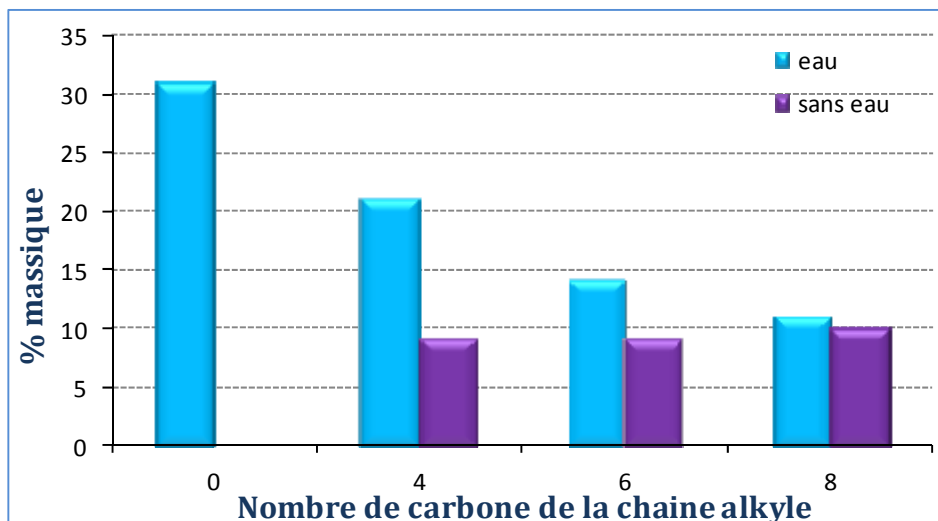


Figure II- 35: Quantité de glycérol formé en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle lors de la réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol en présence d'eau et sans solvant.

En conclusion, la réaction d'addition d'une amine sur le carbonate de glycérol dans un milieu aqueux dépourvu de solvant organique et de surfactant conduit effectivement à des hydroxyuréthanes, même si elle est accompagnée par une décomposition partielle du carbonate de glycérol en glycérol. Cette voie de synthèse est potentiellement applicable pour la préparation de nouvelles émulsions polyuréthanes, dans le respect de procédures respectueuses des vertus environnementales.

## II.4. Conclusion

Les uréthanes sont généralement synthétisés par réaction d'un isocyanate avec un alcool. En raison de la toxicité des isocyanates, la synthèse de composés à fonction uréthane par aminolyse du carbonate de glycérol constitue une alternative intéressante. Cette voie de synthèse contribue à la valorisation du glycérol via le carbonate de glycérol.

Cette réaction stœchiométrique mène à un mélange d'isomères  $\alpha$  et  $\beta$  hydroxyuréthanes en l'absence de catalyseur et dans des conditions de températures douces. Ce sont des composés de deuxième génération du glycérol. Nous obtenons des taux de conversions supérieurs à 87 % quelle que soit l'amine primaire. Par contre, le cycle 1,3-dioxolan-2-one du carbonate de glycérol est moins réactif vis-à-vis des amines secondaires. La réaction mène à un faible taux de

conversion qui peut être amélioré par l'augmentation de la température et l'utilisation d'un excès d'amine.

L'isomère  $\alpha$ -alkylhydroxyuréthane est le produit majoritaire de la réaction. Néanmoins, la sélectivité  $\alpha/\beta$  est affectée par la longueur de la chaîne alkyle de l'hydroxyuréthane. Plus on augmente le nombre de carbone de la chaîne alkyle, plus la régiosélectivité d'ouverture du cyclocarbonate se déplace vers la formation du  $\beta$ -alkylhydroxyuréthane. Le ratio  $\alpha/\beta$  est de 50/50 approximativement avec une amine secondaire. De plus, la sélectivité est indépendante de la température de la réaction.

D'autre part l'aminolyse entraîne la formation d'un sous-produit, le glycérol, issu de la décomposition du carbonate en milieu basique. Nous avons étudié la cinétique de formation du glycérol en milieu organique et hydroorganique. La formation de glycérol dans le milieu dépend de la réactivité de l'amine et du solvant utilisé. En présence d'eau, la formation du glycérol est significativement accrue et la formation de l'isomère  $\beta$ -alkylhydroxyuréthane est affectée. Cet effet est minimisé en présence d'une longue chaîne alkyle. Finalement, la réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol en présence d'amine secondaire est majoritaire et la formation du produit d'hydrolyse est limitée.

L'ensemble des travaux réalisés sur la synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes a donné lieu à une publication dans « Journal of the American Oil Chemists' Society » sous le titre : « Aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic and hydroorganic medium ». Cette publication se trouve en [Annexe N°IV](#).

Les techniques analytiques chromatographiques et spectroscopiques telles que l'infrarouge, les RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et les spectrométries de masse à basse et haute résolution nous ont permis d'acquérir de nombreuses informations sur la structure des N-alkylhydroxyuréthanes à chaîne alkyle variable. Les techniques HPLC, CPG et RMN  $^{13}\text{C}$  (zgig) ont permis le calcul du ratio  $\alpha/\beta$  alkylhydroxyuréthanes et ont mené à des résultats comparables. La chromatographie en phase gazeuse a permis le dosage du glycérol dans le milieu.

Les N-alkylhydroxyuréthanes et les monoglycérides présentent des structures très proches. Les propriétés physico-chimiques des N-alkylhydroxyuréthanes dépendent essentiellement de la longueur de la chaîne alkyle. Les viscosités et les températures de fusion augmentent avec la longueur de la chaîne alkyle. Les di et trihydroxyuréthanes sont beaucoup plus visqueux et présentent des températures de fusion inférieures à celles de leurs homologues monohydroxyuréthanes. Nous avons trouvé que les températures de fusion et les indices HLB des N-alkylhydroxyuréthanes étaient proches de ceux des monoglycérides. Ceci confère aux N-

alkylhydroxyuréthanes des propriétés tensioactives d'efficacité voisine de celle des monoglycérides.

Ces N-alkylhydroxyuréthanes ont servi de précurseurs pour la synthèse de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6 chaînons (5CGC et 6CGC).

## II.5. Références bibliographiques

1. Peyrou, G., *Valorisation du glycérol : synthèse et production de monoglycérides purs par condensation des acides gras et du glycidol catalysée par résine échangeuses d'anions*, Thèse INP, Toulouse **1996**.
2. Lucassen-Reynders, E.H., *Contact angles and adsorption on solid 1,2*, The Journal of Physical Chemistry **1963**, 67(5): 969-972.
3. Stimmel, B.F. and C.G. King, *Preparation and Properties of beta-Monoglycerides*, Journal of the American Chemical Society **1934**, 56(8): 1724-1725.
4. Malkin, T., *The polymorphism of glycerides*, Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids **1954**, 2(0): 1-50.
5. Karleskind, A., *Oils and Fats Manual, 1st Edition*, Lavoisier, **2003**.
6. Gilchrist, P.G. and H.A. Schuette, *Monoglycerides of the lower fatty acids*, Journal of the American Chemical Society **1931**, 53(9): 3480-3484.
7. Goldsmith, H.A., *Polyhydric Alcohol Esters of Fatty Acids. Their Preparation, Properties, and Uses*, Chemical Reviews **1943**, 33(3): 257-349.
8. Robinson, R.A. and R.H. Stockes, *Electrolytes Solutions*. 2nd ed Butterworth **1959**.
9. Steblyanko, A., W. Choi, F. Sanda, and T. Endo, *Addition of five-membered cyclic carbonate with amine and its application to polymer synthesis*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry **2000**, 38(13): 2375-2380.
10. Rosen, M., *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 3rd ed Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. September **2010**.
11. Ghose, A.K., A. Pritchett, and G.M. Crippen, *Atomic physicochemical parameters for three dimensional structure directed quantitative structure-activity relationships III: Modeling hydrophobic interactions*, Journal of Computational Chemistry **1988**, 9(1): 80-90.
12. Puisieux, F. and M.G. Seiller, *Les systèmes dispersés. Agents de surface*, Paris **1983**.
13. Figovski, O.L. and L.D. Shapovalov. *Polyurethane: Synthesis, Nano-structuring and Application, International Scientific and Technical Conference, Polymer*, **2005**.
14. Guan, J., Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao, and Q. Zheng, *Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane*, Industrial & Engineering Chemistry Research **2011**, 50(11): 6517-6527.

15. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amines: basic evaluation for synthesis of poly(hydroxyurethane)*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39: 162-168.
16. Garipov, R.M., Sysoev, V.A., Mikheev, V.V., Zagidullin, A.I., Deberdeev, R.Y., *Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions*, Dokl. Phys. Chem. **2003**, 5(393): 289.
17. Couvret, D., J.C. Brosse, S. Chevalier, and J.P. Senet, *Acrylic monomers containing a cyclic carbonate function. 2. Chemical modification of copolymers with pendant cyclic carbonate groups*, Makromolekulare Chemie **1990**, 191(6): 1311-19.
18. Pelet, S., *Valorisation du glycérol à travers l'étude de la réactivité chimique du carbonate de glycérol: Nouvelles voies de synthèse des esters de carbonate de glycérol et propriétés*, in Institut National Polytechnique, Toulouse, **1999**.
19. Ubaghs, L., N. Fricke, H. Keul, and H. Höcker, *Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization*, Macromolecular Rapid Communications **2004**, 25 (3): 517 - 521.
20. Rousseau, J., C. Rousseau, B. Lynikaite, A. Åkus, C. de Leon, P. Rollin, and A. Tatibouet, *Tosylated glycerol carbonate, a versatile bis-electrophile to access new functionalized glycidol derivatives*, Tetrahedron **2009**, 65(41): 8571-8581.
21. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39(6): 851-859.
22. Brettschneider, F., V. Jankowski, T. Ganthner, S. Salem, M. Nierhaus, A. Schulz, W. Zidek, and J. Jankowski, *Replacement of acetonitrile by ethanol as solvent in reversed phase chromatography of biomolecules*, Journal of Chromatography B **2009**, 878(9-10): 763-768.
23. Nobuhiro, K. and E. Takeshi, *Synthesis and properties of poly(hydroxyurethane)s*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **1993**, 31(11): 2765-2773.
24. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Self-Polyaddition of Six-Membered Cyclic Carbonate Having Fmoc-Protected Amino Group: Novel Synthetic Method of Polyhydroxyurethane*, Macromolecules **2001**, 34(22): 7601-7607.
25. Scott Paper Company, Organic carbonates as foaming agents, US. patent 1 049 642, **1996**.
26. Okamoto, Y., *Cationic ring-opening polymerization of lactones in the presence of alcohols*, Makromol.Chem.Macromol.Symp. **1991**, 42(2-3): 133-137.
27. Yoo, J.W., *Valorisation du glycérol, Mise au point d'un procédé de carbonatation du glycérol en carbonate de glycérol et synthèse du glycidol*, Thèse INP Toulouse, spécialité sciences des Agroressources, Toulouse, **1998**.



28. Matéo, S., *Propriétés physico-chimiques et réactivité du carbonate de glycérol, Faisabilité de l'obtention des  $\alpha$ -Monoethers de glycérol et propriétés solvantes*, Thèse I.N.P. Toulouse, Spécialité sciences des Agroressources, Toulouse, **1999**.
29. Malkemus, D.J., *Hydroxy carbamates and process of producing same*, Jefferson company, US patent 2627524 **1953**.
30. Ochiai, B., Y. Satoh, and T. Endo, *Nucleophilic polyaddition in water based on chemo-selective reaction of cyclic carbonate with amine*, Green Chemistry **2005**, 7(11): 765-767.
31. Bürgel, T. and M. Fedtke, *Reactions of cyclic carbonates with amines: Model studies for curing process*, Polymer Bulletin **1991**, 27(2): 171-177.
32. Hidetoshi Tomita, F.S.T.E., *Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39(23): 4091-4100.
33. Ochiai, B., M. Matsuki, T. Miyagawa, D. Nagai, and T. Endo, *Kinetic and computational studies on aminolysis of bicyclic carbonates bearing alicyclic structure giving alicyclic hydroxyurethanes*, Tetrahedron **2005**, 61(7): 1835-1838.

**CHAPITRE III : Synthèse et  
caractérisation de carbonates  
cycliques glycéryliques à 5- et 6-  
chaînon porteurs de fonctions  
uréthanes exocycliques**

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînes porteurs de fonctions uréthanes exocycliques .....115

### III.1. INTRODUCTION .....118

### III.2. ANALYSE STRUCTURALE DE CARBONATES CYCLIQUES GLYCÉROLIQUES A 5- ET 6- CHAINONS SUBSTITUES PAR LES N-ALKYLURETHANES .....122

*III.2.1. Analyses structurales de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaînes substitués par les N-alkyluréthanes par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectrométrie de masse (SM)..... 122*

*III.2.2. Analyse des carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînes porteurs de groupes N-alkyluréthanes de par chromatographie en phase liquide..... 125*

*III.2.3. Analyse des carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînes substitués par les N-alkyluréthanes par RMN..... 125*

*III.2.3.1. Influence du motif cyclocarbonate sur le déplacement chimique des carbones du motif glycérolique ..... 128*

*III.2.4. Conclusion..... 130*

### III.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CARBONATES CYCLIQUES GLYCÉROLIQUES A 5- ET 6- CHAINONS SUBSTITUES PAR LES N-ALKYLURETHANES.....130

*III.3.1. Aspect physique des N-alkyluréthanes de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaînes ..... 131*

*III.3.2. Température de fusion..... 132*

*III.3.3. Comportement rhéologique..... 133*

*III.3.4. Moment dipolaire et polarisabilité..... 134*

*III.3.5. Propriétés tensioactives : Log  $P_{OE}$ ..... 135*

### III.4. SYNTHÈSE DES CARBONATES CYCLIQUES GLYCÉROLIQUES A 5- ET 6- CHAINONS SUBSTITUES PAR LES N-ALKYLURETHANES.....136

*III.4.1. Mise au point des méthodes analytiques pour l'analyse des milieux réactionnels.... 137*

*III.4.1.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à la détection UV et spectrométrie de masse ..... 138*

*III.4.1.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ..... 140*

*III.4.2. Voie de synthèse en deux étapes ..... 142*

*III.4.2.1. Aminolyse du carbonate de glycérol ..... 142*

*III.4.2.2. Transestérification des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkyl hydroxyuréthanes ..... 142*

*III.4.2.2.1. Effet du catalyseur sur la réaction de transestérification ..... 142*

*III.4.2.2.2. Effet du ratio molaire carbonate de diméthyle/N-alkylhydroxyuréthane ..... 146*

*III.4.2.2.3. Effet de la longueur de la chaîne alkyle ..... 147*

<i>III.4.3.Voie de synthèse en une étape ou « réaction one-pot »</i> .....	148
III.4.3.1. Suivi de l'avancement des deux réactions.....	148
III.4.3.2. Autres produits de réaction.....	150
<i>III.4.4.Comparaison entre les deux méthodes de synthèses</i> .....	151
<i>III.4.5.Extension à la synthèse de biscarbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaînons substitués par les N-alkyldiuréthanes</i> .....	151
<b>III.5. EXTRAPOLATION A LA SYNTHÈSE DE PHU-URETHANES</b> .....	<b>153</b>
<i>III.5.1.Aminolyse de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînons porteurs de groupes N-alkyluréthanes par une monoamine primaire</i> .....	153
<i>III.5.2.Aminolyse de biscarbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînons par une monoamine primaire</i> .....	155
<i>III.5.3.Transposition à la synthèse de PHU-uréthane</i> .....	157
<b>III.6. APPLICATION DANS LE DOMAINE DES LUBRIFIANTS</b> .....	<b>159</b>
<b>III.7. CONCLUSION</b> .....	<b>161</b>
<b>III.8. REFERENCES</b> .....	<b>164</b>

### III.I. Introduction

La synthèse des carbonates cycliques à cinq (5CC) et six-chaînon (6CC), a reçu beaucoup d'attention récemment grâce à leurs applications potentielles en tant que monomères de polymérisation en polycarbonates et polyhydroxyuréthanes [1, 2]. Dans le passé, le phosgène, réactif toxique et corrosif, était le premier réactif utilisé pour la préparation de 5CC et 6CC [3, 4]. Depuis, les carbonates cycliques ont aussi été synthétisés par insertion du dioxyde de carbone sur un époxyde [5-8]. Actuellement, les 5CC et 6CC sont essentiellement synthétisés par transestérification. La synthèse de 5CC peut être effectuée par la réaction du propan-1,2-diol ou de l'éthylène glycol avec un carbonate de dialkyle en présence d'un catalyseur métallique ou organique tandis que la synthèse des 6CC peut être effectuée par réaction entre le propane-1,3-diol et un carbonate de dialkyle [9]. Cette réaction a été décrite avec différents substituants [10, 11] ou catalyseurs chimiques [12, 13] et enzymatiques [14] [15]. Récemment, Pyo et coll. ont montré la possibilité de synthèse de 6CC avec des groupements fonctionnels par l'intermédiaire d'une lipase dans un milieu sans solvant [15]. Enfin, les carbonates cycliques peuvent être aussi obtenus par un processus de dépolymérisation des polycarbonates linéaires, formés par polymérisation des 1,2- et 1,3- alkylène diols, à haute température et en présence de catalyseurs tels que les chlorures de Sn (II), de Mg (II), Fe (II) et de Mn (II), des carbonates et des oxydes [16, 17]. La littérature des brevets sur la préparation de 5CC et 6CC par transestérification ou insertion du CO<sub>2</sub>, en présence de différents catalyseurs, est assez vaste [18-21].

Le glycérol fait partie des 12 premières molécules cibles de la valorisation de la biomasse [22]. Plusieurs procédés de conversion du glycérol en nouveaux synthons fonctionnels sont décrits dans la littérature [23]. Parmi eux se trouvent essentiellement les produits chimiques de 1<sup>ère</sup> génération comme les 1,2- et 1,3-alkylène diols et le carbonate de glycérol. Comme nous l'avons déjà remarqué, la transestérification des 1,2- et 1,3- alkylènes diols par des carbonates de dialkyles permet d'envisager la formation de monomères 5CC et 6CC. Cependant, ces carbonates cycliques ne présentent pas de fonctions chimiques additionnelles et notamment des fonctions uréthanes exocycliques (permettant une application directe pour la synthèse de polyhydroxyuréthanes). Seul le dérivé de première génération, le carbonate de glycérol, présente un potentiel oxygéné et une structure chimique permettant d'envisager l'obtention de telles molécules. Notons que le carbonate de glycérol peut être aussi employé comme source de

carbonate pour réagir avec une diamine afin de former des polyhydroxyuréthanes sans l'utilisation d'isocyanate dangereux [24, 25].

La synthèse de 5CC à fonctions uréthanes exocycliques a été abordée par certains auteurs en exploitant la réactivité de la fonction hydroxyle du carbonate de glycérol. Pasquier et coll. [26] les ont synthétisés en 3 étapes à partir du glycérol (Figure III- 1). Suite à la synthèse du carbonate de glycérol par réaction de transestérification du glycérol avec du carbonate de diméthyle, le carbonate de glycérol réagit avec du chloroformiate de phényle (ou du phosgène) en présence de la pyridine pour former le 4-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl) butyl phénylcarbonate. Cette molécule présente deux sites électrophiles : le carboxyester de phényle très réactif et le carboxyester méthylène de plus faible réactivité. A basse température (0-25°C), le carboxyester de phényle réagit avec une amine et forme un groupement uréthane. Le phénol est déplacé par l'amine. Il constitue un effluent organique à problèmes pour certaines applications. Dans le cas où le chloroformiate de carbonate de glycérol est le réactif intermédiaire de l'uréthanisation, l'effluent halogéné est le sous-produit. De plus, cette voie d'uréthanisation nécessite l'emploi du THF. La récupération du solvant est un autre problème à traiter dans ce processus de synthèse de carbonates cycliques à 5- chaîns substitués par des N-alkylhydroxyuréthanes.

Par contre, aucune synthèse de 6CC à fonction uréthanes exocycliques n'a été trouvée dans la littérature.

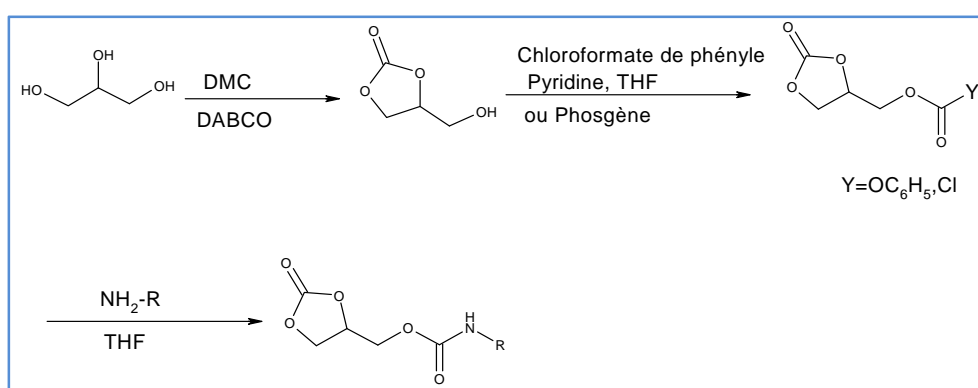


Figure III- 1: Synthèse de cycles à 5 chaîns substitués par les N-alkyluréthanes en 3 étapes [26]

Nous avons choisi de synthétiser des carbonates cycliques à 5- et 6- chaîns à fonctions uréthanes exocycliques sans l'intervention de solvants toxiques ou de formation de produits secondaires à problèmes en 2 étapes ou même en une seule étape à partir du carbonate de glycérol. Notre but majeur était de fonctionnaliser l'hydroxyle du carbonate de glycérol en

uréthane exocyclique afin d'obtenir de nouveaux synthons innovants d'un point de vue structural et aux propriétés physico-chimiques intéressantes.

Ces deux voies de synthèse donnent des carbonates cycliques à 5- et 6- chaîns substitués par les N-alkyluréthanes. Ils sont nommés respectivement N-alkyl 5CGC et N-alkyl 6CGC (Figure III-2). La première (a) est une procédure en 2 étapes successives. La 1<sup>ère</sup> étape (a<sub>1</sub>) consiste en une aminolyse du carbonate de glycérol (composé N°1) par différentes amines pour engendrer des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -alkylhydroxyuréthanes (composés N°2 et N°3 respectivement) (cf. Chapitre II). Cette étape est réalisée en l'absence de catalyseurs et de tiers solvant.

Dans la seconde étape (a<sub>2</sub>), les composés N°2 et N°3 sont transestérifiés par le carbonate de diméthyle (DMC) en présence d'un catalyseur pour former les N-alkyl 5CGC et 6 CGC (composés N°4 et N°5 respectivement). Retenons que la première étape (a<sub>1</sub>) est réalisée en milieu concentré et sans catalyseur et la seconde étape (a<sub>2</sub>) est conduite en milieu dilué dans le DMC et catalysé. Nous avons étudié dans cette dernière étape l'effet de différents catalyseurs, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle des composés N°2 et N°3 sur le rendement et la sélectivité du couple 5CGC/6CGC ainsi que l'effet du ratio molaire hydroxyuréthane/carbonate de diméthyle.

Les conditions optimales développées pour la synthèse en 2 étapes ont été transposées à la synthèse en une étape qui consiste à produire les composés N°4 et N°5 en une seule étape à partir du CG (b). Dans cette synthèse, le CG, l'amine, le DMC et le catalyseur sont mis en jeu au démarrage de l'essai. Dans ce cas, les des deux réactions sont ainsi réalisées en milieu dilué et catalytique.

L'objet stratégique de la maîtrise des conditions de synthèse en 1 et 2 étapes est de nous conduire à des milieux réactionnels riches en N-alkyl 6CGC et de transposer ces conditions à la synthèse des biscarbonates cycliques. Une sélectivité (5CGC/6CGC) déplacée vers les 6CGC pour des composés bifonctionnels laisserait augurer:

- Une réactivité bien supérieure pour une phase de polymérisation avec des polyamines. En effet, les carbonates cycliques à 6-chaîns sont plus réactifs que les cycles à 5-chaîns [27]. Ce qui permet une polymérisation plus rapide et une obtention de PHU à plus haut poids moléculaire.
- Des possibilités plus riches pour la fonctionnalisation ultérieures de PHU suite à la polyaddition des biscarbonates cycliques glycérlques à fonctions uréthanes exocycliques avec des polyamines.

Les PHU-(uréthanes) synthétisés par cette voie seront beaucoup plus riches en fonctions hydroxyles primaires puisque l'aminolyse de 6CGC conduit uniquement à des hydroxyles primaires tandis que l'aminolyse de 5CGC tend vers la formation majoritaire d'hydroxyles secondaires.

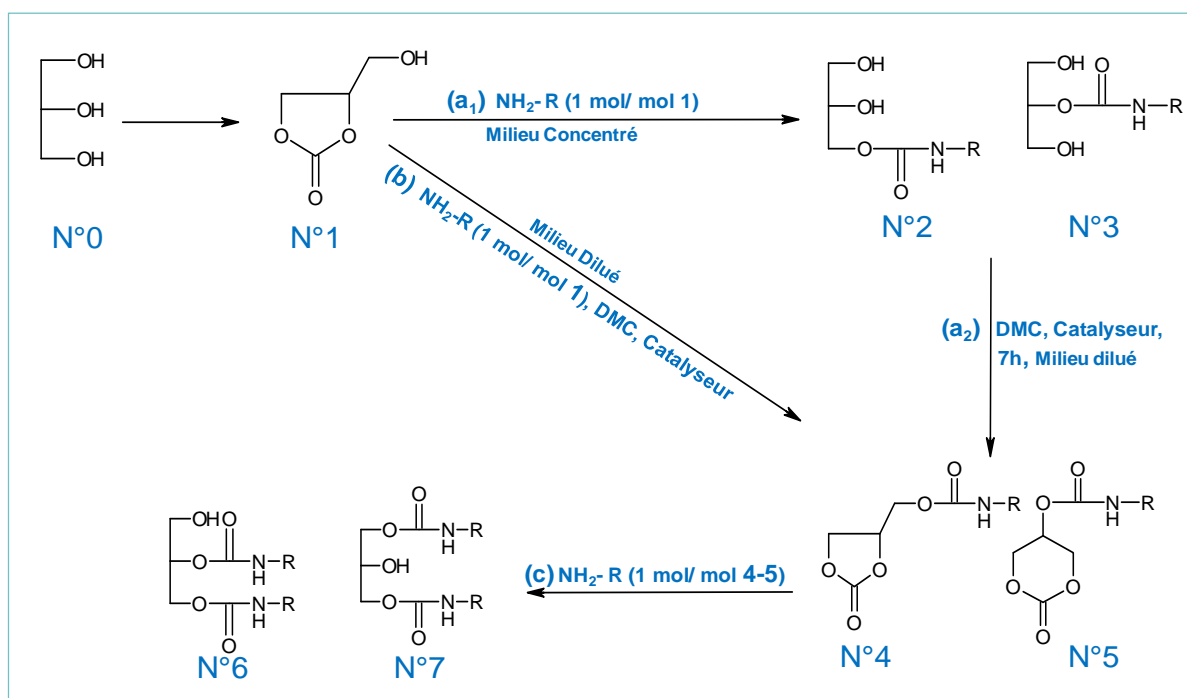


Figure III- 2: Schéma des deux procédures de synthèse de carbonates cycliques glycériques à 5- et 6- chaînons, (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl alkylcarbamate (N°4) et 2-oxo-1,3-dioxan-5-yl alkylcarbamate (N°5) : en une voie à 2 étapes (a<sub>1</sub> et a<sub>2</sub>), et en une voie une étape (b) avec R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R= C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, et schéma du procédé de synthèse (c), 3-hydroxypropyl-1,2-di(alkylcarbamate) (N°6) et 2-hydroxypropyl-1,3-di(alkylcarbamate)(N°7) respectivement 1,2-hydroxydiuréthane et 1,3-hydroxydiuréthane avec R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

En premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale des N-alkyl 5CGC et 6CGC au moyen de techniques analytiques croisées dans le but de déterminer ces structures chimiques de façon formelle. Leur structure a été étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopies RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C et spectrométries de masse à basse et haute résolutions.

Par la suite, nous avons évalué plusieurs propriétés physico-chimiques des N-alkyl 5CGC et 6CGC par des méthodes d'analyse thermique et rhéologiques. Nous avons pu ainsi établir des corrélations structure-propriétés et démontrer l'influence de la forme cyclique sur les propriétés de ces molécules. Une étude rapide par modélisation moléculaire a eu pour objectif de contribuer à rationaliser le changement des propriétés du carbonate de glycérol par la présence d'une fonction uréthane exocyclique.

Nous avons terminé par l'étude de la synthèse des N-alkyl 5CGC (composé N°4) et 6CGC (composé N°5) en deux étapes et en une seule étape comme exposé dans la Figure III- 2.



## III.2. Analyse structurale de carbonates cycliques glycérlques à 5- et 6- chaîns substitués par les N-alkyluréthanes

Les analyses structurales sont menées dans l'objectif d'établir les structures des molécules isolées ou de mélanges (milieu réactionnel). La structure peut être établie, pour une molécule donnée, pour les différentes voies envisagées, par les techniques Infra-Rouge (IRTF), résonance magnétique nucléaire (RMN) et spectrométrie de masse (SM). L'étude structurale a été déterminée à partir des molécules provenant de la voie en 2 étapes (a) sur un mélange constitué de cycles à 5- et 6-chaîns.

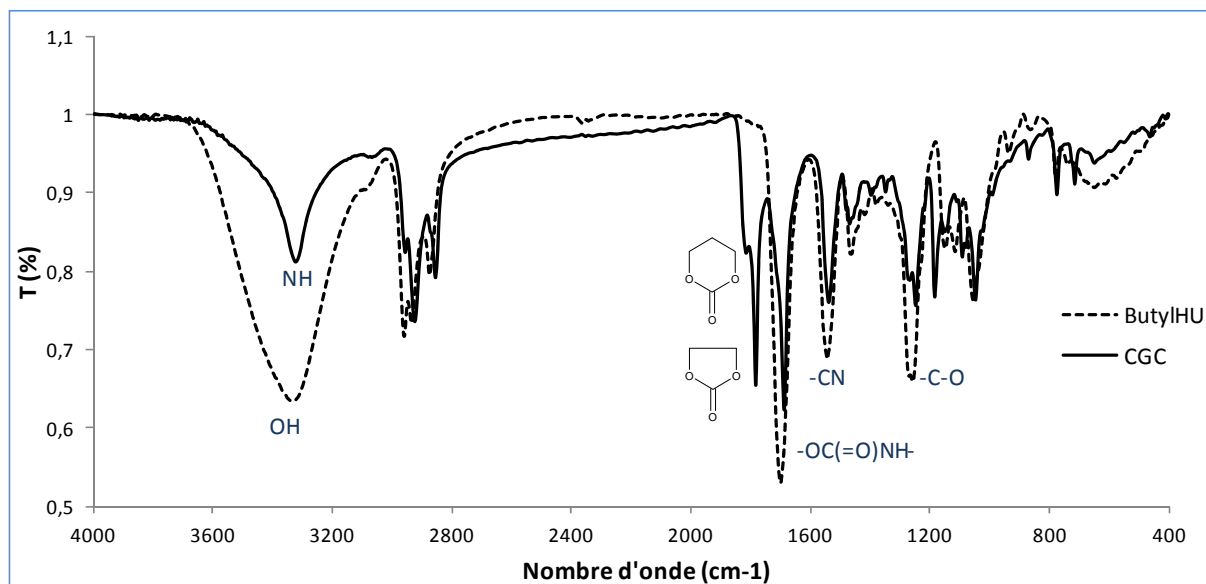
### III.2.1. Analyses structurales de carbonates cycliques glycérlques à 5- et 6- chaîns substitués par les N-alkyluréthanes par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectrométrie de masse (SM)

Pour l'analyse structurale et la caractérisation des produits de ces réactions, nous avons procédé selon une démarche similaire à celle mise en œuvre pour les hydroxyuréthanes (Chapitre II). Avant de déterminer de manière quantitative la composition des mélanges réactionnels obtenus, les produits ont été analysés par spectroscopie infrarouge afin de mettre en évidence la présence des fonctions cyclocarbonates et des fonctions uréthanes. Par spectrométrie de masse (Figure III- 4) nous déterminons les structures des principaux fragments.

Les analyses par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été effectuées à 25°C. Un exemple de spectre infrarouge des N-alkylhydroxyuréthanes ainsi que celui de leurs produits de cyclisation est représenté sur la Figure III- 3.

Ce spectre présente les bandes caractéristiques des fonctions carbonates cycliques des produits attendus. La forte bande dédoublée à 1796 et 1814  $\text{cm}^{-1}$  représente respectivement la fréquence d'élongation du groupement (O-(C=O)- O) de la fonction cyclocarbonate à 5- et 6- chaîns (Figure III- 3). La fréquence de vibration  $\nu_{\text{-(C(=O)-NH-R)}}$  à 1698  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la déformation -NH à 1543  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à l'unité uréthane sont conservées. Le nombre d'onde de la vibration d'allongement  $\nu$  (O-H) à 3341  $\text{cm}^{-1}$  des fonctions hydroxyles du réactif disparaît au profit de l'apparition de la vibration d'allongement -NH à 3328  $\text{cm}^{-1}$ , qui était masquée par la bande O-H dans le spectre du réactif. La fréquence d'élongation des liaisons -CH aliphatiques et

la fréquence de déformation des fonctions méthylènes et la fréquence des groupements méthyles aliphatiques sont conservées. Les vibrations d'élongation des liaisons  $-CH_2$  et  $-CH$  du groupement cyclocarbonate sont visibles entre 2800 et 2930  $cm^{-1}$ .



Les analyses en spectrométrie de masse (Figure III- 4), sont réalisées en mode ionisation chimique. Les spectres de masse du mélange de N-alkyl 5CGC/6CGC sont caractérisés par la seule présence de leurs ions moléculaires ( $M+1$ ) et ( $M+18$ ). Cette analyse nous a permis d'identifier les N-alkyl 5CGC/N-alkyl 6CGC par leur masse moléculaire. Elle nous a de même permis de vérifier leur pureté par l'absence de pics parasites. En effet, l'analyse du milieu réactionnel (Figure III- 4) ne montre pas la présence de produits secondaires.

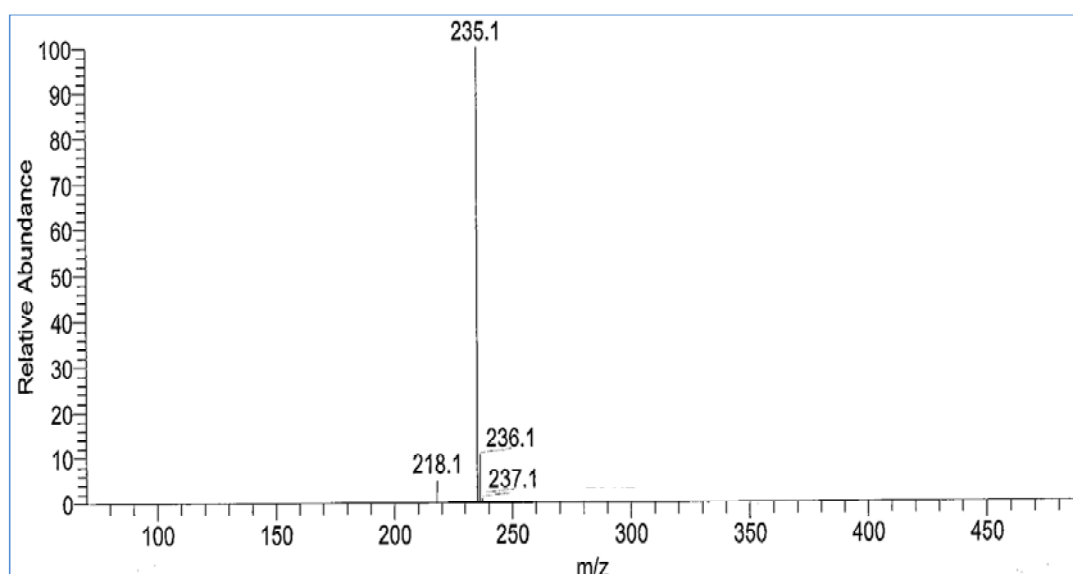


Figure III- 4: Spectre de masse des N-butyl 5CGC/6CGC (M= 217). Ionisation chimique NH<sub>3</sub>.

En outre, nous avons utilisé la spectrométrie de masse à haute résolution (SMHR) afin de déterminer les masses exactes des N-alkyl 5CGC/6CGC (Figure III- 5). Leurs formules brutes sont ainsi formellement déterminées (Tableau III- 1). L'ionisation chimique couplée à un analyseur à temps de vol (TOF) est le mode utilisé pour l'analyse de ces produits.

Tableau III- 1 : Formules brutes et masses moléculaires des N-alkyl 5CGC et N-alkyl 6CGC exactes déterminées par HRMS

R	Formules brutes	MM (g.mol <sup>-1</sup> ) (théorique)	M+1
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub>	217	218,1027
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub>	273	274,1662
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>5</sub>	385	386,2906

Un exemple de spectre de masse à haute résolution des N-alkyl 5CGC/6CGC est donné dans la (Figure III- 5). Cette technique a révélé une bonne stabilité du groupement carbonate cyclique vis-à-vis du mode d'ionisation chimique (IC) (forte intensité du pic m/e = 218,1027). Le spectre de masse du mélange des N-alkyl 5CGC et N-alkyl 6CGC est également caractérisé par la présence d'un pic à m/e = 119,0352 correspondant à sa fragmentation en R-NH-CO et du carbonate de glycérol (à 5- et 6-chaînon). Cette fragmentation est systématique, et donc caractéristique de ces produits, quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle.

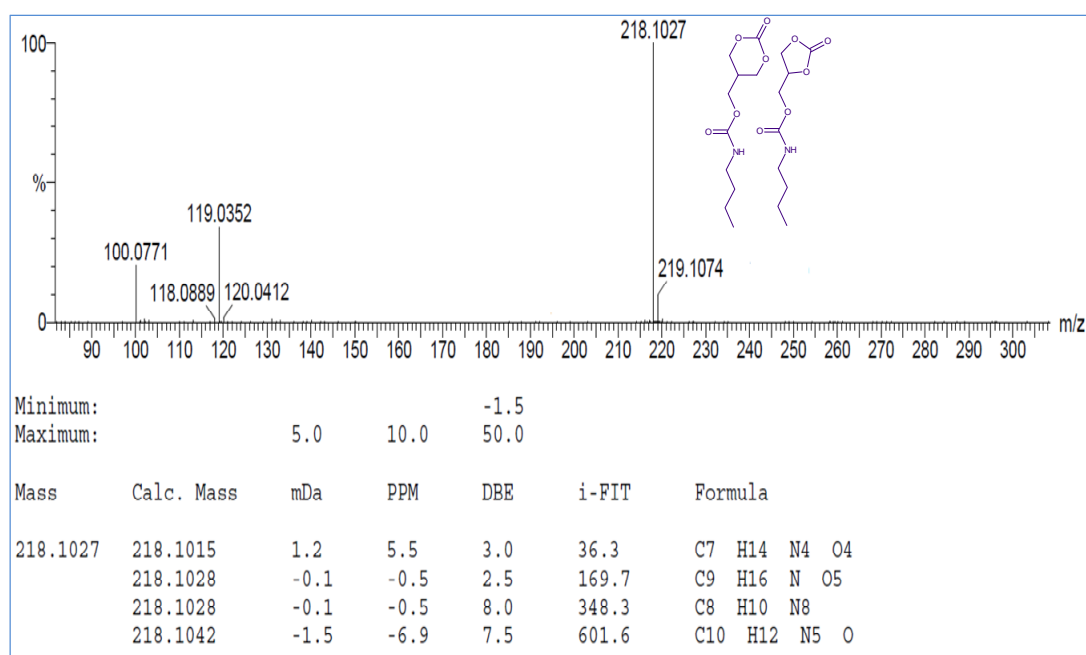


Figure III- 5: Spectre de masse à haute résolution des N-butyl 5CGC/6CGC (M+1).

### III.2.2. Analyse des carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaînons porteurs de groupes N-alkyluréthanes de par chromatographie en phase liquide

Les analyses effectuées par HPLC nous ont tout d'abord permis de confirmer les résultats obtenus par spectroscopie IR quant à l'identification et la pureté des produits obtenus. La séparation des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkylhydroxyuréthanes porteurs de différentes longueurs de chaînes alkyles a d'ores et déjà été optimisée dans le Chapitre II.3.2.1. Les carbonates cycliques à 5- et 6- chaînons ont aussi été isolés et identifiés par cette technique.

### III.2.3. Analyse des carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaînons substitués par les N-alkyluréthanes par RMN

Nous avons établi les caractéristiques RMN d'un milieu contenant exclusivement un N-alkyl 5CGC et un système contenant un mélange des deux isomères cycliques (N°4) et (N°5).

Pour un milieu contenant 100% de produit cyclique à 5- chaînons, l'analyse des déplacements chimiques des protons du 5CGC issu des N-butylhydroxyuréthanes (N°4) a permis de montrer l'inéquivalence magnétique des protons du groupe méthylène exocyclique (H<sub>6</sub> et H<sub>6'</sub>) et des protons du groupe méthylène endocyclique (H<sub>8</sub> et H<sub>8'</sub>). L'inéquivalence magnétique des protons H<sub>6</sub> et H<sub>6'</sub> s'explique par le fait qu'il s'agit de protons diastéréotopes par la présence d'un carbone asymétrique dans la structure. La structure rigide du groupement cyclocarbonate empêche la libre rotation des liaisons C7-C8. Les protons H<sub>8</sub> et H<sub>8'</sub> chimiquement équivalents sont par conséquent magnétiquement inéquivalents.

Chacun des protons H<sub>6</sub> et H<sub>6'</sub> donne un doublet dédoublé (Figure III- 6) Ce signal est obtenu dans le cas de H<sub>6</sub>, par couplage avec les protons H<sub>7</sub> et H<sub>6'</sub>. Les valeurs proches des constantes de couplage de H<sub>6</sub> conduisent à une observation d'un triplet au lieu du doublet dédoublé.

Les spectres RMN du proton (zgpr) et du carbone (J-Modulation) de la molécule (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl) methylbutylcarbamate (4) sont représentés sur la Figure III- 7.

En RMN <sup>13</sup>C, nous pouvons confirmer la présence du carbone (C=O) cyclique à 157,23 ppm et celui du carbone de l'uréthane situé à 158, 24 ppm.

Pour un mélange d'isomères de N-butyl 5CGC/N-butyl 6CGC, la RMN du carbone nous a montré la présence des deux carbones de la fonction cyclocarbonate dont les déplacements chimiques respectifs sont à 157,23 et 157,41 ppm. Il est à noter que la fonction uréthane exocyclique présente un déplacement chimique pratiquement inchangé par rapport à celui des hydroxyuréthanes glycéroliques (Chapitre II). L'environnement chimique de cette fonction reste stable et conduit à un déplacement chimique de l'isomère N-butyl 5CGC de 158,24 ppm et celui de l'isomère N-butyl 6CGC de 158,84 ppm.

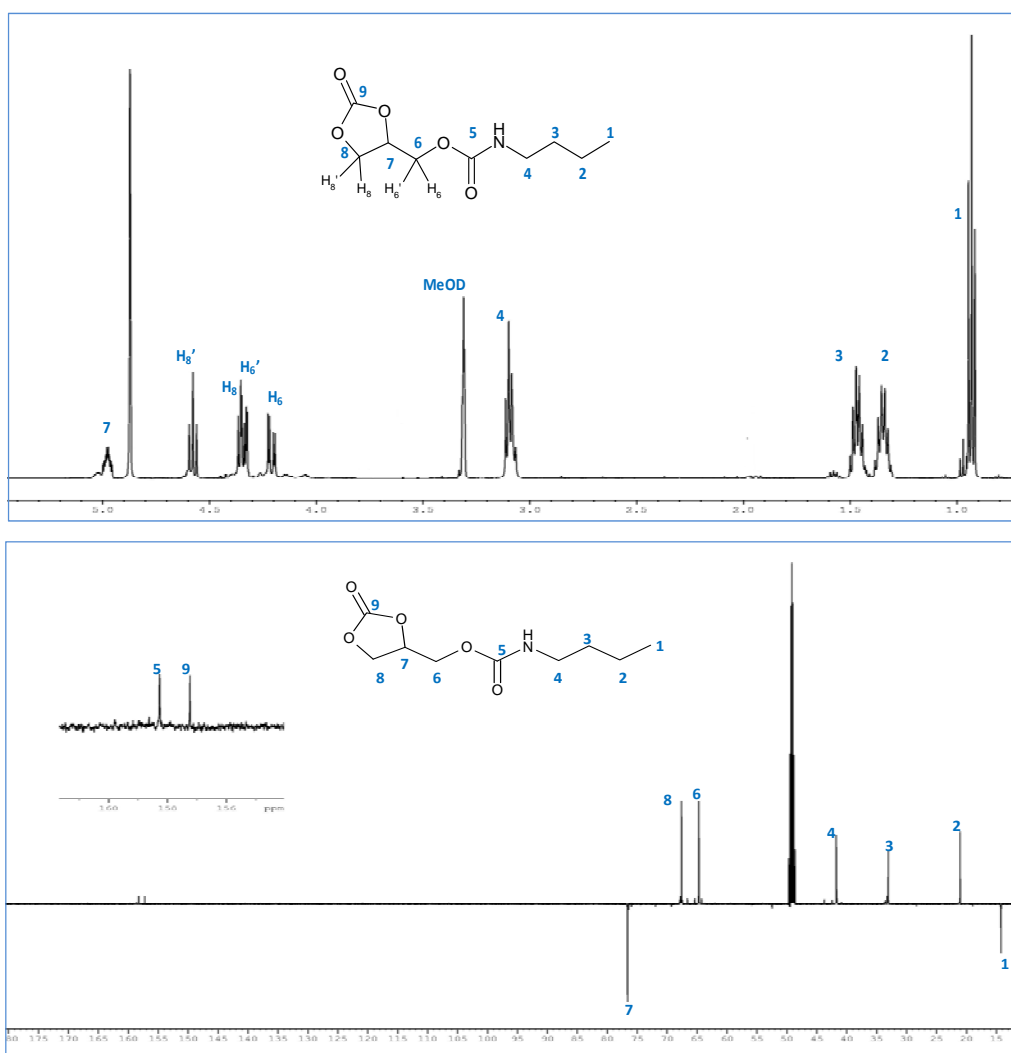


Figure III- 6: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (haut) et RMN  $^{13}\text{C}$  (bas) de N-butyluréthane 5CGC (4) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ).

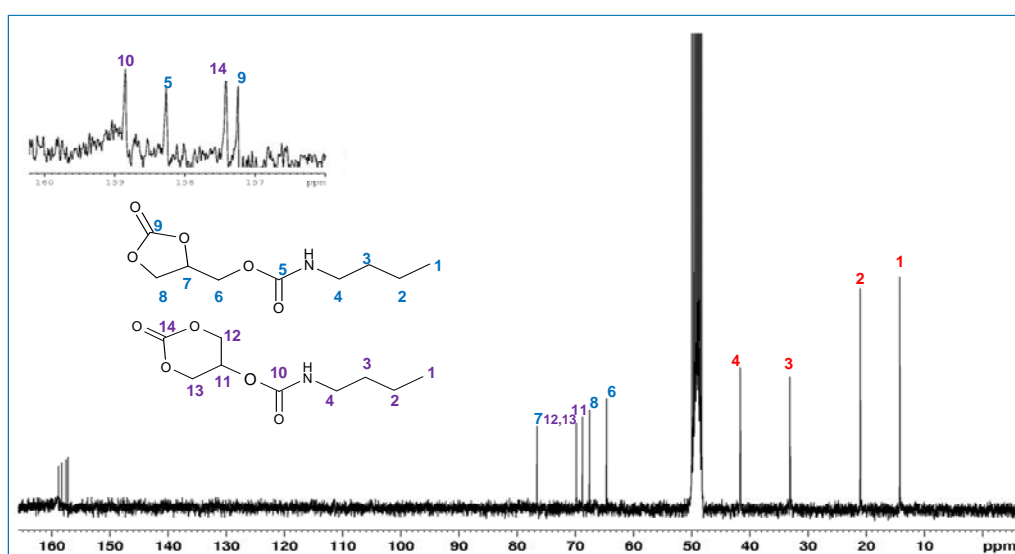


Figure III- 7: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (zgif) pour les isomères de N-butyl 5CGC/6CGC ( $\text{N}^\circ 4$ ) et ( $\text{N}^\circ 5$ ). ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ).

### III.2.3.1. Influence du motif cyclocarbonate sur le déplacement chimique des carbones du motif glycérylique

Nous avons comparé les déplacements chimiques des carbones du glycérol et de l'isomère  $\alpha$ -hydroxyuréthane avec ceux de leurs homologues cycliques : carbonate de glycérol et carbonate cyclique à 5-chainons N-alkyluréthane substitué (Tableau III- 2).

**Tableau III- 2 : Déplacements chimiques (en ppm) des carbones du glycérol, du carbonate de glycérol, du monohydroxyuréthane de glycérol et des carbonates cycliques glycéryliques en RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 75 MHz).**

	$\delta^{13}\text{C}$ (6)	$\delta^{13}\text{C}$ (7)	$\delta^{13}\text{C}$ (8)
Glycérol	64,51	73,96	64,51
$\alpha$ OctylHU (I)	64,21	71,69	66,94
CG	62,36	78,86	67,49
Octyluréthane 5CGC	64,69	76,62	67,59

Les carbones 7 et 8 du squelette glycérylique du carbonate de glycérol et de l'octyluréthane 5CGC subissent l'influence du groupement cyclocarbonate ( $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ ) (effet inductif électroattracteur). Ils résonnent à champ plus faible que leurs homologues de la molécule de glycérol et de l' $\alpha$ -hydroxyuréthane. Ce raisonnement peut être appliqué à tous les 5CGC à chaînes alkyles différentes. Le comportement des carbones (6) est semblable à celui développé dans le paragraphe II.1.2.4 du chapitre II.

L'étude préliminaire des signaux des spectres RMN  $^1\text{H}$  (zgpr) et  $^{13}\text{C}$  (zgif, dept 135, J mod) complétée des études 2D (COSY, HSQC, HMBC) a conduit à l'attribution des signaux. Tous les déplacements chimiques sont référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Un exemple de spectres RMN 2D est donné en Annexe III. Les déplacements chimiques des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont présentés dans le Tableau III- 4. Pour une meilleure lecture des familles de produits, nous avons choisi de numéroter les atomes de carbones et d'hydrogène en commençant par le groupe méthyle terminal de la chaîne alkyle. La nomenclature et l'attribution des signaux des isomères N°4 et N°5 sont représentées dans le Tableau III- 3.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE CARBONATES CYCLIQUES GLYCÉRILIQUES A 5- ET 6- CHAINONS PORTEURS DE FONCTIONS URETHANES EXOCYCLIQUES

Tableau III- 3 : Représentation et nomenclature des molécules N°4 et N° 5 pour l'analyse RMN <sup>13</sup>C et RMN <sup>1</sup>H.

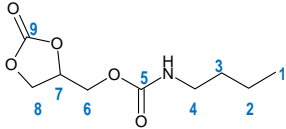
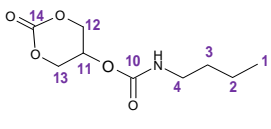
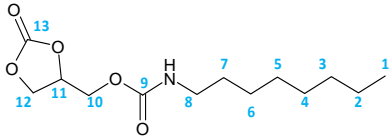
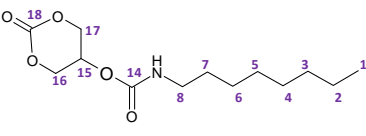

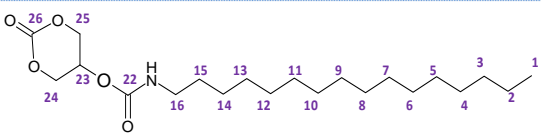
Chaîne alkyle	ISOMERES CYCLIQUES	
	Carbonate cyclique glycérolique à 5- chaînons substitué par un N-alkyluréthane Composé N°4	Carbonate cyclique glycérolique à 6- chaînons substitué par un N-alkyluréthane Composé N° 5
R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		
R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>		
R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>		

Tableau III- 4 : Attribution des signaux <sup>13</sup>C RMN et <sup>1</sup>H RMN de N-alkyluréthanes de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaînons

Chaîne alkyle	$\delta_C$ (75 MHz ; CD <sub>3</sub> OD ; TMS)	$\delta_H$ (300 MHz ; MeOD ; TMS)
R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	157,23 (9); 157,41 (14); 158,24 (5); 158,84 (10); 14,25 (1); 21,03 (2); 33,10 (3); 41,62 (4); 64,69 (6); 67,59 (8); 76,62 (7); 69,82 (12 et 13); 68,82 (11).	0,93 (t, 6H, 1); 1,34 (m, 4H, 2); 1,47 (m, 4H, 3); 3,12 (t, 4H, 4); 4,32 & 4,21 (dd, 2H, 6); 4,35 & 4,57 (t, 2H, 8); 4,97 (m, 1H, 7); 4,13 (t, 4H, 12 et 13); 3,98 (m, 1H, 11).
R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	157,23 (13); 157,41 (18); 158,24 (9); 158,84 (14); 14,59 (1); 23,87 (2); 31,05 (3); 30,54 (4); 30,56 (5); 27,98 (6); 33,15 (7); 42,03 (8); 64,69 (10); 67,59 (12); 76,62 (11); 69,82 (16 et 17); 68,82 (15).	0,90 (t, 6H, 1); 1,31 (m, 20H, 2,4,5,6,7); 1,47 (m, 4H, 3); 3,07 (t, 4H, 8); 4,32 & 4,21 (dd, 2H, 10); 4,57 & 4,35 (t, 2H, 12); 4,97 (m, 1H, 11); 4,13 (t, 4H, 16 et 17); 3,98 (m, 1H, 15).
R=(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>	154,90 (21); 155,40 (26); 158,70 (17); 158,87 (22); 14,27 (1); 22,84 (2); 29,98 (3); 29,44 (4); 29,51 (5); 29,70-29,85 (6,7,8,9,10,11,12,13); 26,87 (14); 32,08 (15); 41,18 (16); 63,48 (18); 61,58 (20); 74,60 (19); 66,11 (24 et 25); 70,72 (23).	0,84 (t, 6H, 1); 1,21 (m, 26H, 2,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15); 1,44 (m, 4H, 3); 3,11 (t, 4H, 16); 4,11 (m, 2H, 18); 4,27 (m, 2H, 20); 4,88 (m, 1H, 19); 4,53 (t, 4H, 24 et 25); 3,89 (m, 1H, 23).



### III.2.4. Conclusion

Les techniques analytiques infrarouge, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  et la spectrométrie de masse (SMBR et SMHR) nous ont permis d'acquérir de nombreuses informations spectroscopiques sur les structures des carbonates cycliques glycérlques à 5- et 6-chaîns porteurs de groupes N-alkyluréthanes exogènes (composés N° 4 et 5).

Cette caractérisation menée sur une gamme de groupes N-alkyluréthanes à chaîne alkyle de 4, 8 et 16 atomes de carbone est très utile pour l'identification de ces nouveaux composés.

Une bonne complémentarité des techniques spectroscopiques est observée : facilité de mise en œuvre et rapidité pour l'IRTF, sélectivité et résolution pour la spectrométrie de masse (SMHR) et aspects quantitatifs et structuraux pour la RMN.

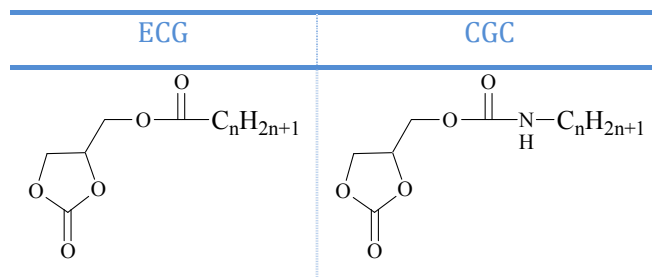
De plus, la technique HPLC nous a permis de séparer lors d'une même analyse, les réactifs et les produits. La détection UV utilisée permettrait d'extrapoler cette analyse à une séparation par HPLC préparative qui serait une voie simple pour permettre une collecte individuelle des isomères N-alkyl 5CGC/N-alkyl 6CGC. La technique HPLC, couplée aux modes de détection masse (SM) présentée ci-dessus, serait une nouvelle voie de caractérisation structurale pour nos milieux réactionnels.

### III.3. Propriétés physico-chimiques des carbonates cycliques glycérlques à 5- et 6- chaîns substitués par les N-alkyluréthanes

Nous nous sommes attachés à déterminer les propriétés physico-chimiques des carbonates cycliques glycérlques à 5- et 6- chaîns porteurs de groupes N-alkyluréthanes (composés N°4 et N°5) synthétisés au cours de ces travaux. Ces propriétés physico-chimiques ont été confrontées à celles des réactifs N-alkylhydroxyuréthanes (composés N°2 et N°3) et à celles des esters de carbonate de glycérol (ECG) qui possèdent une fonction ester à la place de la fonction uréthane des composés N°4 et N°5. De plus, les composés N°4 et N°5 existent sous deux formes cyclocarbonatées : à 5- et 6- chaîns tandis que les esters de carbonate de glycérol sont uniquement constitués de carbonates cycliques à 5- chaîns. Nous définirons le nombre d'atomes de carbone noté  $C_n$  comme étant le nombre d'atomes portés par la chaîne alkyle sans tenir compte du carbone impliqué dans la fonction uréthane ou ester. Cette étude a été réalisée sur des milieux réactionnels purifiés. Les analyses structurales de ces milieux lavés ont démontré la seule présence de N-alkyl 5CGC et 6CGC.

Un exemple d'ester de carbonate de glycérol et de N-alkyl uréthane cyclocarbonate est représenté dans le Tableau III- 5.

Tableau III- 5 : Exemple d'ECG et de CGC



### III.3.1.Aspect physique des N-alkyluréthanes de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chainons

A 20°C, les milieux bruts de synthèse des N-alkyl 5CGC/6CGC sont des solides pâteux pour de courtes chaînes alkyles. Ils se rigidifient avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle.

Pour une chaîne alkyle donnée, à température ambiante (Tableau III- 6):

- La cyclisation produit un changement d'aspect du milieu qui se solidifie. Cet effet est accru pour de courtes chaînes alkyles.
- Les ECG sont plus liquides que les N-alkyl 5CGC/N-alkyl 6CGC laissant supposer un impact de l'atome d'azote sur la température de fusion des molécules. Cet effet est masqué pour de longues chaînes alkyles de type hexadécyle pour lesquelles l'influence de la chaîne hydrocarbonée prévaut sur les fonctionnalités chimiques.

Tableau III- 6 : Etat physique à 20°C des N-alkyl 5CGC/N-alkyl 6CGC et ECG en fonction de la nature de la chaîne alkyle.

C <sub>n</sub>	Aspect visuel de l'ECG	Aspect visuel des CGC
C <sub>3</sub>	Liquide	-
C <sub>4</sub>	-	Solide pâteux
C <sub>7</sub>	Liquide pâteux	-
C <sub>8</sub>	-	Solide rigides
C <sub>15</sub>	Solide (poudre blanchâtre)	-
C <sub>16</sub>	-	Solide (poudre blanchâtre)

### III.3.2. Température de fusion

Les températures de fusion des N-alkyl 5CGC/N-alkyl 6CGC en C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub> et C<sub>16</sub> présents dans les milieux réactionnels bruts ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Deux pics de fusion endothermiques ont été relevés. Celui de plus basse température a été attribué au changement de phase solide/liquide du N-alkyl 6CGC et celui de plus haute température au changement de phase du N-alkyl 5CGC (Tableau III- 7).

Que ce soit pour les N-alkyl 5CGC ou les N-alkyl 6CGC, l'augmentation de longueur de chaîne alkyle coïncide avec une augmentation de la température de fusion. En effet, de plus longues chaînes alkyles sont synonymes de diminution de la polarité de la molécule. En empilant ces chaînes hydrocarbonées, l'ordre entre les chaînes non polaires est accru. Ainsi, plus les chaînes alkyles sont longues, plus les molécules sont ordonnées et plus l'énergie nécessaire à la rupture de l'arrangement augmente. Cette énergie est représentée par l'énergie à apporter pour procéder au changement d'état solide/liquide.

Les températures de fusion des N-alkyl 5CGC ont été comparées à celles des ECG, déterminées lors de travaux antérieurs, et à celles des  $\alpha$ -N-alkyl HU exposées dans le Chapitre II.

Le passage d'un composé  $\alpha$ -N-alkyl HU, porteurs de 2 fonctions hydroxyles au N-alkyl 5CGC caractérisé par une fonction carbonate coïncide avec une augmentation de la température de fusion d'autant plus importante que la chaîne alkyle est courte. La présence du groupement cyclocarbonate permet un arrangement plus compact entre les chaînes par des phénomènes de stacking entre ces groupements. Cet effet est minimisé par l'apport d'ordre obtenu pour l'empilement de molécules à longues chaînes alkyles. Cette même conclusion peut être donnée pour les différences de températures de fusion observées entre les  $\beta$  N-alkyl HU et les N-alkyl 6CGC.

Enfin, les températures de fusion des ECG sont bien inférieures à celles de leurs homologues N-alkyl 5CGC. La présence de la fonction uréthane et plus précisément du -NH- favorise la formation de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, stabilisant l'édifice structural et conduisant à une augmentation des températures de fusion. Comme nous l'avons dit précédemment, l'allongement de la chaîne alkyle minimise cet apport par la maximisation de l'empilement des chaînes hydrocarbonées.

Tableau III- 7 : Températures de fusion (°C) des Alkyl 5CGC/6CGC, ECG et N-alkylHU

C <sub>n</sub>	α HU	β HU	5CGC	6CGC	ECG
C <sub>4</sub>	-55	-	55	46	-
C <sub>7</sub>	40	-	-	-	22 <sup>a</sup>
C <sub>8</sub>	46	33	64	53	-
C <sub>9</sub>	-	-	-	-	41 <sup>a</sup>
C <sub>15</sub>	-	-	-	-	71 <sup>a</sup>
C <sub>16</sub>	77	68	79	72	-

<sup>a</sup> Résultats non publiés LCA

### III.3.3. Comportement rhéologique

Dans le cadre de l'étude du comportement rhéologique de nos molécules ou de mélanges de molécules, nous nous sommes placés à une température de 80°C afin que toutes les molécules à étudier soient à l'état liquide. Nous avons suivi l'évolution du gradient de vitesse de cisaillement en fonction d'une contrainte variant entre 0 et 30 N/m<sup>2</sup>. Comme pour les N-alkyl HU, les N-alkyl 5CGC/N-alkyl 6CGC présentent un comportement newtonien.

Les conclusions exposées dans le Chapitre II pour les N-alkylHU sont transposables à leurs homologues carbonates cycliques (Tableau III- 8). Pour de courtes chaînes alkyles de longueur inférieure à C<sub>8</sub>, la viscosité varie peu. Les interactions entre les chaînes sont gérées par le motif cyclocarbonate. Pour des longueurs de chaînes supérieures à C<sub>8</sub>, les frottements entre les chaînes hydrocarbonées augmentent à cause de l'encombrement stérique ce qui engendre une augmentation prononcée de la viscosité.

A longueur de chaîne alkyle égale, les nombreuses liaisons hydrogène créées par les hydroxyles des composés N-alkylHU augmentent les interactions entre les chaînes et justifient les viscosités supérieures de ces molécules par rapport aux carbonates cycliques correspondants. Cette conclusion est aussi valable lorsqu'on passe du glycérol au carbonate de glycérol. Par exemple, il existe un facteur 5 entre les viscosités du glycérol (0,055 Pa.s) et du carbonate de glycérol (0,01 Pa.s) à 70°C [28].

Tableau III- 8 : Viscosité à 80°C (Pa.s) des N-alkylHU et des N-alkyl 5CGC/N-alkyl 6CGC

C <sub>n</sub>	5CGC/6CGC	α/β HU
C <sub>4</sub>	0,0470	0,0630
C <sub>8</sub>	0,0532	0,0762
C <sub>16</sub>	0,1509	0,2011

### III.3.4. Moment dipolaire et polarisabilité

Nous avons calculé le moment dipolaire et la polarisabilité des N-alkyl 5CGC et 6CGC grâce au logiciel Scigress 7.7 selon la méthode DFT-B88LYP (Tableau III- 9).

La polarisabilité augmente et le moment dipolaire décroît en fonction de l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Une chaîne alkyle longue confère un caractère hydrophobe à la molécule, donc un caractère apolaire.

Nous remarquons aussi que le moment dipolaire d'un N-alkyl 6CGC est supérieur à celui d'un N-alkyl 5CGC pour de courtes chaînes alkyles. Cet écart diminue avec la longueur de la chaîne alkyle jusqu'à atteindre un équilibre entre les deux isomères cycliques. C'est l'effet de la longueur de la chaîne qui prédomine dans ce cas.

**Tableau III- 9 : Moment dipolaire ( $\mu$ ) et polarisabilité ( $\gamma$ ) en fonction de la longueur de la chaîne**

Carbonates cycliques Longueur de la chaîne alkyle $C_n$	Moment dipolaire (en Debye)		Polarisabilité (en $C^2m^2J^{-1}$ )	
	5CGC	6CGC	5CGC	6CGC
	$C_4$	5,307	5,474	19,999
$C_8$	5,106	5,252	28,390	28,419
$C_{16}$	5,075	5,002	43,227	43,255

Nous avons de même effectué l'étude comparative des paramètres de polarité de différents composés (Tableau III- 10). Premièrement, la comparaison entre les moments dipolaires du glycérol et du carbonate de glycérol permet de conclure que la présence du groupement cyclocarbonate dans le squelette glycérolique entraîne une augmentation du moment dipolaire car la distribution non symétrique des charges est accentuée (Tableau III- 10). Ce phénomène est aussi observé dans le cas de la cyclisation de l'isomère N-alkyl HU. La distribution non symétrique des charges sur le carbonate de glycérol engendre un moment dipolaire important. La présence d'une fonction ester ou uréthane exocyclique est responsable d'une différence encore plus marquée d'électronégativité ce qui augmente d'autant plus le moment dipolaire.

Tableau III- 10 : Comparaison du Moment dipolaire et de la polarisabilité de différents composés

Molécules	Moment dipolaire (en Debye)	Polarisabilité (en C <sup>2</sup> m <sup>2</sup> J <sup>-1</sup> )
Glycérol	3,605	7,038
CG	4,145	8,396
α HU (C <sub>4</sub> )	4,627	17,488
ECG (C <sub>4</sub> )	4,897	17,584
5 CGC (C <sub>4</sub> )	5,307	19,999
DMC	0,297	6,690

### III.3.5. Propriétés tensioactives : Log P<sub>OE</sub>

Nous avons déterminé les coefficients de partage n-octanol/eau (Log P<sub>OE</sub>) des N-alkyl-5CGC/N-alkyl 6CGC et des ECG par une méthode «QSAR» grâce au logiciel Scigress 7,7<sup>TM</sup> (Tableau III- 11).

Tableau III- 11 : Coefficient de partage n-octanol/eau (log P<sub>OE</sub>) des ECG, des N-alkylHU et des N-Alkyl 5CGC.

n	Log P <sub>OE</sub>	Log P <sub>OE</sub>	Log P <sub>OE</sub>
	HU	ECG	5CGC
4	0,23	1,49	1,25
8	1,82	3,07	2,84
16	4,99	6,24	6,01

Le Log P<sub>OE</sub> augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle (Figure III- 8), ce qui est cohérent avec une hydrophobicité supérieure pour une chaîne alkyle plus longue. La cyclisation est aussi responsable d'une augmentation du coefficient de partage puisqu'une fonction cyclocarbonate est plus hydrophobe qu'un diol. De ce fait, les N-alkyl 5CGC/6CGC présentent un caractère lipophile plus important que les N-alkyl HU pour une longueur de chaîne alkyle identique. Par contre, nous pouvons énoncer que les ECG présentent un caractère lipophile à peu près identique à celui des N-alkyl 5CGC et 6CGC. L'introduction d'un atome d'azote dans la chaîne n'est pas synonyme d'une variation des propriétés tensioactives pour des cyclocarbonates glycéroliques.

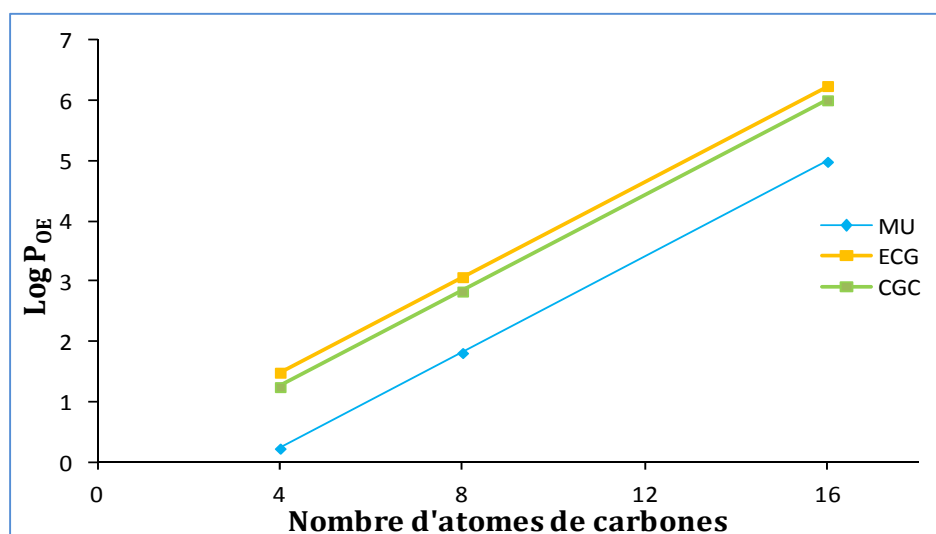


Figure III- 8: Relation entre le coefficient de partage  $\text{Log } P_{OE}$  et le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle pour les ECG, N-alkylHU et N-Alkyl 5CGC.

Nous avons ensuite réalisé une étude comparative sur les coefficients de partage du glycérol, du carbonate de glycérol, du carbonate de propylène, des N-alkylHU, des ECG et N-alkyl 5CGC.

Le carbonate de glycérol ( $\text{Log } P_{OE} = -0,061$ ) s'avère beaucoup plus hydrophile que le carbonate de propylène ( $\text{Log } P_{OE} = 0,724$ ) de part son coefficient de partage très négatif. Nous pouvons de même dire que l'addition d'une fonction uréthane sur le cycle augmente la lipophilie : le N-alkyl 5CGC présente donc un  $\text{Log } P_{OE}$  supérieur à celui du carbonate de glycérol. Ce phénomène est en parfait accord avec la règle qui veut que plus le nombre de groupes alkyles dans une molécule est important, plus le composé est lipophile. En outre, le groupe hydroxyle de part son électronégativité augmente le caractère hydrophile de la molécule.

La présence de trois fonctions hydroxyles confère au glycérol un fort pouvoir hydrophile. Par contre, la substitution de deux OH par le groupement cyclocarbonate (pour former le carbonate de glycérol) augmente la lipophilie. Cette constatation est observée pour le cas du glycérol ( $\text{Log } P_{OE} = -1,08$ ) et pour le carbonate de glycérol ( $\text{Log } P_{OE} = -0,061$ ) ainsi que pour les N-alkyl 5CGC ( $\text{Log } P_{OE} = 1,25$ ). Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de Matéo et coll. [28].

#### III.4. Synthèse des carbonates cycliques glycérols à 5- et 6- chaînons substitués par les N-alkyluréthanes

Notre étude porte sur la synthèse de carbonates cycliques glycéroliques portant des fonctions uréthanes exocycliques en deux étapes ou en une seule étape à partir du carbonate de glycérol (Figure III- 2). La mise en œuvre de cette réaction, en l'absence de tiers solvant, nous a conduits à étudier la sélectivité des isomères à 5- et 6- chaînons dans le milieu. Cette partie est consacrée à l'étude du système réactionnel de la réaction de synthèse de cycles à 5- et 6- chaînons selon deux méthodes différentes dépendantes de l'ordre d'ajout des réactifs. Nous étudierons tout d'abord les réactions chimiques de la voie en deux étapes : l'aminolyse du carbonate de glycérol pour former les isomères hydroxyuréthanes suivie par la transestérification de ces isomères pour former des carbonates cycliques à 5- et 6-chaînons. Dans cette méthode de synthèse, nous étudierons l'influence du catalyseur mais aussi d'autres paramètres réactionnels sur les conversions, rendements et sélectivités des la réaction de transestérification. Nous passerons ensuite à la voie de synthèse en une seule étape. Cette étape, plus économique, permettrait une amélioration de la productivité du processus en diminuant le temps de la réaction et la manipulation des réactifs.

#### **III.4.1.Mise au point des méthodes analytiques pour l'analyse des milieux réactionnels**

L'un des enjeux du travail était la caractérisation analytique des milieux réactionnels bruts constitués des formes ouvertes (les isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - hydroxyuréthanes), des formes fermées (les carbonates cycliques 5CGC et 6CGC) du carbonate de glycérol, du glycérol et du catalyseur.

D'un point de vue analytique, dans la littérature, le dosage des isomères carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chaînons n'a jamais été étudié.

Dans le cas de l'aminolyse du CG, le dosage des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkyl HU a été mis au point dans le Chapitre II.3.2. Pour la transestérification de ces isomères, nous avons développé et adapté deux techniques analytiques permettant la séparation du mélange brut réactionnel. Avant de revenir plus en détail sur le développement et les apports de chacune de ces techniques, résumons ici ce que chacune permet de quantifier.

- **La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse** permet la séparation (et l'identification) des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkyl HU et des isomères N-alkyl 5CGC et N-alkyl 6CGC des carbonates cycliques



glycéroliques. De plus la réponse UV enregistrée génère les données pour la détermination du ratio des isomères.

- **La résonance magnétique nucléaire RMN  $^{13}\text{C}$  zig** permet le dosage des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkyl HU, du glycérol, du carbonate de glycérol, de l'amine et des isomères N-alkyl 5CGC et 6CGC. Ce programme d'impulsion, dépourvu de transfert de polarisation, permet le dosage des noyaux  $^{13}\text{C}$  découplés des interactions spin-spin avec les protons. Il permet donc d'accéder, moyennant un délai de relaxation totale  $D_1 > 60$  sec lors de l'acquisition, aux quantités des noyaux de chaque espèce. L'estimation de la composition des milieux réactionnels et du ratio 5CGC/6CGC devient alors possible.

#### III.4.1.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à la détection UV et spectrométrie de masse

Il nous a fallu déterminer les conditions analytiques qui permettent de séparer le plus grand nombre de constituants et plus précisément les isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkylHU et de leurs produits de cyclisation (N-alkyl 5CGC/6CGC). La séparation des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkylHU de différentes longueurs de chaînes alkyles a d'ores et déjà été optimisée dans le Chapitre II.3.2.1. Les conditions analytiques ont été réétudiées, avec la même colonne, afin de pouvoir séparer simultanément les isomères N-alkyl 5CGC et 6CGC. Nous avons choisi de continuer à travailler avec un mélange isocratique ACN/eau. Le chromatogramme HPLC obtenu pour les différentes molécules à chaîne butyle est présenté sur la Figure III- 9.

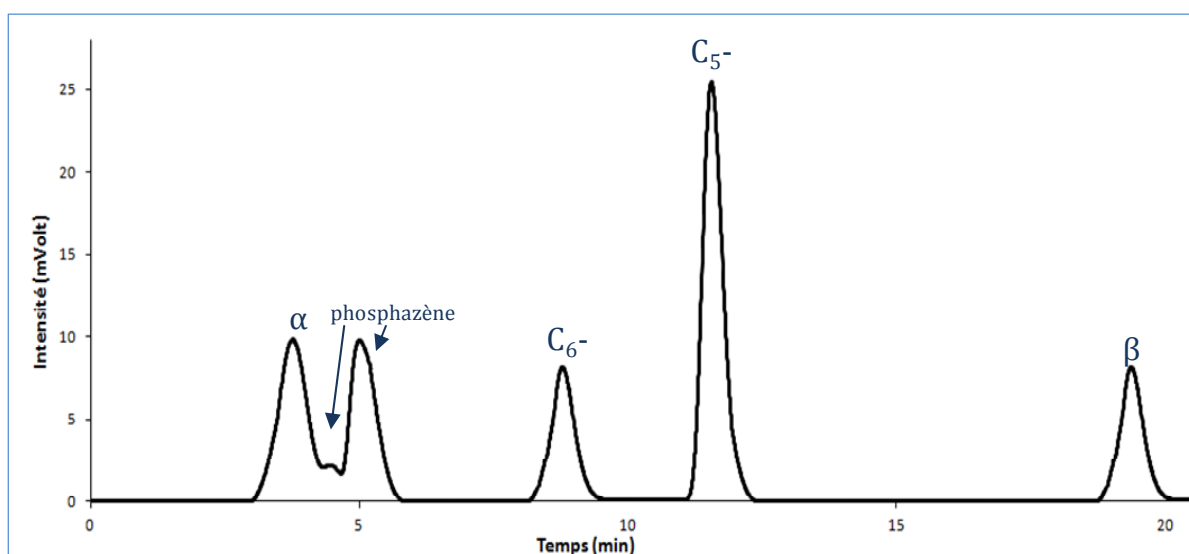


Figure III- 9: Profil chromatographique à 30/70 ACN/H<sub>2</sub>O des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-butylhydroxyuréthane et de leurs isomères N-butyl 5CGC et 6CGC avec une colonne Kromasil C18 à une T=30°C.

Cette séparation est satisfaisante dans la mesure où seuls les pics du catalyseur et de l'isomère  $\alpha$  ne sont pas parfaitement résolus. L'isomère  $\alpha$  offre le temps de rétention le plus court et l'isomère  $\beta$  est le dernier élué, avec  $t_R \beta > t_R \text{C5CGC} > t_R \text{C6CGC} > t_R \alpha$ . Nous avons pu de même séparer le catalyseur (phosphazène) des molécules du milieu. Ceci est très important pour une élimination du catalyseur par HPLC préparative.

Cette étude par HPLC-UV a été complétée par une étude par HPLC-MS (Figure III- 10) afin de valider les attributions moléculaires des composés séparés. Cette étude a été réalisée par ionisation chimique (ESI). Aux temps de rétentions  $t_R = 3,90$  et  $19,42$  minutes, la masse correspondante  $m/z$  est de  $191 \text{ g/mol}$  ce qui correspond aux isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - butylHU. Aux temps de rétention  $t_R = 8,78$  et  $11,56$  minutes la masse  $m/z$  de  $217 \text{ g/mol}$  correspond aux isomères N-butyl 5CGC et 6CGC. Le temps de rétention à  $t_R = 5$  minutes correspondant à la masse  $m/z$  de  $234 \text{ g/mol}$ , est attribué au phosphazène.

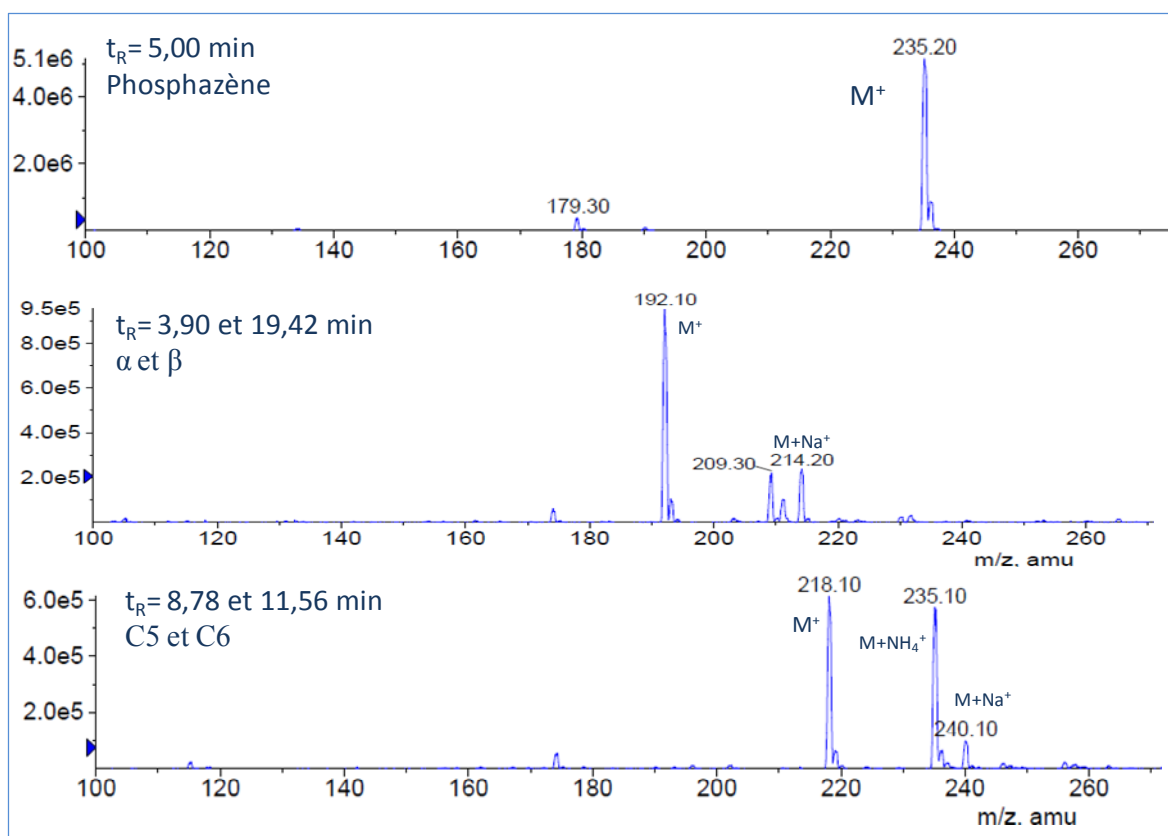


Figure III- 10: Spectres de masse correspondant aux temps de rétention des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - HU ainsi qu'aux isomères N-butyl 5CGC et N-butyl 6CGC et du phosphazène.

Cette technique nous a permis d'évaluer définitivement la présence des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkylHU, de déterminer leurs taux de conversion en fonction du temps ainsi que le rendement en N-alkyl 5CGC et 6CGC formés.

### III.4.1.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

L'observation des noyaux  $^{13}\text{C}$ , bien que plus contraignante en temps d'acquisition, présente l'avantage de fournir des spectres à haute résolution.

Cette technique d'analyse nous a également permis d'accéder au dosage relatif du milieu réactionnel et ensuite de déterminer le taux de conversion des réactifs et la présence de produits secondaires dans le milieu.

L'intégration des signaux RMN du carbone lors de l'acquisition avec un programme zgig, permet de générer un jeu de données. La RMN  $^{13}\text{C}$  zgig nous permet d'accéder à la composition molaire du milieu réactionnel en N-alkyl 5CGC et 6CGC,  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkyl HU, glycérol (G), carbonate de glycérol (CG) et amine. Notons que cette dernière molécule est consommée intégralement pour tous les essais réalisés. A partir de ces résultats, il nous est possible de calculer:

- Les pourcentages molaires des composés à partir de l'Equation III- 1:

**Equation III- 1**

$$\%molaire_i = \frac{I_i}{\sum I_i} * 100$$

$i=5CGC, 6CGC, \alpha, \beta, gly, CG$

- Les pourcentages massiques des composés à partir de l'Equation III- 2:

**Equation III- 2**

$$\%massique_i = \frac{(\%molaire_i * MM_i)}{\sum (\%molaire_i * MM_i)}$$

$i=5CGC, 6CGC, \alpha, \beta, gly, CG$   
 $MM_i =$  Masse Molaire de  $i$

- Le taux de conversion (T.C. %) par l'Equation III- 3:

**Equation III- 3** 
$$T.C(i) = \frac{n_i \text{ consommé}}{n_i \text{ consommé} + n_i \text{ final}} * 100$$
  
$$i = \alpha, \beta$$

Cette équation correspond à la consommation de  $\alpha$  en 5CGC et de  $\beta$  en 6CGC.

Avec :

$$n_{i\alpha} \text{ consommé} = \frac{\% \text{ massique } 5CGC}{MM_{5CGC}}$$

$$n_{i\alpha} \text{ final} = \frac{\% \text{ massique } \alpha}{MM_{\alpha}}$$

- La fraction molaire dans le milieu par l'Equation III- 4:

**Equation III- 4** 
$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

- Les pourcentages molaires par l'Equation III-5 :

**Equation III- 5** 
$$\% \text{ molaire } i = \frac{n_i}{\sum n_i} * 100$$

- Le rendement (R) de cycles 5CGC et 6CGC formé par l'Equation III- 6:

**Equation III- 6** 
$$\% \text{ molaire CGC} = \% \text{ molaire } 5CGC + \% \text{ molaire } 6CGC = \text{Rendement cyclique}$$

- Le ratio des isomères cycliques glycéryliques CGC5 et CGC6 par l'Equation III- 7 et Equation III- 8:

**Equation III- 7** 
$$\%CGC5 = \frac{I_{CGC5}}{I_{CGC5} + I_{CGC6}} * 100$$

**Equation III- 8** 
$$\%CGC6 = \frac{I_{CGC6}}{I_{CGC6} + I_{CGC5}} * 100$$

## III.4.2. Voie de synthèse en deux étapes

### III.4.2.1. Aminolyse du carbonate de glycérol

La première étape consiste en une réaction d'aminolyse totale du carbonate de glycérol (composé N°1) par des amines primaires, en l'absence de tiers solvant et de catalyseurs. C'est une synthèse en masse, donc en milieu concentré. Il a été démontré que la sélectivité de la réaction favorise la formation de l'isomère  $\alpha$  [27] et que la longueur de la chaîne alkyle de l'amine affecte la régiosélectivité d'ouverture du carbonate cyclique (cf. Chapitre II). Une chaîne alkyle courte favorise la formation de l'isomère  $\alpha$  alors qu'en augmentant la longueur de la chaîne alkyle, le ratio  $\alpha$  (composé N°2) /  $\beta$  (composé N°3) atteint un équilibre 50/50. Le ratio  $\alpha/\beta$  est respectivement de 75/25, 65/35 et 49/51 pour des chaînes en C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub> et C<sub>16</sub>.

L'aminolyse engendre la formation de glycérol comme produit de décomposition du carbonate de glycérol quelle que soit l'amine utilisée. La présence de glycérol est liée au rôle catalytique de l'amine utilisée en tant que réactif (cf. Chapitre II).

### III.4.2.2. Transestérification des isomères $\alpha$ - et $\beta$ - N-alkyl hydroxyuréthanes

La seconde étape (a<sub>2</sub>) est la transestérification des composés N°2 et N°3 par le DMC. La réaction a été menée à 80°C pendant 7 heures sans déplacement de l'équilibre donc sans élimination continue du méthanol.

Nous avons étudié l'effet du catalyseur, du ratio molaire DMC/N-alkylHU, mais aussi l'effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'hydroxyuréthane sur la conversion des composés N°2 et N°3, les rendements en composés N°4 et N°5 et les ratios des composés N°4/N°5. Ces paramètres ont été évalués quantitativement par RMN <sup>13</sup>C.

#### III.4.2.2.1. Effet du catalyseur sur la réaction de transestérification

Les réactions de transestérification peuvent être catalysées par voie chimique : catalyseurs basiques [29, 30] ou catalyseurs acides et organométalliques [31, 32]. L'utilisation d'un catalyseur présente l'avantage d'augmenter la vitesse de la réaction et/ou de mener la réaction à plus basse température [33].

Comme exemple de catalyseurs, nous pouvons citer les oxydes, les alcoolates, ou les carboxylates d'un métal choisi parmi le zinc, l'étain, le zirconium, et le titane. Nous pouvons également citer les métaux alcalins et alcalino-terreux, les hydroxydes, carbonates, et alcoolates d'alcalins et d'alcalino-terreux et leurs sels d'amines tertiaires et d'ammonium quaternaire mais aussi les acides de Lewis, et, avantageusement parmi eux, ceux qui sont stables dans l'eau par exemple les bases fortes non-ioniques, telles que les amines tertiaires et bases de type phosphazène.

Nous avons choisi de travailler avec différents catalyseurs : un catalyseur de type carbonate alcalin tel que le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), un catalyseur métallique tel que le (2,4-pentanedionato) zinc ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$ ) et deux catalyseurs de forte basicité tels que le phosphazène  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$  et le tert-butoxide de potassium ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ).

Les essais de catalyseurs ont été réalisés avec un excès molaire de 2 moles de DMC pour une mole de N-butylhydroxyuréthanes, à  $80^\circ\text{C}$  pendant 7h.

La formation des composés N°4 et N°5 à partir des isomères N°2 et N°3 sans l'utilisation de catalyseur est négligeable (Essai 1, Tableau III- 12). Nous obtenons une conversion de l'isomère N°2 très faible de 10% tandis que la conversion de l'isomère N°3 n'est pas observée et reste inchangée même après l'addition d'un excès supérieur de DMC (3 moles/mole HU).

En présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Essai 2), le taux de conversion de l'isomère N°2 atteint 35% tandis que la conversion de l'isomère N°3 reste négligeable. Ceci explique une sélectivité totale en faveur du composé N°4 dans le milieu réactionnel.

Les trois autres catalyseurs ont démontré une bonne activité catalytique. Pour le 2,4-pentanedionate de zinc et le tert-butoxide de potassium, le taux de conversion a atteint respectivement 71 et 74%. Néanmoins, pour ces catalyseurs la conversion de l'isomère N°3 demeure très faible et la présence du composé N°4 prédomine.

Pour le phosphazène, une meilleure conversion des isomères N°2 et N°3 et un meilleur rendement en composés N°4 et N°5 ont été observés. Cette conversion atteint 86% pour l'isomère N°2 et 75% pour l'isomère N°3.

En examinant ces résultats (Figure III- 11), nous pouvons classer les catalyseurs utilisés par ordre d'activité catalytique décroissante :  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3 > \text{C}_4\text{H}_9\text{OK} > \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn} >> \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

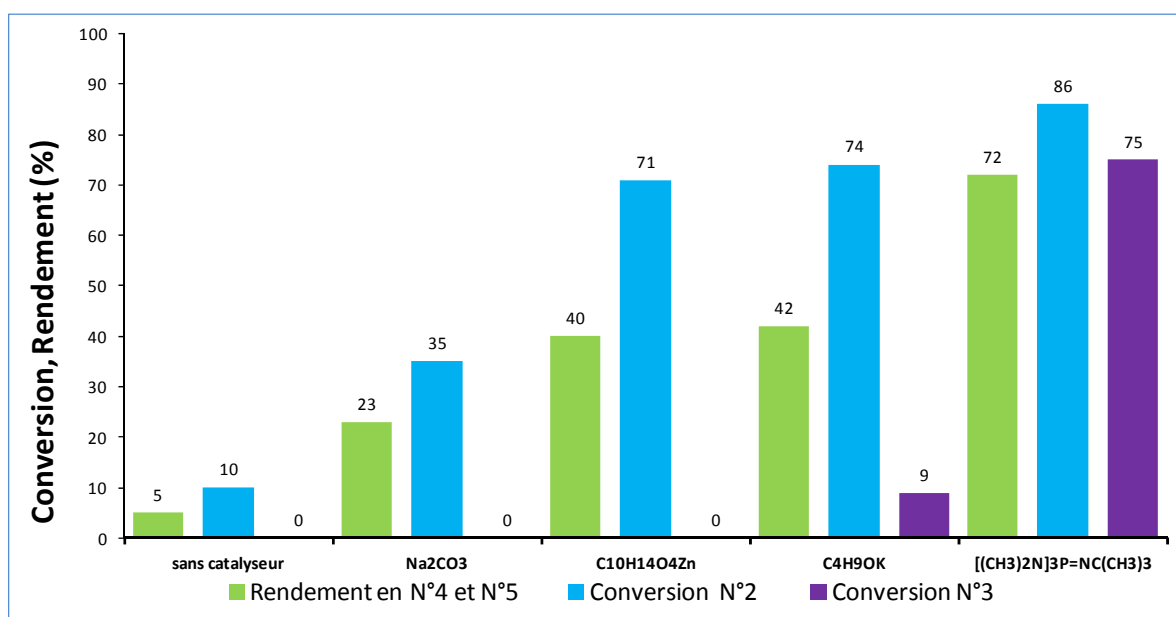


Figure III- 11: Influence du catalyseur sur la réaction de transestérification des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -butylHU (N°2 et N°3) avec le DMC (DMC/HU=2, 7 h, 80°C); Conversions (%) des composés N°2 et N°3 et rendement (%) en composés N°4 et N°5 calculés par zsig <sup>13</sup>C RMN.

Tableau III- 12 : Synthèse par transestérification catalytique de carbonates cycliques glycériques à 5- et 6- chaînons substitué par le N-butyluréthane (composés N°4 et N°5)

Essai	Ratio molaire DMC/HU	Catalyseur	N°2 a (%)	N°3 b (%)	Sélectivité N°4/N°5 c	Rendement (en %) N°4+N°5 d
1	2	-	10	0	100/0	5
2	2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35	0	100/0	23
3	3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	52	27	85/15	39
4	2	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Zn	71	0	100/0	40
5	3	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Zn	76	17	90/10	49
6	2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	74	9	93/7	42
7	3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	78	30	81/19	50
8	2	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> P=NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	86	75	63/37	72
9	3	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> P=NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	92	78	68/32	76

<sup>a</sup>Taux de conversion de l'isomère  $\alpha$  N-butylHU (75 %, voie a<sub>1</sub>) déterminé par zsig <sup>13</sup>C RMN

<sup>b</sup>Taux de conversion de l'isomère  $\beta$  N-butylHU (25%, voie a<sub>1</sub>) déterminé par zsig <sup>13</sup>C RMN

<sup>c</sup>Sélectivité N-butyl 5CGC/N-butyl 6CGC déterminé par zsig <sup>13</sup>C RMN

<sup>d</sup>Rendement N-butyl5CGC + N-butyl6CGC déterminé par zsig <sup>13</sup>C RMN

Le catalyseur basique, le phosphazène, favorise la réaction de transestérification et affecte la régiosélectivité de cyclisation. Au contraire des autres catalyseurs, le phosphazène facilite la transestérification de l'isomère N°3. Il est à signaler que pour la synthèse de

carbonates cycliques, une plus forte basicité du catalyseur conduit à une meilleure conversion des isomères N°2 et N°3.

Ceci suggère que le catalyseur basique de transestérification déplace l'équilibre et que le mécanisme de la réaction procède via un anion alkoxyde (Figure III- 12).

La première étape est la réaction entre un des 2 protons acides faibles de l'un des deux groupements hydroxyles primaires des isomères  $\alpha$ - ou  $\beta$ - HU et le catalyseur basique pour engendrer l'anion correspondant et l'acide conjugué de la base (BH). En tenant compte de la faible acidité du groupement hydroxyle, une base très forte est requise dans cette étape.

Dans la seconde étape, l'anion oxyde attaque le carbone du carbonyle de la molécule de carbonate de diméthyle formant un intermédiaire, le carbonate d'hydroxyméthyl uréthane, plus un anion méthoxyde. Dans la troisième étape, l'anion méthoxyde réagit avec la base-acide conjugué (BH) formée dans la première étape, produisant du méthanol et régénérant la base.

Finalement, dans la 4<sup>ème</sup> étape, le carbonate d'hydroxyméthyl uréthane subit une réaction de cyclisation à travers une attaque nucléophile de l'oxygène du second groupement hydroxyle de l'isomère  $\alpha$ - ou  $\beta$ - HU sur le carbone du carbonyle formant des carbonates cycliques à 5- et 6- chaînons et du méthanol.

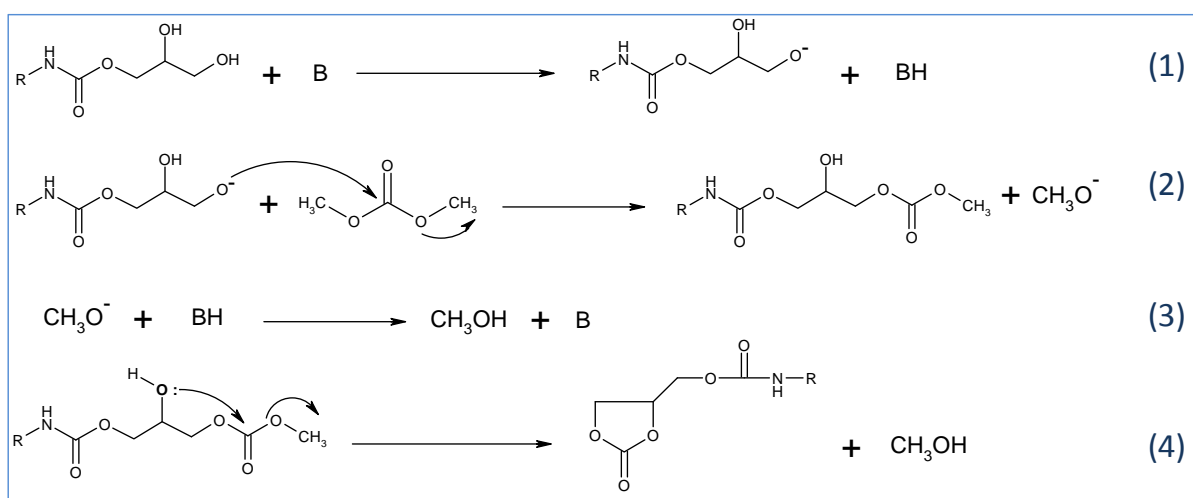


Figure III- 12: Mécanisme de la réaction de transestérification d'un isomère  $\alpha$  en présence d'un catalyseur basique.

Dans la transestérification par catalyse basique entre l'hydroxyuréthane et le DMC, il est facilement concevable que la première étape pour la génération d'espèces actives est l'interaction acide-base entre un groupement hydroxyle et le catalyseur basique. Dans ce contexte, la génération d'espèces actives à partir du carbonate de sodium et du tert-butoxide de potassium semble être plus difficile que celle avec le  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ .



De plus, l'activité du catalyseur est considérablement affectée par le temps et le degré de dissolution : plus le catalyseur est soluble, plus l'activité catalytique est grande, suggérant que la transestérification procède essentiellement d'une manière homogène [34]. En conséquence, l'activité significativement inférieure du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  peut être attribuée en partie à sa faible solubilité dans le milieu. Le catalyseur liquide, le phosphazène, présente une grande solubilité dans le système et agit en tant que catalyseur homogène.

Les catalyseurs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$  and  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  sont sélectifs de la transestérification de l'isomère  $\alpha$ -N-alkylHU en N-alkyl 5CGC tandis que le catalyseur  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$  permet d'obtenir les 2 carbonates cycliques à partir des 2 isomères hydroxyuréthanes. La très haute activité catalytique du  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$  permet de contrer la plus faible réactivité de l'isomère N°3 dont les hydroxyles en position 1,3 sont spatialement moins accessibles que ceux de l'isomère N°2. Le rendement en 6CGC en est grandement amélioré.

En conclusion, trois conditions sont nécessaires pour une activité optimale du catalyseur envisagé dans la réaction de transestérification entre un N-alkylhydroxyuréthane et le DMC :

- Un contact proche entre les sites catalytiques basiques et les isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -N-alkyl HU
- La puissance du catalyseur basique doit être assez élevée pour extraire un proton du groupement hydroxyle primaire de l'hydroxyuréthane
- La réaction de transestérification procède essentiellement d'une manière homogène et dépend donc du degré de dissolution du catalyseur dans le milieu.

#### **III.4.2.2.2. Effet du ratio molaire carbonate de diméthyle/N-alkylhydroxyuréthane**

La transestérification a été réalisée avec un excès de DMC pour déplacer l'équilibre. Des ratios de 2 ou 3 moles de DMC par mole d'hydroxyuréthane ( $\text{DMC}/\text{HU} = 2$  ou 3) ont été testés avec les 4 catalyseurs.

Le ratio molaire  $\text{DMC}/\text{HU}$  affecte la conversion des hydroxyuréthanes en carbonates cycliques et la sélectivité 5CGC/6CGC.

Pour un ratio molaire  $\text{DMC}/\text{HU}$  de 2 (Essais 2, 4, 6, 8), le produit de la réaction contient toujours une quantité significative d'isomères N-alkyl HU. En utilisant un plus grand excès de DMC (Essais 3, 5, 7, 9), la conversion des isomères N°2 et N°3 augmente et le rendement en

carbonates cycliques est amélioré. Plus précisément, la conversion de l'isomère N°3 augmente significativement tandis que la conversion de l'isomère N°2 est moins affectée (Tableau III- 12, Essais 3, 5, 7 et 9). Avec le phosphazène, et en présence d'un large excès de DMC, les composés N°4 et N°5 ont été formés en quantité significative avec des rendements supérieurs à 70%.

La raison supposée est que la solubilité de tous les composés du système augmente en augmentant la concentration en DMC [34]. Il est vraisemblable que l'augmentation de la concentration en DMC améliore l'interaction du catalyseur avec les isomères N-alkyl HU et donc l'accessibilité à l'isomère N°3. Donc, aucun autre solvant complémentaire n'a été nécessaire puisque le DMC joue un double rôle de réactif et de solvant. En tant que réactif, le DMC en excès déplace l'équilibre de la réaction de transestérification vers les produits de formation. En tant que solvant, le DMC confère un milieu réactionnel propice au processus de réactions homogène tel que la cyclocarbonatation catalysée par le phosphazène soluble.

#### III.4.2.2.3. Effet de la longueur de la chaîne alkyle

Nous avons étudié l'effet de la longueur de la chaîne alkyle des isomères N-alkylhydroxyuréthanes en utilisant le phosphazène comme catalyseur, et avec un ratio molaire DMC/HU de 2. La série regroupe des molécules avec des chaînes alkyles de différentes longueurs (n=4, 8, 16) (Tableau III- 13).

A 7 heures de réaction, la conversion de l'isomère N°2 en fonction de la longueur de la chaîne alkyle se présente dans l'ordre suivant : C<sub>4</sub> (86%) > C<sub>8</sub> (79%) > C<sub>16</sub> (71%) (Tableau III- 13). Plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus la conversion et le rendement diminuent. Ces résultats suggèrent que la réaction de transestérification des isomères N-alkyl HU est corrélée avec leur Log P<sub>oe</sub>. Celui-ci augmente en fonction de la longueur de la chaîne alkyle. Log P<sub>OE</sub> C<sub>4</sub> HU (0,231) < Log P<sub>OE</sub> C<sub>8</sub> HU (1,816) << Log P<sub>OE</sub> C<sub>16</sub> HU (4,986) (Tableau II.17) En effet, la différence d'hydrophobicité des N-alkyl HU est la raison probable de cette nette différence. L'hydroxyuréthane à chaîne alkyle de 16 atomes de carbones semble introduire un effet de balance d'un système hydrophobe/hydrophile. Le système n'est plus homogène. Son homogénéité met en cause la solubilité du réactif (DMC) et du catalyseur (phosphazène). Ceci limite la transestérification des groupements hydroxyles.

**Tableau III- 13 : Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la réaction de transestérification des N-alkylhydroxyuréthanes (N°2 et N°3) en N-alkyluréthanes de carbonates cycliques glycéroliques à 5- (N°4) et 6- chainons (N°5)**

Run	n	N°2/N°3 <sup>a</sup>	N°2 (%) <sup>b</sup>	N°3 (%) <sup>c</sup>	N°4+N°5 <sup>d</sup>
8	4	75/25	86	75	72
10	8	65/35	79	68	64
11	16	49/51	71	62	57

<sup>a</sup>Sélectivité  $\alpha$  /  $\beta$  initiale par la route a<sub>1</sub> déterminé par zsig <sup>13</sup>C RMN

<sup>b</sup>Taux de conversion de l'isomère  $\alpha$  N-alkylHU déterminé par zsig <sup>13</sup>C RMN

<sup>c</sup>Taux de conversion de l'isomère  $\beta$  N-alkylHU déterminé par zsig <sup>13</sup>C RMN

<sup>d</sup>Rendement N-alkyl 5CGC/6CGC déterminé par zsig <sup>13</sup>C RMN

### III.4.3. Voie de synthèse en une étape ou « réaction one-pot »

Dans un intérêt d'extrapolation à la plus grande échelle opératoire, réaliser simultanément les deux réactions (l'aminolyse et la transestérification) pourrait présenter une amélioration de la productivité du procédé en diminuant le temps global de la réaction et la manipulation des réactifs. L'effet de cette stratégie sur la conversion, le rendement et la sélectivité du produit est ainsi étudié avant de conclure sur son intérêt.

Tous les réactifs ont été mis en jeu initialement dans le milieu. La réaction a été menée à 80°C pendant 7 heures à reflux de DMC. Nous avons étudié la synthèse en « une étape » en utilisant le phosphazène comme catalyseur et avec un ratio DMC/CG de 3 (conditions optimales déterminées pour les 2-étapes consécutives). La réaction a été maintenue dans des conditions d'équilibre sans l'élimination du méthanol.

#### III.4.3.1. Suivi de l'avancement des deux réactions

Nous avons évalué l'avancement des 2 réactions en suivant par HPLC la formation et/ou la disparition des composés N-butylhydroxyuréthanes intermédiaires (N°2 et N°3) et la formation des produits carbonates cycliques finaux (N°4 et N°5) (Figure III- 13).

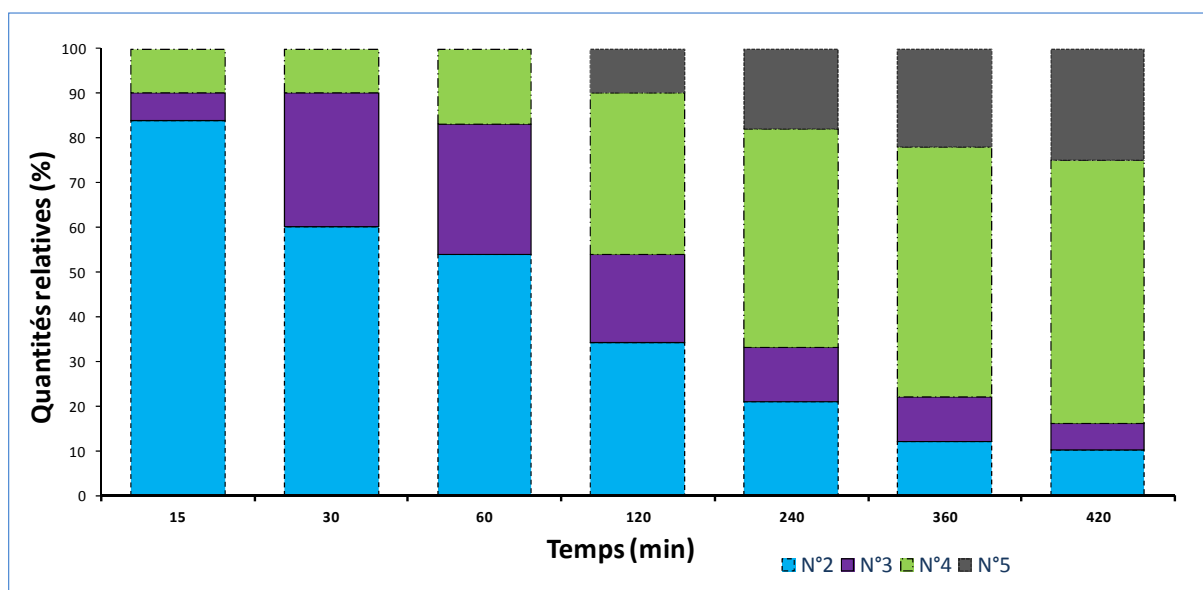


Figure III- 13: Suivi de l'avancement de la synthèse en une étape des N-alkyl 5CGC et 6CGC (phosphazène, 80°C, DMC/CG=3, Amine/CG=1). Ratios des molécules N°2/N°3 ; N°4/N°5 déterminé par analyse HPLC.

Après 15 minutes de réaction, le produit majoritaire est l'isomère N°2 (84%). Le ratio N°2/N°3 de 94/6 est très largement déplacé en faveur de l'isomère  $\alpha$ . Le système CG/DMC/amine/phosphazène serait donc propice à une régiosélectivité initiale marquée vers la formation de cet isomère. Pour ce même temps de réaction, seul le composé N°4 (5CGC) est formé autour de 10% environ.

A 30 minutes de réaction, le ratio N°2/N°3 est déplacé vers une valeur de 67/33 tandis que la quantité de composé N°4 formé par réaction de l'isomère N°2 reste stable.

Le composé N°5 apparaît en quantité non négligeable à partir de 2h de réaction. Les isomères N°2 et N°3 réagissent ainsi avec le DMC pour former les carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chainons. Pour cette durée, les quantités d'isomères HU et de composés carbonates cycliques sont équivalentes dans le milieu.

Après 7 heures de réaction, le milieu réactionnel est largement constitué par les composés carbonates cycliques (84%) avec un ratio 5CGC/6CGC de 70/30 équivalent au ratio d'aminolyse du CG par la butylamine.

Dans les conditions opératoires choisies, les isomères N°2 et N°3 seraient ainsi convertis de manière quasi équivalente en produits carbonates cycliques confirmant ainsi l'intérêt catalytique du phosphazène et la nécessité de se placer en excès de DMC pour favoriser la transestérification.

Cette première approche de la composition du milieu réactionnel démontre que les deux réactions auraient tendance à se dérouler de manière consécutive avec une différence de réactivité initiale des isomères N-alkyl HU.

### III.4.3.2. Autres produits de réaction

Le glycérol est le produit secondaire de la réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol (cf. Chapitre II). La présence de carbonate de glycérol résiduel dans le milieu de la réaction est dû à la transestérification du glycérol avec le DMC en présence du catalyseur basique [34, 35] (Figure III- 14).

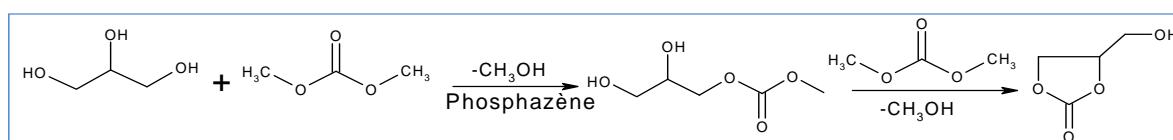


Figure III- 14: Les réactions en série entre le glycérol et le DMC.

Dans la réaction en une seule étape, d'autres réactions secondaires doivent être prises en compte comme celle de la formation de N-dibutylurée (**8**) qui résulte de la réaction de la butylamine avec le DMC à 80°C en présence de phosphazène. La présence de glycérol dans la réaction d'aminolyse et la présence de réactions secondaires lors de la réaction de transestérification sont justifiées par l'activité catalytique de l'amine (cf. Chapitre II).

Le Tableau III- 14 montre la composition finale du milieu réactionnel en présence de phosphazène et avec un ratio molaire DMC/CG de 2 ou 3. En augmentant le ratio DMC/CG, la formation des composés N°4 et N°5 augmente dans le milieu.

Tableau III- 14: Composition finale massique des milieux réactionnels (%), rendement et sélectivité déterminés par RMN zgg <sup>13</sup>C (amine= NH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; phosphazène, 80°C).

Conditions expérimentales												
Essai	voie	Ratio molaire DMC/CG	Composition molaire (%)								Rendement (%) N°4+N°5	Sélectivité N°4/N°5
			N°4	N°5	N°2	N°3	N°1	N°6	N°7	N°8		
8	a	2	45	33	7	9	4	0	0	0	72	63/37
9	a	3	59	20	5	11	5	0	0	0	76	68/32
12	b	2	31	21	15	9	7	11	2	4	51	59/41
13	b	3	44	24	10	8	7	0	0	5	64	64/35

Pour un ratio molaire de 2, une compétition entre la formation du composé N°5 à partir de l'isomère N°3 et son aminolyse pour former le 1,2-hydroxydiuréthane (N°6) est observée. La réactivité d'un cycle à 6-chainons étant supérieure à celle d'un cycle à 5-chainons à cause de la plus grande tension sur le cycle à 6-chainons [27], la quantité supérieure de composé N°6 par rapport à la quantité de composé N°7 est justifiée. Remarquons qu'un excès de DMC favorise la réaction de transestérification et limite l'aminolyse des composés N°4 et N°5.

#### **III.4.4. Comparaison entre les deux méthodes de synthèses**

La voie de synthèse en deux étapes conduit à des rendements supérieurs en composés N°4 et N°5 quel que soit le ratio molaire DMC/HU dans le milieu. Notons toutefois que ce rendement diminue lors de la synthèse en une seule étape à cause des réactions secondaires consommant les carbonates cycliques pour conduire à des hydroxydiuréthanes et formant la dibutylurée à partir de l'amine.

Pour la synthèse en une étape, grâce à une meilleure dissolution de l'isomère N°3 dans le système réactionnel formé par le CG, le DMC et le catalyseur liquide, la sélectivité N°4/N°5 est déplacée vers la formation du composé N°5 porteur d'un cyclocarbonate glycérolique à 6 chainons. Travailler en une seule étape conduit à des milieux plus riches en carbonates cycliques à 6 chainons tandis que la mise en œuvre de la synthèse en 2 étapes, plus longue de 2 heures, privilégie des rendements élevés et une moindre sélectivité envers les carbonates cycliques à 6 chainons.

Economiquement, une amélioration de la productivité du procédé est envisageable par diminution du temps de la réaction et une moindre manipulation des réactifs.

La variété des milieux obtenus permet, en ingénierie de réaction, de sélectionner des conditions expérimentales en fonction des objectifs demandés : un haut rendement en carbonate cyclique ou une sélectivité bien-ciblée.

#### **III.4.5. Extension à la synthèse de biscarbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chainons substitués par les N-alkyldiuréthanes**

La synthèse de biscarbonates cycliques à 5- et 6- chaîons a été réalisée en utilisant la méthode en une seule étape, à 90°C pour une durée de 8 heures sans élimination du méthanol. L'amine choisie est l'hexaméthylène diamine. Un ratio DMC/CG de 4 a été nécessaire pour obtenir une conversion totale des groupements hydroxyles. Le milieu final obtenu est un liquide homogène. Le contrôle de l'ingénierie du milieu obtenu grâce à l'action combinée des propriétés solubilisantes et activantes du DMC et le méthanol et d'un catalyseur liquide basique fort fournit des conditions optimales pour la synthèse de biscarbonates cycliques glycériques.

La sélectivité 5CGC/6CGC a été évaluée à 70/30 par RMN zsig <sup>13</sup>C. Statistiquement, 3 formes différentes de biscarbonates cycliques peuvent être obtenues : Bis5CGC, Bis6CGC et Bis56CGC (Figure III- 15) correspondant aux conversions respectives des isomères αα, ββ et αβ HU de la réaction intermédiaire.

La sélectivité Bis5CGC/Bis6CGC n'est pas affectée par l'utilisation d'une diamine [24, 36]. Le même ratio 5CGC/6CGC est obtenu par les monoamines ou diamines primaires possédant des chaînes alkyles courtes. Dans ce cas, nous avons détecté la présence de carbonate de glycérol dans le milieu (cf § III.4.3.2.).

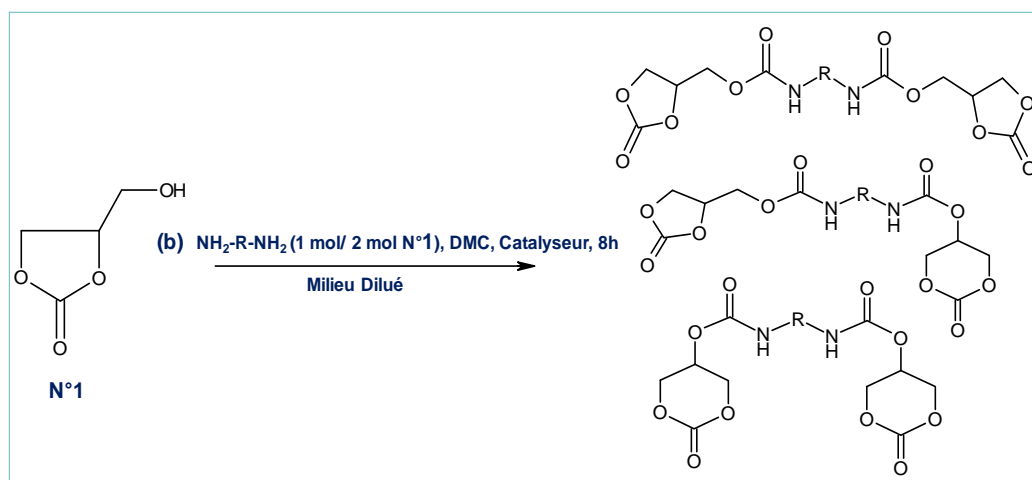


Figure III- 15: Synthèse en une étape de Bis5CGC, Bis6CGC et Bis56CGC avec R=C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

D'autres molécules bifonctionnelles (Figure III- 16) ayant des fonctions monocycliques et amines peuvent faire l'objet d'une étude, dans le but d'obtention de nouveaux synthons prometteurs pour la synthèse de polyhydroxyuréthanes à haut poids moléculaires. Ces molécules ont été synthétisées en présence d'un catalyseur (2,4- pentanedionate de zinc) à 90°C mais non valorisés dans la thèse.

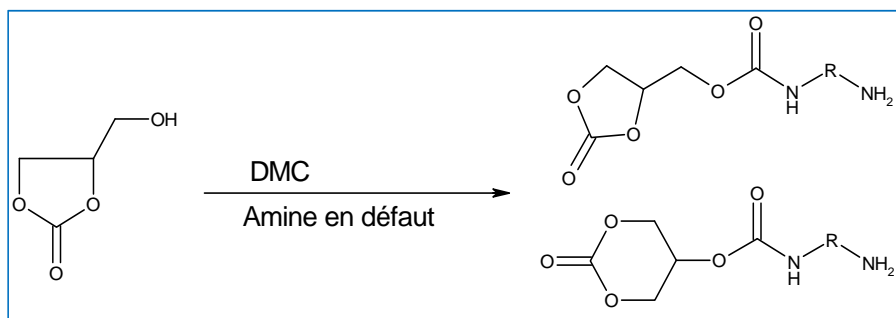


Figure III- 16: Synthèse en une étape de 5CGC et 6CGC ayant un motif amine pendent

### III.5. Extrapolation à la synthèse de PHU-uréthanes

#### III.5.1. Aminolyse de carbonates cycliques glycérliliques à 5- et 6- chaînons porteurs de groupes N-alkyluréthanes par une monoamine primaire

La réaction d'aminolyse, menée à 80°C pendant 1 heure, sur un milieu réactionnel contenant un mélange 5CGC/6CGC = 70/30 avec 1 équivalent de butylamine a été étudiée. Comme susmentionné, la réactivité des 6CGC est supérieure à celle des cycles 5CGC [27]. Après 20 min de réaction, une consommation totale du 6CGC est observée. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de He et coll. [37]. L'asymétrie de la molécule 5CGC substituée par la fonction uréthane exocyclique conduit à deux régioisomères N°6 et N°7 par aminolyse. Un cycle à 6-chaînons conduit à la formation d'un seul régioisomère (N°6) (Figure III- 2).

Une étude par spectroscopie infrarouge (Figure III- 17) et spectrométrie de masse (Figure III- 18) a confirmé la formation des molécules 6 et 7.

Le spectre infrarouge de ces molécules nous montre les bandes caractéristiques des 1,2- et 1,3- hydroxydiuréthanes avec une bande très intense à 1698 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la vibration  $\mu_{\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}}$  attribuable à l'unité uréthane des isomères. La présence d'une large bande OH à 3341 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements hydroxyles et l'absence des bandes d'élongation des carbonyles des groupements carbonates cycliques confirment la formation des hydroxydiuréthanes.



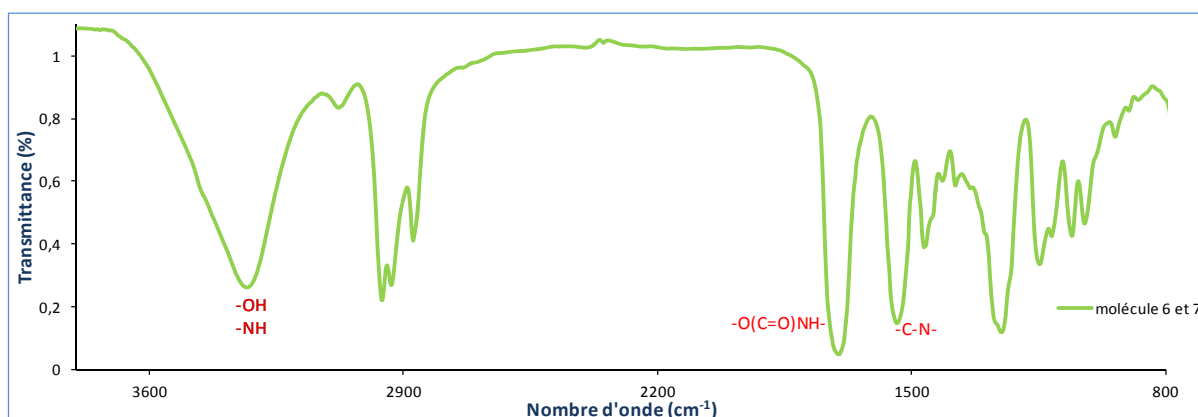


Figure III- 17: Spectre infrarouge d'un N,N'-dibutylhydroxydiuréthane (molécules 6 et 7)

L'analyse en spectrométrie de masse (SMBR) nous a permis d'identifier les molécules N°6 et N°7 par leur masse moléculaire de 290 g/mol.

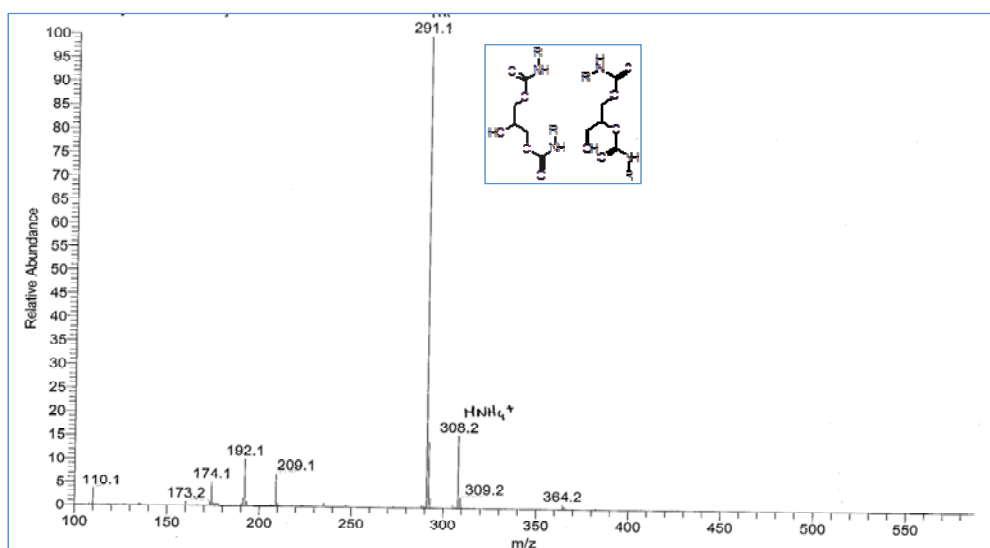


Figure III- 18: Spectre infrarouge d'un N,N'-dibutylhydroxydiuréthane (molécules 6 et 7)

Enfin, une analyse par zgig  $^{13}\text{C}$  RMN a été réalisée afin de valider l'aminolyse totale des 5CGC et 6CGC ainsi que la structure des produits formés (Figure III- 19). Cette analyse montre bien la disparition des carbones des carbonyles des groupements carbonates cycliques situés à 157,23 ppm et 157,41 ppm après réaction avec la butylamine. Les signaux à  $\delta = 69,26$  (carbone 8, Figure III- 19) et  $\delta = 62,01$  ppm (carbone 5, Figure III- 19) sont caractéristiques des isomères 6 et 7, respectivement.

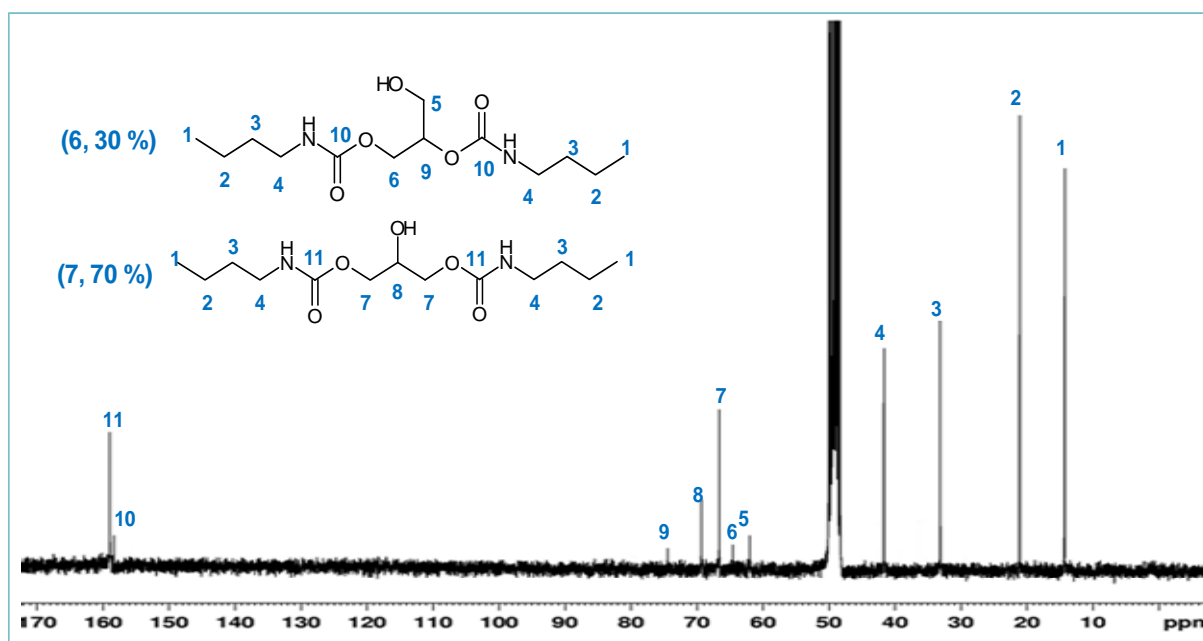


Figure III- 19: Spectre RMN zsig  $^{13}\text{C}$  des hydroxydiuréthanes en position 1,2 et 1, 3.

### III.5.2. Aminolyse de biscarbonates cycliques glycériques à 5- et 6- chaîns par une monoamine primaire

Une réaction modèle d'aminolyse des biscarbonates cycliques avec une monoamine primaire de plus longue chaîne alkyle a été de même étudiée. Le biscyclocarbonate a réagi avec un excès d'hexadécylamine pour donner la formation de 3 isomères de position qui sont les molécules N°6, N°7 et N°16 (Figure III- 20). Ceci donne la formation de 2 hydroxyles I aires et un hydroxyle II aire. Ces molécules ont été obtenues quantitativement. Les deux isomères ont été clairement identifiés par analyse RMN (Figure III- 21). Les déplacements chimiques des protons et carbones des unités glycériques du régioisomère ont été assignés et sont clairement différents. Ces molécules sont des oligomères de la réaction de formation de polyhydroxyuréthanes.

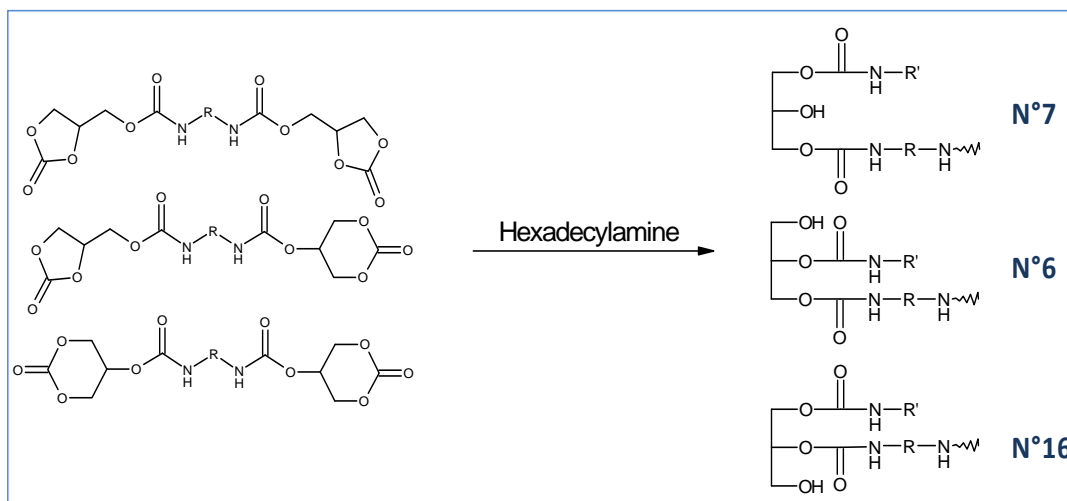
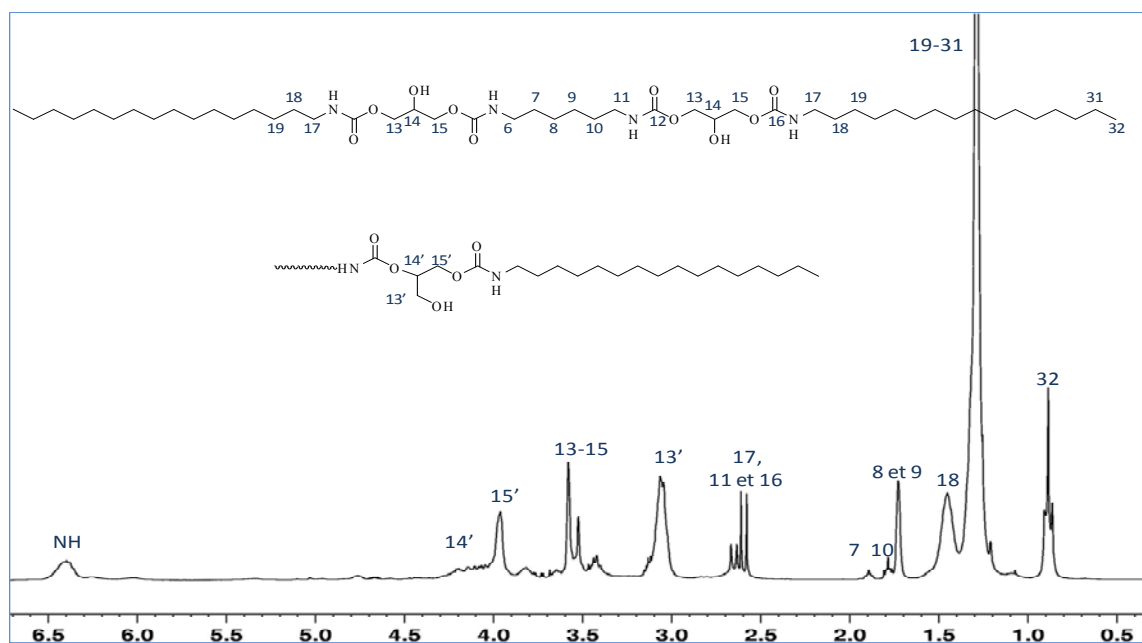


Figure III- 20: Aminolyse de biscarbonates cycliques glycériques à 5- et 6- chainons par une alkylamine (R'-NH<sub>2</sub>)



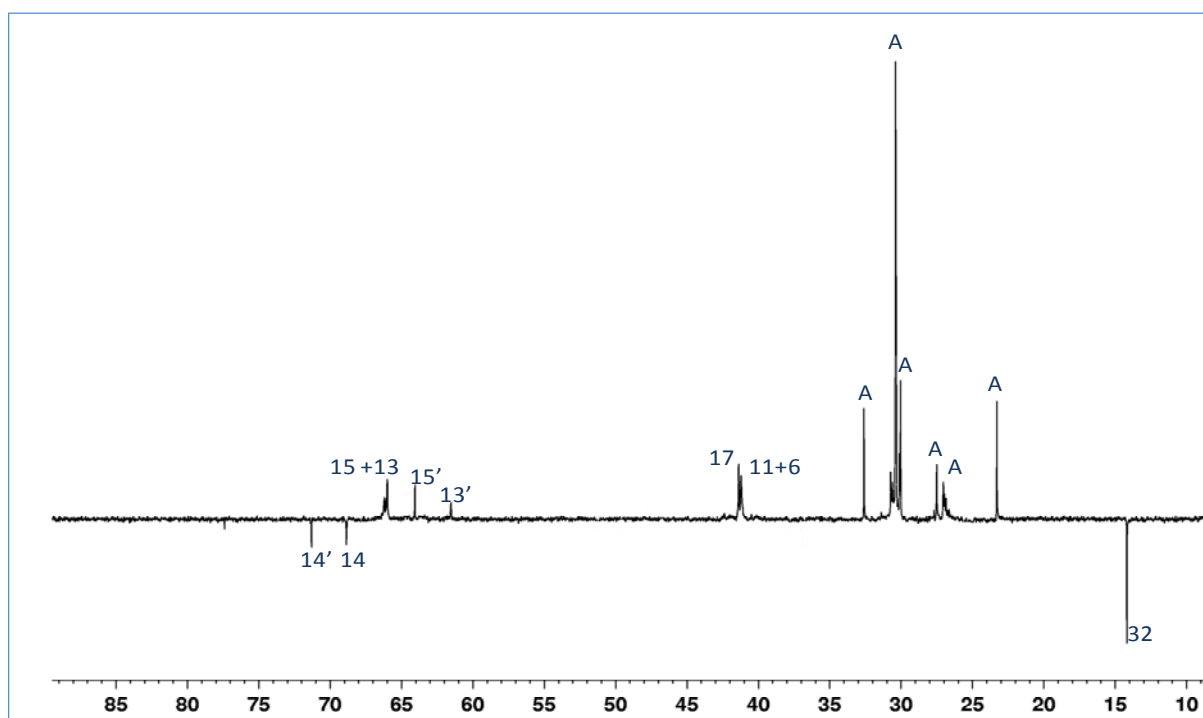


Figure III- 21: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  des molécules 6 et 7 en présence d'hexadécylamine dans le  $\text{CDCl}_3$  : a)  $^1\text{H}$  et b)  $^{13}\text{C}$ . (A= carbone alcane)

### III.5.3. Transposition à la synthèse d'uréthane-PHU

En revenant sur les synthons bifonctionnels décrits dans le Chapitre I (Figure I-24 ou 23), nous pouvons citer 2 familles distinctes :

- 1<sup>ère</sup> famille : biscarbonates cycliques glycéroliques à 5-chainons substitués par un N-alkyldiester
- 2<sup>ème</sup> famille : biscarbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chainons substitués par un N-alkyldiuréthane.

L'aminolyse de la 1<sup>ère</sup> famille par des diamines primaires conduit à des Esters-PHU majoritairement substitués par des fonctions hydroxyles secondaires. Par exemple, l'addition de 1,12-dodécyldiamine sur un synthon bifonctionnel à 5-chainons substitué par un décyldiester conduit à un PHU-ester pour lequel le ratio OH Iaire/ OH IIaire, calculé par RMN  $^1\text{H}$ , est de 20/80 [38]. Il est ainsi difficile d'envisager une fonctionnalisation ultérieure de ces Esters-PHU à cause de la présence majoritaire de fonctions hydroxyles secondaires peu réactives.

Pour la 2<sup>ème</sup> famille de synthons, nous savons déjà que la présence de carbonates cycliques à 6-chainons va conduire à des Uréthanes-PHU de plus haut poids moléculaire [27]. Grâce aux résultats acquis lors des Chapitres II et III, nous allons évaluer par le calcul le ratio OH Iaire/OH IIaire. Prenons le cas du biscarbonate cyclique glycérolique substitué par le N-hexyldiuréthane pour lequel le ratio 5CGC/6CGC a été évalué par RMN <sup>13</sup>C à 70/30. L'addition d'hexaméthylène diamine sur ce synthon conduirait à un PHU-uréthane, avec la formation d'hydroxyles primaires et secondaires. L'ouverture d'un 5-CGC conduit à deux isomères, l'un substitué par un OH Iaire et l'autre par un OH IIaire tandis que l'ouverture du 6-CGC conduit uniquement à un isomère porteur d'OH Iaire. Nous savons que pour une amine primaire ou une diamine primaire, une même longueur de chaîne alkyle conduit à des régiosélectivités d'ouverture équivalentes lors de l'aminolyse. Lors du Chapitre II, nous avons vu que l'addition de l'hexylamine sur le carbonate de glycérol conduisait à un ratio  $\alpha/\beta$  N-hexylhydroxyuréthane de 70/30. Ce même ratio peut être appliqué à l'addition d'hexaméthylène diamine sur notre synthon bifonctionnel 5-CGC/6-CGC. Ainsi, le ratio OH Iaire/OH IIaire provenant de l'aminolyse des fonctions 5-CGC est de 21/49 alors que l'aminolyse des fonctions 6-CGC fournirait 30% de fonctions OH Iaire. La somme des OH Iaire présents serait alors de 51% pour 49% d'OH IIaires dans cet uréthane-PHU.

L'addition d'une diamine à plus longue chaîne sur ce même synthon bifonctionnel augmenterait le ratio vers les OH Iaires grâce à l'effet stérique de la chaîne alkyle (Cf Chapitre II). Lors de l'addition de monoamines primaires de longueur de chaîne alkyle supérieure à C<sub>12</sub> sur le carbonate de glycérol, il a été démontré que le ratio  $\alpha/\beta$  N-alkylhydroxyuréthane tendait vers l'équilibre. Ainsi, l'aminolyse du synthon bifonctionnel conduirait à un ratio final OH Iaire/OH IIaire de 65/35.

Donc, les biscarbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6-chainons substitués par un N-alkyldiuréthane seraient aptes à conduire à des uréthanes-PHU plus facilement fonctionnalisables au niveau de leurs hydroxyles pendants puisque le ratio OH Iaire/OH IIaire dépasserait 50% et qu'il est bien connu que les hydroxyles primaires sont plus réactifs que les secondaires.

### III.6. Application dans le domaine des lubrifiants

Dans son sens le plus fondamental, un lubrifiant peut être défini comme une substance qui a la capacité de réduire le frottement entre deux surfaces solides en mouvement. De nos jours, « le graissage » est devenu une science : la tribologie.

Depuis les années 1990, la protection de l'environnement dans toutes ses composantes (eau-sols-air), de même que l'aspect sanitaire (contact avec l'homme) sont devenus des critères importants dans le choix des lubrifiants de demain. Les lubrifiants devraient voir leur marché investi par des produits issus de l'agriculture, que l'on pourrait qualifier d'agro-lubrifiant qui, en dehors de toute considération économique, bénéficieront auprès du grand public d'une meilleure acceptabilité, s'appuyant sur leur faible impact environnemental pour satisfaire une législation de plus en plus sévère.

Les fonctions d'un lubrifiant sont complexes puisqu'il doit non seulement réduire les frottements et l'usure mais aussi dissiper la chaleur, évacuer les impuretés, éviter la corrosion et inhiber les grippages. On lui demande également d'être peu volatil, stable à l'oxydation et aux variations thermiques. Il doit être également non toxique notamment pour une utilisation dans le domaine alimentaire.

Malgré les progrès continus du raffinage du pétrole, de la pétrochimie et de la lipochimie, les huiles de base (huiles minérales, huiles végétales) ne possèdent pratiquement jamais toutes les propriétés requises pour leurs principales applications automobiles, industrielles, marines ou aéronautiques. Aussi, est-il nécessaire d'incorporer aux lubrifiants finis (huiles et graisses) des additifs dont la teneur peut varier de moins de 1% pour certaines huiles industrielles à plus de 25% pour les dernières huiles pour moteurs Diesel ou pour certains lubrifiants de travail des métaux.

Les lubrifiants sont donc des formulations. Ils sont constitués :

- D'une **base lubrifiante** qui leur confère leurs propriétés fondamentales : viscosité, indice de viscosité, point d'écoulement, stabilité, volatilité, écotoxicité et biodégradabilité. Ces bases lubrifiantes peuvent être brutes telles que l'huile minérale ou végétale, sans aucune modification chimique, ou bien des bases lubrifiantes modifiées, obtenues par la modification chimique de la base brute.

Ces derniers peuvent être classés en 5 catégories : les hydrocarbures synthétiques (exemple les polyalphaoléfinés ou PAO), les hydrocarbures halogénés, les esters

synthétiques (par exemple le néopentylglycol, le triméthylolpropane et le pentaérythritol), les polyalkylènes glycols et les polyéthers.

- **D'additifs** (1-25%) ajoutés soit pour renforcer les propriétés de la base lubrifiante soit pour apporter à celle-ci des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement. En tant qu'épaississants des graisses, les polyurées sont les additifs les plus utilisés.

Lors de mes travaux de thèse, j'ai été amené à tester les propriétés des molécules que j'avais synthétisées pour une application en tant qu'épaississant dans les graisses lubrifiantes. La société CONDAT, spécialisée dans ce domaine m'a accueilli et permis de mener à bien mes essais applicatifs.

Les N-alkylhydroxyuréthanes, les N-alkyluréthanes de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6 chainons ainsi que les hydroxydiuréthanes ont été testés comme additifs dans le domaine des lubrifiants afin de substituer les polyurées dans les formulations des graisses. Le potentiel de ces molécules dans ce domaine a été évalué par leurs propriétés physico-chimiques.

Nos molécules ont été dispersées directement dans l'huile minérale, PAO 10, ou du Neutral 500 à raison de 80% d'huile pour 20% d'additifs. Nous avons dispersé les N-alkylhydroxyuréthanes présentant des longueurs de chaînes alkyles de 4, 16 et 18 atomes de carbone dans l'huile et nous avons mesuré les points de goutte correspondants. Pas de graisse formée avec une chaîne alkyle à 4 atomes de carbones. Le point de goutte correspondant à une C<sub>16</sub> est de 69,5 °C et celle d'un C<sub>18</sub> est de 74,2 °C.

Nous remarquons que plus le nombre d'atomes de carbones de la chaîne alkyle est élevé, plus le point de goutte augmente. De plus, pour des longueurs de chaînes alkyles identiques, les molécules obtenues à partir de l'hexaméthylènediamine fondent à des températures plus élevées. Nous émettons donc l'hypothèse que l'utilisation d'amines à longue chaîne alkyle nous permettrait d'obtenir des épaississants de graisses de plus haut point de goutte.

Nous avons ensuite déterminé l'évolution des points de goutte en fonction des différentes molécules synthétisés dans les Chapitres II et III.

Le point de goutte diminue en passant des formes ouvertes (N-alkyl HU) aux formes fermées (5CGC/6CGC). Par exemple, le point de goutte du N-hexadécyl 5CGC/ 6CGC est de 55°C tandis que celui du N-hexadécyl HU est de 69°C.

L'ouverture des cycles à 5- et 6- chaînons par l'addition de l'hexadécylamine augmente à nouveau le point de goutte, d'autant plus que l'amine ajoutée présente une longue chaîne hydrocarbonée pour atteindre une valeur maximale de 63°C.

Malgré tous les tests effectués, aucune molécule dispersée ou synthétisée dans l'huile ne permet de dépasser un point de goutte de 100°C ce qui est insuffisant pour l'application graisse lubrifiante. Le point de goutte devra être supérieur à 180°C. A savoir qu'une graisse polyurée CONDAT présente un point de goutte de 236°C.

➤ Conclusions sur l'application

Ces molécules ne s'appliquent pas aux exigences des graisses polyurées. Cependant, plusieurs champs d'applications peuvent être envisageables. Différents tests sur ces molécules doivent être réalisés afin de déterminer des applications spécifiques. La transposition aux polyhydroxyuréthanes peut avoir plusieurs applications comme celle exposés dans le Chapitre I (domaine de revêtement, colles ou enduits d'étanchéité).

### III.7. Conclusion

De nouveaux synthons carbonates cycliques glycéroliques à motifs uréthanes exocycliques ont été synthétisés avec succès selon 2 procédés de synthèse : la voie en deux étapes et la voie en une seule étape. Les structures de ces molécules ont été analysées par infrarouge, RMN, et spectrométrie de masse. La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse et la RMN zgg  $^{13}\text{C}$  nous ont permis d'analyser et de doser les différents constituants du milieu réactionnel.

Les carbonates cycliques porteurs de fonctions uréthanes exocycliques sont des systèmes hydrophobes utilisés pour changer les propriétés hydrophiles, le log POE et le moment dipolaire du carbonate de glycérol.

La voie de synthèse en deux étapes repose sur deux réactions consécutives :

- L'aminolyse totale du carbonate de glycérol dans un milieu concentré et sans utilisation de catalyseur à 50°C pendant 2 heures qui fournit deux isomères N-



alkylhydroxyuréthanes dans un ratio  $\alpha/\beta$  dépendant de la longueur de la chaîne alkyle.

- La transestérification par le diméthyle carbonate de ces isomères à 80°C pendant 7h en présence d'un catalyseur.

Parmi les 4 catalyseurs étudiés, le phosphazène permet d'atteindre les meilleurs rendements et taux de conversion. Concernant la sélectivité, les  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$  et  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  ne fournissent quasiment que des N-alkyl 5CGC tandis que le phosphazène a démontré sa capacité à la transestérification des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -N-alkylhydroxyuréthanes pour former des cycles N-alkyl 5CGC et des N-alkyl 6CGC. L'activité d'un catalyseur est affectée par son temps de dissolution et son degré de dissolution. Comme le phosphazène est le catalyseur le plus soluble, il représente la plus grande activité catalytique et soutient le processus de transestérification homogène.

De meilleurs rendements et conversions ont été obtenus pour le ratio DMC/ HU le plus élevé. Le DMC joue un double rôle de réactif et de solvant augmentant la compatibilité du système.

La réaction a été de même affectée par la longueur de la chaîne alkyle. La meilleure conversion est obtenue pour des courtes chaînes alkyles de l'hydroxyuréthane.

La synthèse en une étape couple les deux réactions précédentes : aminolyse et transestérification. Une compétition entre les produits des réactions a été démontrée au cours de l'avancement de la réaction en présence de phosphazène et dans un ratio molaire HU/DMC de 3. De plus, cette voie favorise la formation de produits secondaires tels que l'aminolyse du carbonate cyclique 6CGC et la formation de dialkylurée.

L'étude de la réaction en une seule étape à une température de 100°C conduit à la consommation rapide du CG au bout de 4 heures de réaction ce qui permet la formation de 5CGC et 6CGC. Après 4 heures, ces molécules cycliques se dégradent assurant la formation d'autres molécules.

Par ingénierie du milieu, il est ainsi possible de sélectionner les conditions expérimentales selon les objectifs : un haut rendement en CGC ou une sélectivité bien ciblée.

L'ensemble des travaux réalisés sur la synthèse de carbonates cycliques glycéroliques 5CGC et 6CGC a donné lieu à une publication dans « European journal of lipid science and Technology » sous le nom « Synthesis of five and six-membered cyclic glycerilic carbonates

bearing exocyclic urethane functions ». Cette publication a été soumise dans ce journal et se trouve en Annexe V.

Finalement, les résultats utilisés pour la synthèse de carbonates cycliques monofonctionnels ont été transposés pour la synthèse de biscarbonates cycliques. Ces biscarbonates cycliques trouvent leurs applications pour la synthèse de polycarbonates ou de polyhydroxyuréthanes. Ils permettront d'envisager la synthèse de PHU de plus hauts poids moléculaires grâce à la plus grande réactivité des carbonates cycliques glycéroliques à 6 chaînons.

Outre la synthèse des nouveaux synthons bifonctionnels N-alkylbiscyclocarbonates glycéroliques à 5- et 6-chaînons, ce travail nous a permis d'accéder à d'autres synthons bifonctionnels. Ces molécules possèdent une bifonctionnalité amine primaire/carbonates cycliques à 5- et 6-chaînons qui pourrait être d'un intérêt majeur pour de nouvelles synthèses en lipochimie.

### III.8. Références

1. Guan, J., Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao, and Q. Zheng, *Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane*, Industrial & Engineering Chemistry Research **2011**, 50(11): 6517-6527.
2. Howard, G.T., *Biodegradation of polyurethane: a review*, International Biodeterioration & Biodegradation **2002**, 49(4): 245-252.
3. Rokicki, G. and M. Lewandowski, *Epoxy resins modified by carbon dioxide*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie **1987**, 148(1): 53-66.
4. Burk, R.M. and M.B. Roof, *A safe and efficient method for conversion of 1,2- and 1,3-diols to cyclic carbonates utilizing triphosgene*, Tetrahedron Letters **1993**, 34(3): 395-398.
5. Nomura, R., A. Ninagawa, and H. Matsuda, *Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides in the presence of organoantimony compounds as novel catalysts*, The Journal of Organic Chemistry **1980**, 45(19): 3735-3738.
6. Calo, V., A. Nacci, A. Monopoli, and A. Fanizzi, *Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts*, Organic Letters **2002**, 4(15): 2561-2563.
7. Kuran, W., *Active sites, nature and mechanism of carbon dioxide-propylene oxide copolymerization and cyclization reactions employing organozinc-oxygen catalysts*, Applied Organometallic Chemistry **1991**, 5(3): 191-194.
8. Darensbourg, D.J., P. Ganguly, and W. Choi, *Metal Salen Derivatives as Catalysts for the Alternating Copolymerization of Oxetanes and Carbon Dioxide To Afford Polycarbonates*, Inorganic Chemistry **2006**, 45(10): 3831-3833.
9. Carothers, H. and F.J. Van Natta, *Studies on polymerization and ring formation. III. Glycol esters of carbonic acid* J. Am. Chem. Soc. **1930**, 52 (1).
10. Sarel, S. and L.A. Pohoryles, *The stereochemistry and Mechanism of reversible Polymerization of 2,2-Disubstituted 1,3-propanediol Carbonates* J. Am. Chem. Soc. **1958**, 80: 4596-4599.
11. Sarel, S., L. A. Pohoryles, and R. Ben-Shoshan, *Organic Carbonates. IV.1a,b,c Factors Affecting Formation of Homologous Cyclic Carbonates*, journal of organic chemistry **1959**, 24: 1873.
12. Albertson, A.C., and M. Sjoling, *Homopolymerization of 1,8Dioxan-2-one to High Molecular Weight Poly(Trimethylene Carbonate)*, Journal of Macromolecular Science, Part A **1992**, 29(1): 43 - 54.
13. Hu, B., RX. Zhuo, and CL. Fan, *Synthesis of copolymer of 1,3-dioxan-2-one and 2-hydro-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinane*, Polymers for Advanced Technologies **1998**, 9(2): 145-149.

14. Tasaki, H., K. Toshima, and S. Matsumura, *Enzymatic Synthesis and Polymerization of Cyclic Trimethylene Carbonate Monomer with/without Methyl Substituent*, *Macromolecular Bioscience* **2003**, 3(8): 436-441.
15. Pyo, S.H., P. Persson, S. Lundmark, and R. Hatti-Kaul, *Solvent-free lipase-mediated synthesis of six-membered cyclic carbonates from trimethylolpropane and dialkyl carbonates*, *Green Chemistry* **2011**, 13(4): 976-982.
16. Matsuo, J., K. Aoki, F. Sanda, and T. Endo, *Substituent Effect on the Anionic Equilibrium Polymerization of Six-Membered Cyclic Carbonates*, *Macromolecules* **1998**, 31(14): 4432-4438.
17. Spanagel, E.W., and W. H. Carothers, *Macrocyclic Esters*<sup>1</sup>, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 57(5): 929-934.
18. Krimm, H., and H-j. Buysch, *Cyclic carbonic acids and derivatives*, U.S. Patent Number 4,501,905 **1983**.
19. Kiso, Y., "Preparation of cyclic carbonate", *Mitsui Petrochemical industries Ind.*, U.S. Patent Number 0 300 794 **1988**.
20. Clements, J.H., *6-membered cyclic carbonates*, U.S. Patent 03089424, **2003**.
21. Buysch, H.J., *Process for the preparation of aliphatic carbonates having a six-membered ring* U.S. Patent Number 5861107 **1997**.
22. Werpy, T. and G. Peterson, *Top value Added Chemicals from biomass*, U.S department of energy **2004**, Vol. 1, 67 pages.
23. Zhou, Ch. H., J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, and G. Q. Lu, *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals*, *Chemical Society Reviews* **2008**, 37(3): 527-549.
24. Ubaghs, L., N. Fricke, H. Keul, and H. Höcker, *Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization*, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25 (3): 517 - 521.
25. Bernard, J.M., *Procédé de préparation de polyhydroxyuréthanes*, Rhodia recherche et technologies, EU 2911878, **2009**.
26. Pasquier, N., H. Keul, E. Heine, M. Moeller, B. Angelov, S. Linser, and R. Willumeit, *Amphiphilic Branched Polymers as Antimicrobial Agents*, *Macromolecular Bioscience* **2008**, 8(10): 903-915.
27. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amines: basic evaluation for synthesis of poly(hydroxyurethane)*, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39: 162-168.
28. Matéo, S., *Propriétés physico-chimiques et réactivité du carbonate de glycérol, Faisabilité de l'obtention des  $\alpha$ -Monoethers de glycérol et propriétés solvantes*, Thèse I.N.P. Toulouse, Spécialité sciences des Agroressources, **1999**.

29. Hoydonckx, H.E., D.E. De Vos, S.A. Chavan, and P.A. Jacobs, *Esterification and Transesterification of Renewable Chemicals*, Topics in Catalysis **2004**, 27(1): 83-96.
30. Otera, J., *Transesterification*, Chemical Reviews **1993**, 93(4): 1449-1470.
31. Pouilloux, Y., G. Courtois, M. Boisseau, A. Piccirilli, and J. Barrault, *Solid base catalysts for the synthesis of phytosterol esters*, Green Chemistry **2003**, 5(1).
32. Reddy, C., P. Iyengar, G. Nagendrappa, and B. Prakash, *Esterification of dicarboxylic acids to diesters over  $M^{n+}$  montmorillonite clay catalysts*, Catalysis Letters **2005**, 101(1): 87-91.
33. Kharchafi, G., F. Jerome, J.-P. Douliez, and J. Barrault, *Facile and regioselective mono- or diesterification of glycerol derivatives over recyclable phosphazene organocatalyst*, Green Chemistry **2006**, 8(8): 710-716.
34. Simanjuntak, F.S.H., T.K. Kim, S.D. Lee, B.S. Ahn, H.S. Kim, and H. Lee, *CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species*, Applied Catalysis A: General, 401(12): 220-225.
35. Ochoa-Gomez, J., O. Gomez-Jimnez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodriguez, C. Ramarez-Lopez, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, and M. Villarin-Velasco, *Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization*, Applied Catalysis A: General **2009**, 366(2): 315-324.
36. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39(6): 851-859.
37. He, Y., H. Keul, and M. Muller, *Synthesis, characterization, and application of a bifunctional coupler containing a five- and a six-membered ring carbonate*, Reactive and Functional Polymers **2011**, 71(2): 175-186.
38. Candy, L., *Elaboration et caractérisation des uréthanes et polyuréthanes glycéryliques, sans isocyanate, pour les graisses lubrifiantes à forte contraintes, convention ADEME n 0401 C 0044 Décembre 2007*.

**CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET  
CARACTÉRISATION DE  
POLYHYDROXYURETHANES  
GLYCÉRILIQUES À HAUT POIDS  
MOLECULAIRE IMPLIQUANT DES  
SYNTHONS À BASE D'ACRYLATE DE  
CARBONATE DE GLYCÉROL**

<b>CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYHYDROXYURETHANES GLYCÉRIQUES A HAUT POIDS MOLECULAIRE IMPLIQUANT DES SYNTHONS A BASE D'ACRYLATE DE CARBONATE DE GLYCEROL.....</b>	<b>167</b>
<b>IV.1. SYNTHÈSE DE PHU A HAUTS POIDS MOLECULAIRE PAR REACTIVITE ENTRE L'ACRYLATE DE CARBONATE DE GLYCEROL ET UN POLYHYDROXYURETHANE.....</b>	<b>174</b>
<i>IV.1.1. Introduction.....</i>	<i>174</i>
<i>IV.1.2. Caractérisation du milieu réactionnel de Michaël.....</i>	<i>175</i>
<i>IV.1.3. Voies de synthèses des alkyloxyestercyclocarbonates glycériques.....</i>	<i>176</i>
<i>IV.1.4. Conclusion.....</i>	<i>180</i>
<b>IV.2. SYNTHÈSE DE PHU A HAUTS POIDS MOLECULAIRE PAR REACTIVITE ENTRE L'ACRYLATE DE CARBONATE DE GLYCEROL ET UNE POLYAMINE.....</b>	<b>182</b>
<i>IV.2.1. Introduction.....</i>	<i>182</i>
<i>IV.2.2. Synthèse et Analyses structurales de molécules modèles.....</i>	<i>185</i>
IV.2.2.1. Généralités sur la réaction des molécules modèles.....	185
IV.2.2.2. Analyse structurale des molécules modèles.....	186
IV.2.2.2.1. Analyses par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse.....	187
IV.2.2.2.2. Analyse des molécules N°11 et N°12 par RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C.....	190
IV.2.2.2.3. Analyse des molécules N°11 et N°12 par GC/HRMS.....	192
IV.2.2.3. Suivi de la composition du milieu réactionnel.....	194
IV.2.2.3.1. Suivi par IRTF.....	195
IV.2.2.3.2. Suivi par RMN <sup>13</sup> C.....	199
IV.2.2.4. Etude de la synthèse avec des monoamines primaires.....	202
IV.2.2.4.1. Influence du rapport molaire ACG/Amine.....	202
IV.2.2.4.2. Influence de la température sur la réaction.....	202
IV.2.2.4.3. Influence du solvant (DMC) sur la réaction.....	203
IV.2.2.5. Réaction en présence d'une monoamine secondaire.....	204
IV.2.2.6. Discussion.....	206
<b>IV.3. SYNTHÈSE D'AMINOESTERS POLYHYDROXYURETHANES GLYCÉRIQUES.....</b>	<b>208</b>
<i>IV.3.1. Effet de la nature de l'amine.....</i>	<i>210</i>
<i>IV.3.2. Effet de la température.....</i>	<i>213</i>
<i>IV.3.3. Effet de la nature du solvant.....</i>	<i>216</i>
<i>IV.3.4. Effet du ratio molaire ACG/amine.....</i>	<i>217</i>
<b>IV.4. CARACTÉRISATION D'AMINOESTERS POLYHYDROXYURETHANES GLYCÉRIQUES.....</b>	<b>219</b>
<b>IV.5. COMPATIBILITE D'AMINOESTERS POLYHYDROXYURETHANES GLYCÉRIQUES DANS QUELQUES SOLVANTS.....</b>	<b>223</b>
<b>IV.6. CONCLUSION.....</b>	<b>224</b>
<b>IV.7. RÉFÉRENCES.....</b>	<b>227</b>

Le chapitre I a permis d'illustrer les voies d'accès des polyhydroxyuréthanes à partir de cyclocarbonate, de biscyclocarbonate, et par la fonctionnalisation d'oligohydroxyuréthanes.

Des études portant sur la réactivité des groupements cyclocarbonates des oligomères, obtenus par photopolymérisation préalable, vis-à-vis des amines ont été reportées par certains auteurs. Couvret et coll. [1] ont montré que les polymères porteurs de groupements carbonates cycliques en position latérale fixent bien la butylamine. Kihara et coll. [2] ont étudié l'addition de butylamine, benzylamine et cyclohexylamine sur les groupements carbonates cycliques latéraux de polymère. Les produits issus de ces réactions de photopolymérisation et d'aminolyse présentent des masses moléculaires en nombre d'environ 5000 g.mol<sup>-1</sup>.

On remarque également que la carbamoylation du groupement cyclocarbonate par les amines est exploitée comme moyen de réticulation de polymères à groupements cyclocarbonates latéraux [3]. Une dispersion aqueuse contenant des polymères à groupements cyclocarbonates MACG et des monomères acryliques ou vinyliques en présence de groupements amines sont réticulés par réaction d'aminolyse. Cette formulation utilisée pour des revêtements permet la réticulation à température ambiante et ne met pas en œuvre de solvants organiques.

D'autres types de polyhydroxyuréthanes peuvent être obtenus par des réactions d'addition de Michaël de composés thiol sur des alcènes oléfiniques. Sofia Benyahya et coll. [4], ont synthétisé des polyhydroxyuréthanes à partir de l'acrylate de carbonate (AC) ou 4-[(prop-2-en-1-yloxy)méthyl]-1,3-dioxolan-2-one (AGC). 2 moles de ces derniers réagissent par couplage des alcènes oléfiniques sur des composés thiols sous l'effet d'irradiation UV pour former des biscyclocarbonates. Ces derniers réagissent ensuite avec une diamine à une température de 75°C pendant 48 heures pour former des polyhydroxyuréthanes ayant des poids moléculaires de 9000 g.mol<sup>-1</sup>. Ces polyhydroxyuréthanes présentent des propriétés de stabilité thermique supérieure à 200°C et des températures de transition vitreuse de -14 °C pour l'AC et de -31 °C pour l'AGC.

Lors de nos travaux, en particulier au sein du chapitre 3, nous avons montré des voies pour accéder à des PHU de bas poids moléculaire présentant des groupements hydroxyles (primaires ou secondaires) pendants. Tomita et coll. ont obtenu une grande diversité de PHU avec une augmentation de la masse moléculaire par rapport aux travaux présentés précédemment. Des valeurs de  $M_w$  comprises entre 10000 et 26000 g.mol<sup>-1</sup>, respectivement pour des réactifs cyclocarbonates à 5 chaînons et à 6 chaînons ont été obtenues [5]. Ces poids



moléculaires dépendent de la nature de l'amine utilisée, de la température de la réaction et des synthons cycliques utilisés. Pour sa part, S. Benyahya, avec la dodécyldiamine et un réactif biscyclocarbonate aromatique, n'a pas dépassé 20000 Da [6]. Des auteurs ont décrit la réaction d'addition nucléophile d'une polyamine sur un carbonate cyclique ou biscyclocarbonate glycérlrique avec les mêmes limitations de masses [7, 8]. D'autres se sont intéressés à la synthèse de nouveaux polyhydroxyuréthanes issus de bioressources telles que les triglycérides, le carbonate de glycérol (CG) ou certains dérivés de ce dernier [4] comme fournisseur de carbonate.

Dans notre approche, nous envisageons l'augmentation du poids moléculaire des PHU par fonctionnalisation des groupements hydroxyles pendants. Nous introduirons ainsi un nouveau groupement pendant au motif polymérique. Cela aura pour conséquence de diminuer l'hydrophilie (ou la polarité) du polymère formé et d'ouvrir de nouvelles possibilités d'application à ces polymères. Ceci permettra également, grâce à l'augmentation du poids moléculaire, une amélioration notable des propriétés thermiques du polymère [9-11].

Les acrylates et les méthacrylates sont très largement utilisés dans l'industrie des photopolymères en raison de la rapidité de leur polymérisation. La littérature met en avant une utilisation des synthons ACG (Acrylate de Carbonate de Glycérol) et MACG (Méthacrylate de Carbonate de Glycérol) dans des réactions :

- d'homopolymérisation radicalaire thermoamorcée [12-14] ou photoamorcée [15, 16](Figure IV- 1).
- de (co)polymérisation radicalaire thermoamorcée avec des méthoxyates ou des acrylates d'alkyles [1, 17-19] ou du styrène [20].
- de réaction photoamorcée avec des oligomères acrylates [21, 22].

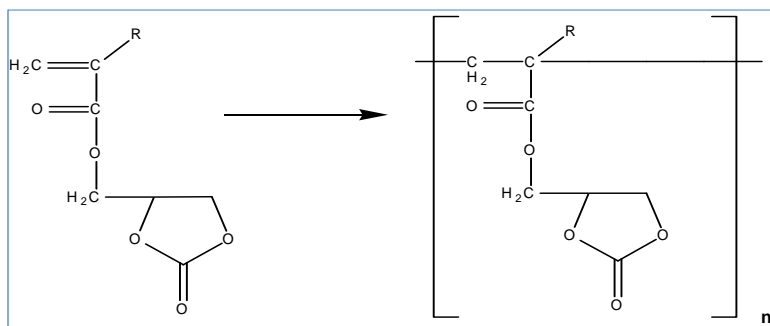


Figure IV- 1: Homopolymérisation radicalaire de l'ACG et du MACG.

Ces polymères connaissent de très nombreuses applications industrielles, telles que les enduits, les textiles, les adhésifs, les fibres optiques, les lentilles de contact, l'obturation dentaire, et les substituts de verre pour les lunettes de sécurité [23]. En particulier, durant les années 1990, Decker et coll. développèrent une nouvelle classe de monomères acrylates contenant d'autres groupes fonctionnels, tels que les carbonates et les carbamates [1, 22]. L'usage de ces nouveaux monomères ACG et MACG permet d'obtenir, en sus des vitesses de polymérisation très élevées, des combinaisons de propriétés uniques, telles que la flexibilité et la dureté. En règle générale, les nouveaux monomères acryliques contenant des groupements carbonates et carbamates ont une très grande réactivité comparée aux monomères acryliques classiques. En particulier, il a été montré que ces nouveaux monomères (méth) acrylate (MACG et ACG) présentaient une meilleure réactivité envers les réactions d'addition de Michaël par rapport aux (méth) acrylates traditionnels [24] et une meilleure cinétique de réaction lors de la photopolymérisation. De plus, les monomères (méth) acrylates contenant une fonction carbonate cyclique présentent une réactivité encore supérieure par rapport aux monomères méthacrylates contenant des groupes carbamates. Cependant, un faible taux de conversion est observé lors de leur utilisation [25]. Plusieurs théories ont été suggérées pour expliquer la grande réactivité de ces monomères [26]. Un mécanisme impliquant la présence d'hydrogène a d'abord été proposé. Cette forte labilité entraîne une forte réticulation des monomères, ce qui peut expliquer l'absence d'étapes de terminaison lors de la polymérisation [15, 27].

Dans notre première approche qui implique la réactivité de la fonction OH avec une fonctionnalité réactive aux donneurs nucléophiles, la réaction envisagée est la réaction de Michaël entre une fonction alcène (d'un acrylate) et la fonction hydroxyle primaire ou secondaire des PHU (Figure IV- 3). Elle donnera naissance à des étheresterpolyhydroxyuréthanes à fonctions carbonates cycliques. Dans ce cas, il s'agit d'une réaction catalytique qui met en œuvre l'acrylate de carbonate de glycérol (ACG) synthon de 2<sup>ème</sup> génération du glycérol, bifonctionnel, contenant une fonction carbonate cyclique.

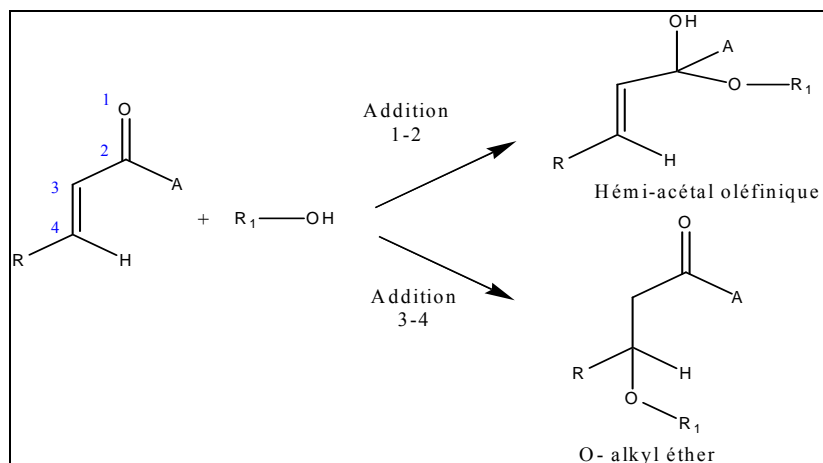


Figure IV- 2: Réaction modèle d'addition entre un système énone et un alcool

Cette réaction de fonctionnalisation des PHU par l'ACG peut être généralisée par l'addition 3-4 présentée en Figure IV- 3. Le mécanisme 1-2 crée une liaison hémi-acétal. On observe la formation de cétones par équilibre céto-énolique. Le mécanisme 3-4 engendre la formation de la structure O-alkyl éther. Dans les deux processus, on observerait la conservation du motif cétone. Appliqué à notre réaction de fonctionnalisation, les processus conserveraient le motif cyclocarbonate.

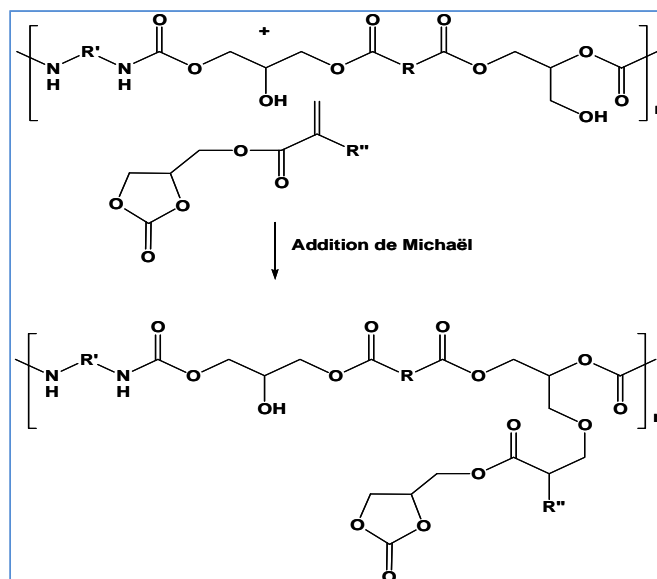


Figure IV- 3: Réaction entre un acrylate de CG et un PHU

Ce synthon acrylate cyclocarbonaté, très réactif en voie photochimique ou chimique, présente l'avantage de ne pas abaisser la fonctionnalité moyenne du polymère après addition de la double liaison sur le groupement OH.

En effet, après addition nucléophile, la fonction carbonate cyclique introduite est conservée. Elle resterait toujours réactive pour accroître la masse moléculaire des nouveaux PHU par des réactions comme celles décrites dans les Chapitres II et III. Au global, nous augmentons la masse moléculaire des polymères par cette réaction sans diminuer la fonctionnalité globale du polymère. Cela permettra de fonctionnaliser à façon ces nouveaux polymères pour des domaines d'applications spécifiques.

Une seconde stratégie d'accès à des PHU à haut poids moléculaire, est envisagée toujours à partir du synthon bifonctionnel ACG.

Celle-ci repose sur une réaction de type Aza-Michaël et implique exclusivement l'ACG et une polyamine. Cette voie faiblement séquencée par rapport à la première, sera développée dans un premier temps sur des molécules modèles (monoamine, diamine aliphatique ...). Nous avons étudié cette réaction d'addition de Michaël avec des amines primaires ayant des longueurs de chaîne alkyle variées ( $\text{NH}_2\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $n=4, 8$  et  $16$ ) et des amines secondaires ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-NH-C}_4\text{H}_9$ ,  $n=1-2$ ) (Tableau II-2). Nous décrirons les points d'influences dans cette synthèse en examinant les impacts des paramètres expérimentaux tels que la température de la réaction, la nature de l'amine, le solvant de la réaction. Nous déploierons les résultats de ces molécules modèles à la synthèse de nouveaux polymères polyesteraminoxyuréthanes. Ces molécules seront caractérisées et nous poursuivrons en indiquant quelques propriétés des polymères formés dans cette seconde stratégie.

Dans le cadre d'une étude préliminaire, une approche de type « molécule modèle » comme celle déployée dans les chapitres précédents doit permettre d'approcher la réactivité des sites hydroxyles des PHU.

## IV.1. Synthèse de PHU à hauts poids moléculaire par réactivité entre l'acrylate de carbonate de glycérol et un polyhydroxyuréthane

### IV.1.1. Introduction

Les réactions d'addition de Michaël sont des réactions d'additions nucléophiles conjuguées catalysées la plupart du temps par une base sur un système insaturé activé comme un composé carbonyle  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturé.

L'addition de Michaël a été initiée en 1887 par Michaël avec un nucléophile de type base conjuguée de composé 1,3-dicarbonylé. Ce sont par exemple comme bases conjuguées: 1,3-dicarbonylés, des énolates, des carbanions (alkyle, allyle, métaux alcényles, malonate, malonitrile, acylacétate, cyanoacétate,  $\beta$ -cétoester, nitroalcane, aldéhyde. Elle peut aussi engager des amines, phosphines, thiols, et alcools [28-30]. L'acrylonitrile, les acrylates et leurs dérivés substitués par des groupes alkyles sont les plus utilisés dans ces réactions. Les catalyseurs basiques utilisés sont généralement des alcoolates, des amines aliphatiques tertiaires, de la pipéridine, de l'hydroxyde de potassium.

La réaction d'addition de Michaël se fait en plusieurs étapes [31] :

- la formation d'un carbanion stabilisé par résonance en présence de la base
- l'attaque nucléophile (étape la plus lente) sur le carbone à faible densité électronique
- le transfert de protons et formation d'un énol, qui donne la cétone par équilibre céto-énolique.

Cette réaction d'addition nucléophile conjuguée est devenue une des méthodes les plus utilisées pour la création de liaison carbone-carbone. Plus la pression augmente, plus le rendement de l'addition nucléophile de Michaël augmente [31].

L'ensemble de ces données sur la réaction de Michaël permet d'envisager des réactivités variables sur nos fonctions hydroxyles ou amines pendantes des PHU. Le rôle des paramètres expérimentaux (catalyseur, solvant, température, concentration) influence les équilibres réactionnels engagés et met en concurrence la réaction de Michaël avec des réactions secondaires pour les espèces réactives.

Comme précisé en introduction du chapitre, lors d'une étude préliminaire, nous avons étudié la réaction d'addition de Michaël des alcools tels que le méthanol et le butanol sur l'acrylate de carbonate de glycérol (ACG). Cette réaction a été menée en présence de différents catalyseurs basiques utilisés habituellement dans les réactions de transestérification comme le DBU, le méthoxyde de sodium ou le phosphazène. Après cette étude sur les molécules modèles, une réactivité sur un PHU obtenu par une synthèse décrite par Candy et coll. [8] ou selon la procédure décrite dans le chapitre III (III.5.3.) sera envisageable.

Avant de présenter nos résultats dans les paragraphes suivants, nous synthétisons ci-dessous les principales remarques bibliographiques recueillies sur la réaction de Michaël avec des alcools aliphatiques et des dérivés acryliques tels que l'ACG.

Des travaux ont été réalisés sur l'addition nucléophile d'alcools primaires linéaires sur des composés acryliques, en présence de catalyseurs basiques tels que la tributylphosphine [32]. L'addition est réalisée sans solvant, à pression atmosphérique, et dans des conditions douces ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ) avec de bons rendements. Pour leur part, Trost [33] et Inanaga [34], ont décrit des méthodes catalytiques pour l'addition des alcools sur des composés acryliques [35]. Différents catalyseurs ont été testés pour réaliser ce type d'addition : les trialkylphosphines, les aryles phosphines et les bases azotées nucléophiles telles que le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène) ou la DMAP (4-N,N-diméthylaminopyridine).

#### **IV.1.2. Caractérisation du milieu réactionnel de Michaël**

La bibliographie étant très fournie sur cette réaction, notre principal objectif a été de mettre en place une technique analytique permettant d'avoir un suivi exhaustif du milieu réactionnel.

Deux approches ont été retenues :

A l'image des travaux de Diakoumakos et coll. [36], un suivi par IRTF de la bande d'élongation de la fonction consommée (ou de celle formée) est possible et renseigne sur les taux de conversion. Cette technique structurale ne nous permet pour autant pas d'identifier l'ensemble des espèces présentes. Au cours de la réaction entre l'ACG et le méthanol ou le butanol, l'analyse du brut réactionnel par IRTF conduit à des spectres qui n'ont malheureusement pas mis en évidence la bande d'absorption de la liaison C-O-C nouvellement formée. En effet, cette bande, attendue à  $1056\text{ cm}^{-1}$ , n'est que peu (ou pas) visible dans le cas de faibles rendements.

Nous avons donc également développé une méthode off-line en chromatographie gazeuse, qui nous permet de dénombrer les molécules présentes et d'accéder aux compositions du milieu réactionnel.

Les analyses du milieu réactionnel, par chromatographie en phase gazeuse, sont menées sur les fractions collectées régulièrement. Un chromatogramme CPG est représenté sur la Figure IV- 4. Cette technique, en appliquant la méthode de normalisation interne et en supposant les facteurs de réponses égaux pour toutes les molécules, nous a permis le dosage du produit principal de la réaction ainsi que ceux des réactions secondaires.

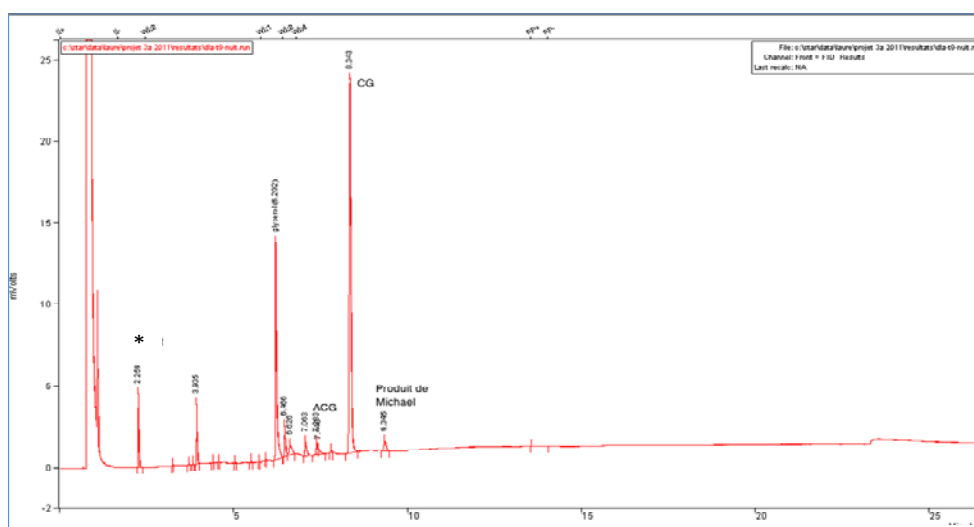


Figure IV- 4: Chromatogramme (CPG/FID) du milieu réactionnel d'une addition de Michaël entre l'ACG et le méthanol après une nuit de réaction (\* = produit secondaire)

Ne disposant pas des étalons pour l'ensemble des molécules formées, nécessaires à l'attribution des pics en GC/FID, des études ont été menées en GC/MS. Elles nous ont conduites à attribuer les pics à 9,34 et 9,93 minutes respectivement aux produits principaux d'addition de Michaël, du méthanol et du butanol. Les masses moléculaires observées étaient de 222 et 264 g/mol respectivement.

### IV.1.3. Voies de synthèses des alkyloxyestercyclocarbonates glycérlques

Nous avons réalisé la réaction d'addition de Michaël d'un alcool primaire tel que le méthanol ou le butanol sur l'acrylate de carbonate de glycérol (ACG) (N° 8) dans le but d'obtenir

un motif cyclique tel que le (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl 3-(alkyloxy)propanoate (N°9). La réaction d'addition de Michaël d'un alcool aliphatique primaire sur un acrylate de carbonate de glycérol est exposée sur la Figure IV- 5.

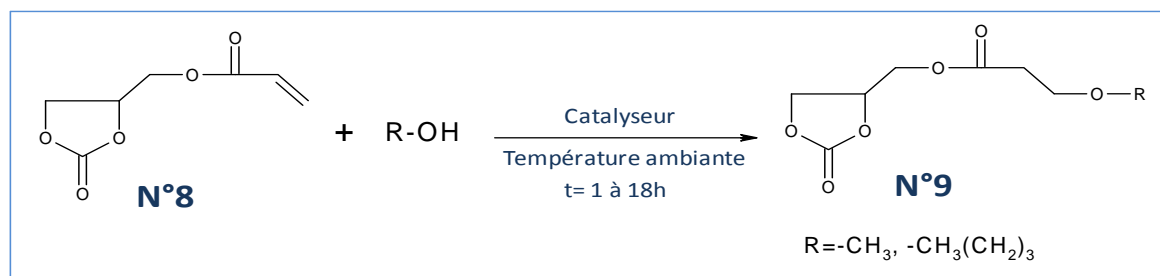


Figure IV- 5: Réaction d'addition de Michaël entre l'ACG et un alcool primaire aliphatique.

L'ACG n'étant pas un produit commercialisé, la bibliographie fournit 3 voies de synthèse distinctes :

- L'acylation du carbonate de glycérol par le chlorure d'acryloyle.
- L'estérification du carbonate de glycérol par l'acide acrylique.
- La transestérification de l'acrylate de méthyle par le carbonate de glycérol.

La première voie sera celle adoptée dans ce travail. En effet, l'acylation du carbonate de glycérol par le chlorure d'acryloyle permet théoriquement d'obtenir un ACG (N°8) de manière quantitative de part la grande réactivité du chlorure d'acyle.

La transestérification et l'estérification sont écartées car ce sont des réactions équilibrées qui sont favorisées par l'ajout des catalyseurs acides (Lewis, Bronsted) ou basiques (résines anioniques, amines : 4-diméthylaminopyridine,...) et conduisent donc à des milieux bruts plus complexes avec le risque de décomposition chimique du cycle carbonate de l'ACG [37]. Lors de la synthèse de l'ACG, il faut éviter la concurrence avec d'autres réactifs et ainsi éviter l'ouverture du cyclocarbonate qui reste un site réactif dans la structure chimique de l'ACG. Pour l'ensemble de ces raisons nous avons donc choisi l'acylation comme voie de synthèse prioritaire des ACG. Elle sera réalisée à 25 °C, en une heure et demie. L'opération est constituée d'une seule étape, dans le dichlorométhane, où le carbonate de glycérol, réagit avec le chlorure d'acryloyle en catalyse basique (triéthylamine).

D'un point de vue catalytique, les amines tertiaires, telles que la triéthylamine, très fortement basiques, sont choisies également pour neutraliser les protons acides formés lors de la réaction. Dans ce cas, les auteurs décrivent un mécanisme impliquant un cétène intermédiaire



[38]. L'ACG est ainsi obtenu sous la forme d'un liquide visqueux rouge brique avec un rendement moyen de 75%. Les pertes de matière ont lieu essentiellement lors de la phase de purification : lavage par une solution de  $\text{NaHCO}_3$ , suivie d'un séchage de la phase organique et d'une concentration sous pression réduite. Le mode opératoire détaillé de la synthèse de l'acrylate de carbonate de glycérol sera expliquée en ANNEXE I. Il met en évidence une pureté massique moyenne de 85 % pour l'ACG et la présence de carbonate de glycérol, de glycérol et d'acide acrylique dans le milieu.

Dans le cas de notre étude préliminaire, nous avons sélectionné des catalyseurs rencontrés dans la littérature pour la réaction d'addition d'un méthacrylate sur un alcool. Nous choisissons, en sus de la triéthylamine, le DBU, le DMAP, le méthoxyde de sodium et nous ajoutons à ceux là le phosphazène.

Avant de lancer des réactions d'addition, la miscibilité entre l'acrylate de carbonate de glycérol et les différents alcools a été testée à différents ratios molaires. Finalement, nous avons montré que seul le méthanol est totalement miscible avec l'ACG.

Nous avons choisi de poursuivre également avec le butanol, bien que non miscible dans l'ACG, en raison de sa chaîne carbonée de taille intermédiaire. Pour réaliser l'addition de Michaël avec cet alcool, en milieu homogène, l'utilisation d'un co-solvant, le dichlorométhane a été nécessaire.

Les fractions massiques des composés, obtenus à partir des surfaces des pics lors du suivi de la réaction d'addition de Michaël entre l'ACG et le méthanol (et le butanol), en présence de DBU, pour différents temps, sont reportées dans le Tableau IV- 1.

**Tableau IV- 1 : Composition massique du milieu réactionnel obtenue par GPC/FID : réaction de Michaël entre l'ACG et le MeOH (et le BuOH).**

Réactif	Temps de réaction	% surfacique enregistrée				Produit de Michaël	Composition massique (en % ) $\frac{Michael}{Michael + Glycérol + CG + ACG} \times 100$
		ACG	CG	Glycérol			
Méthanol	15 min	5,38	30	5	0,5	1	
	30 min	1,95	68	15	1,2	1	
	1 h	1,26	65	18	1,6	2	
	2 h	1,11	64	21	1,9	2	
	3 h	1,07	63	21	1,9	2	
	4 h	1,72	62	22	2,0	2	
	5 h	1,73	60	22	2,0	2	
	Nuit	1,59	57	23	2,1	2	
Butanol	1h	6,6	1,7	0	2,2	20	
	2h	4,83	2,4	0	2,3	24	
	3h	3,51	3,3	0	2,3	26	

En présence de DBU, l'addition entre le butanol et l'ACG donne un pourcentage surfacique de 26%, bien meilleur que celui avec le méthanol, qui est de 2% seulement (Tableau IV- 1, Figure IV- 6). Ceci peut être expliqué par le fait que l'allongement de la chaîne aliphatique de l'alcool apporte une gêne stérique plus importante sur la molécule et donc la protège d'une éventuelle attaque par d'autres molécules. De ce fait, les produits secondaires sont moindres comme l'illustre l'absence totale de glycérol dans le système butanol/ ACG alors qu'il est présent à hauteur de 20% dans le système méthanol. La présence d'un co-solvant favorise la miscibilité du système butanol/acrylate dans le milieu et donc prévient la formation de produits secondaires. Nous avons reproduit cette réaction en présence d'autres catalyseurs tels que le méthoxyde de sodium et le phosphazène pendant 4 heures de réaction à température ambiante. La réaction en présence de méthoxyde de sodium a fourni un rendement nul, aucun pic correspondant au produit de Michaël n'a été observé en CPG. Par contre, le rendement de la réaction augmente en présence de phosphazène (environ 10%). De ce fait, la réaction semble un peu plus efficace avec ce dernier catalyseur mais le pourcentage surfacique et le rendement de la réaction restent bas quel que soit le catalyseur utilisé.

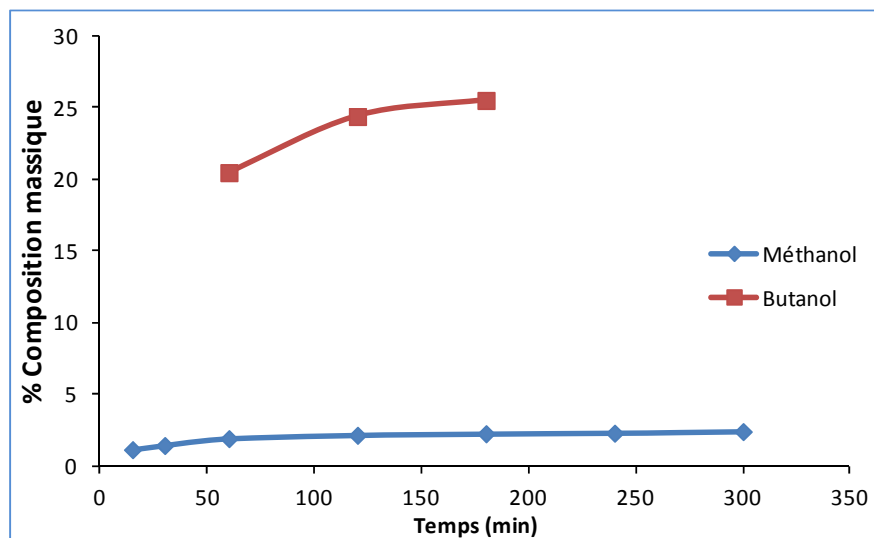


Figure IV- 6: Evolution de la composition massique en produit de Michaël en fonction du temps pour le méthanol et le butanol.

Nous remarquons que l'ACG est consommé quasi totalement dès 30 minutes de réaction (Tableau IV- 1). Cependant, le produit de Michaël semble continuer à se former jusqu'à un temps de réaction de 4 heures. De 4 à 19 heures de réaction, en revanche, la quantité formée de produit de Michaël avec le méthanol atteint un palier à environ 2%. Ces deux constatations laissent à penser que des réactions secondaires se produisent dès le début de la mise en contact de l'ACG avec le méthanol ou le butanol. Ces réactions concurrentes semblent très favorisées puisque le rendement de l'addition du méthanol ou du butanol sur l'ACG reste très faible alors que l'ACG est presque totalement consommé.

Le rendement de l'addition entre l'ACG et le méthanol est très loin de celui attendu. Afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu, des synthèses complémentaires ont été réalisées dans les mêmes conditions que l'addition du méthanol sur l'ACG. Une réaction entre l'acrylate de méthyle et le méthanol est possible en présence de DBU pour former du méthyle-3-méthoxypropionate. De même, une réaction entre l'acrylate de méthyle et le glycérol peut avoir lieu. En plus, la décarboxylation du carbonate de glycérol est bien connue en présence de catalyseurs.

#### IV.1.4. Conclusion

La synthèse de l'ACG par acylation du carbonate de glycérol par le chlorure d'acryloyle a été réalisée avec un rendement satisfaisant (75%). Mais l'emploi du chlorure d'acryloyle nécessite tout de même des précautions en termes de sécurité au regard de sa haute toxicité.

L'addition réalisée avec le méthanol a donné un très faible rendement (de l'ordre de 2%) quelque soit le catalyseur testé (DBU, méthoxyde de sodium, phosphazène). Il est nul avec le méthoxyde de sodium et semble sensiblement meilleur avec le phosphazène (10%).

L'addition de Michaël réalisée avec le butanol conduit à un meilleur rendement qu'avec le méthanol. Ceci peut être expliqué par l'allongement de la chaîne aliphatique qui altère les réactions secondaires et la meilleure miscibilité du système butanol/ACG en présence de co-solvant en comparaison avec le système méthanol/ACG. L'ACG est cependant consommé par de nombreuses réactions secondaires et non par l'addition de Michaël souhaitée. En effet les réactions de décarboxylation et de transestérification de l'ACG sont présentes dès la mise en contact des réactifs, ce qui défavorise la réaction d'addition de Michaël. Il est à noter que la plupart des catalyseurs d'additions de Michaël sont aussi des catalyseurs de transestérification.

Quelques synthèses complémentaires nous ont permis de mettre en évidence la prépondérance des réactions de décarboxylation du carbonate de glycérol et de transestérification de l'alcool sur le produit de Michaël (Figure IV- 7).

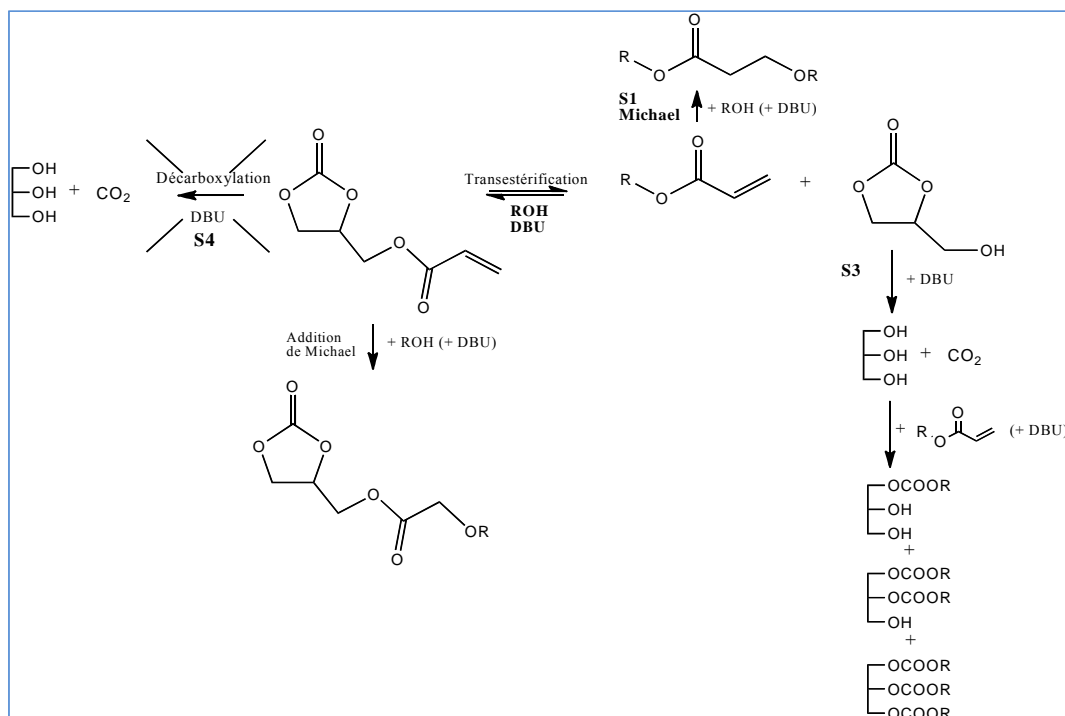


Figure IV- 7: Réactions envisagées par l'addition de l'acrylate de carbonate de glycérol sur un alcool en présence d'un catalyseur basique.

Les trop faibles réactivités observées dans le cas des alcools aliphatiques primaires excluent d'étudier la réaction avec des alcools secondaires.

De même, les faibles conversions observées dans le cas des molécules modèles ne permettent pas d'envisager d'étendre cette réaction à une réactivité sur les PHU à bas poids moléculaire.

De plus, nous avons montré que la réaction entre les alcools aliphatiques primaires et l'ACG conduit à la formation de sous-produits qui résultent des réactions de décarboxylation et de transestérification de l'ACG.

Cette stratégie d'obtention de PHU à haut poids moléculaire, via la fonctionnalisation des hydroxyles pendants, ne semble pas immédiatement applicable aux produits polymériques PHU existants. La réactivité du synthon ACG ne permet pas une utilisation satisfaisante par voie chimique dans la réaction de Michaël.

La seconde stratégie présentée en introduction, impliquant l'ACG et des polyamines fera l'objet de la suite de ce chapitre.

## IV.2. Synthèse de PHU à hauts poids moléculaire par réactivité entre l'acrylate de carbonate de glycérol et une polyamine

### IV.2.1. Introduction

La réaction de type Michaël impliquant l'addition d'amine est connue sous le nom de réaction d'Aza-Michaël [39]. Dans ce cas, l'amine peut agir à la fois en tant que nucléophile et base. Aucune base supplémentaire n'est généralement nécessaire dans ces réactions. La cinétique de la réaction tend à suivre un second-ordre cinétique basé sur la concentration de l'oléfine en tant qu'accepteur de l'amine (Figure IV- 8). L'amine primaire peut réagir avec deux équivalents d'accepteur pour former des amines tertiaires. Dans certains cas, la seconde addition affecte la cinétique de la réaction, spécifiquement en augmentant la concentration de l'amine secondaire dans le milieu. Citons en exemple, la réaction de la méthylamine avec l'acrylate d'éthyle qui donne un excellent rendement en amine tertiaire [39] (Figure IV- 9).

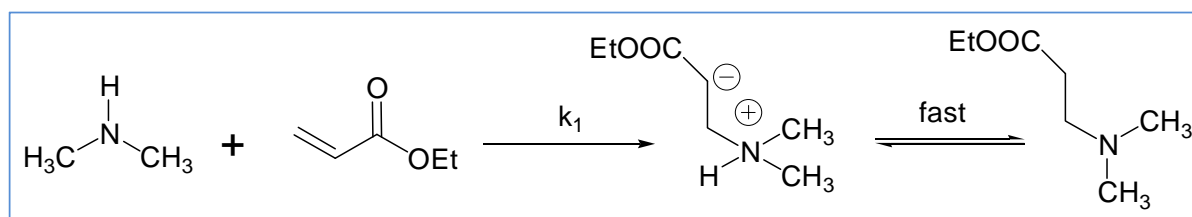


Figure IV- 8: Réaction d'addition d'Aza-Michaël de la diméthylamine avec l'acrylate d'éthyle [39]

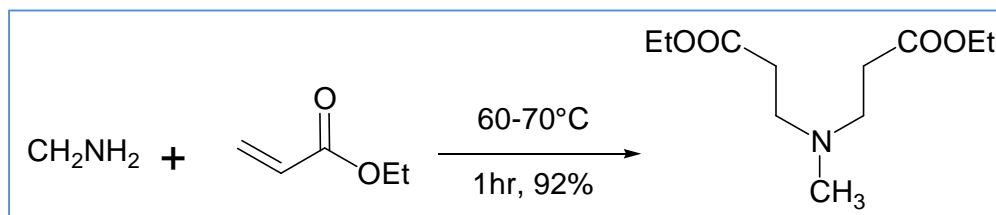


Figure IV- 9: Réaction d'addition d'Aza-Michaël de la méthylamine à deux équivalents d'acrylate d'éthyle[39]

Dans la réaction d'addition d'Aza-Michaël, l'activité nucléophile de l'amine dépend largement de l'environnement électronique et stérique de l'amine. Par exemple, il a été montré que le 1,4-butanediol diacrylate réagira avec la 1-(2-aminoéthyl) pipérazine dans un ratio équimolaire (Figure IV- 10) [40]. Durant la première partie de l'expérience, il a été prouvé que l'amine secondaire présente dans le cycle de la pipérazine a exclusivement réagi sur une insaturation du diacrylate. Dans un second temps de la réaction, l'amine primaire réagit, et conduit à une polymérisation.

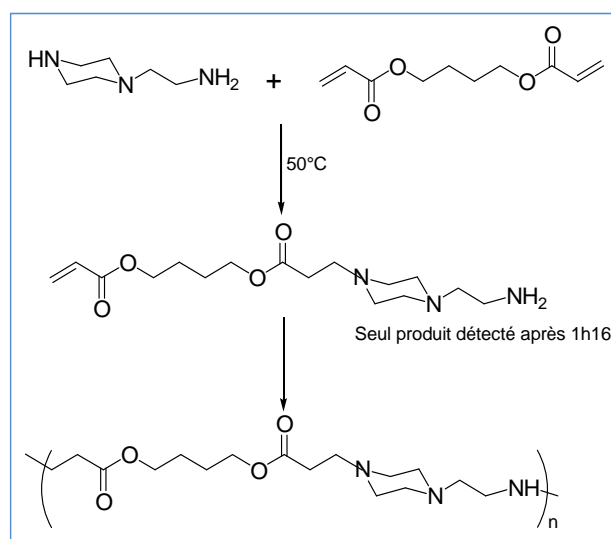


Figure IV- 10: Illustration de la plus grande réactivité de l'amine secondaire dans l'addition d'Aza-Michaël [40]

La catalyse acide de l'addition d'Aza-Michaël a été largement étudiée. Spenser et coll. ont montré une méthode générale et efficace de réaction des carbamates (NHCOOR) avec des composés carbonyles  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturés (Figure IV- 11), provenant des précurseurs  $\beta$ -aminoacides [41]. D'autres acides tels que les acides de Lewis comme le  $\text{TiCl}_2$ -BINOL peuvent être utilisés comme catalyseurs [42].

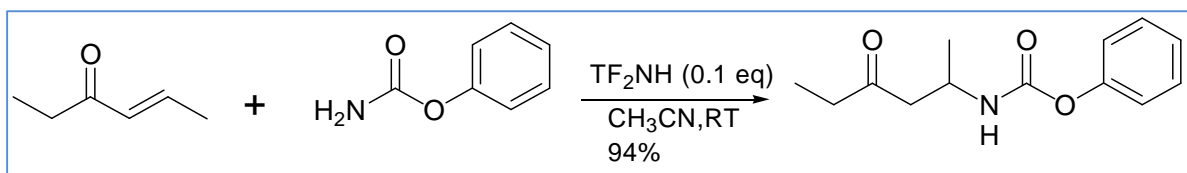


Figure IV- 11: Addition de Michaël catalysée par un acide [40]

Récemment, une attention a été portée sur la polymérisation par étapes et plus spécialement sur la polymérisation linéaire par étapes d'addition de Michaël. Les polymères issus de la polymérisation d'addition de Michaël vont des élastomères segmentés à des thermoplastiques à haute température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>). Des systèmes aromatiques rigides et amorphes ainsi que des systèmes aliphatiques semi-cristallins ont également été synthétisés en utilisant une large variété de monomères. De nombreux exemples de polymérisation par étapes d'addition de Michaël existent Tableau IV- 2.

Tableau IV- 2: Illustration de polymères obtenus par polymérisation par étapes à partir de la réaction d'addition d'Aza-Michaël.

Nom	Motif du Polymère	Réf
Poly (amido amine)		[43]
Poly (amino ester)		[44]
Poly (imido sulfide)		[45]
Poly (ester sulfide)		[46]
Poly (imido éther)		[47]

Dans le cas des polyhydroxyuréthanes, Tomita et coll. [48] ont synthétisé des biscyclocarbonates par réaction d'addition de Michaël de thiols sur une double liaison terminale d'un monomère à

motif cyclocarbonate pour obtenir un oligomère symétrique. Ces biscyclocarbonates réagissent ensuite avec une diamine pour former des polyhydroxyuréthanes ayant un poids moléculaire en nombre de 22 500 g.mol<sup>-1</sup>.

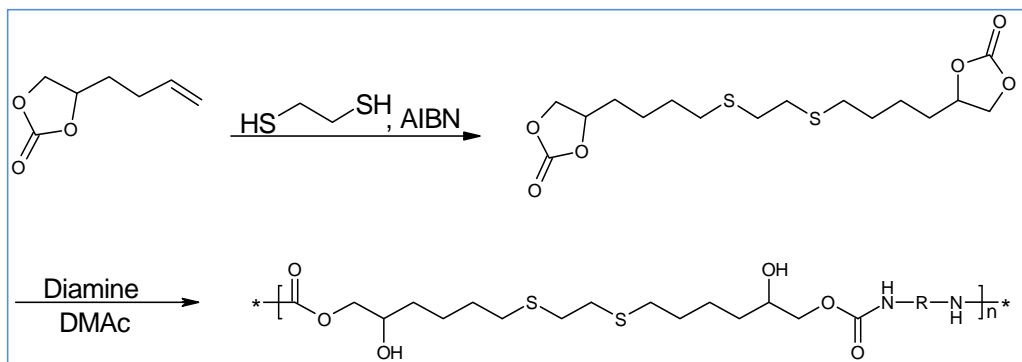


Figure IV- 12: Addition de Michaël catalysée par un acide [48].

Dans notre travail, nous exposons une stratégie alternative pour la synthèse de PHU par addition de Michaël d'une diamine ou d'une triamine sur l'acrylate de carbonate de glycérol pour former des composés possédant des motifs cyclocarbonates à fonctions esters exocycliques. Ensuite, l'ouverture de ces carbonates cycliques par des diamines ou triamines, par polymérisation par étapes de type AB, conduit à des aminoesters polyhydroxyuréthanes à base de glycérol. Nous présentons d'abord, à l'identique des études précédentes, des réactions modèles afin d'établir les conditions de la réaction de polymérisation, les différents ratios OH laire/OH II aire correspondant aux PHU formés et de mieux appréhender la cinétique de formation de ces nouveaux polymères à haut poids moléculaires.

## IV.2.2. Synthèse et analyses structurales de molécules modèles

### IV.2.2.1. Généralités sur la réaction des molécules modèles

Notre but était de préparer des carbonates cycliques fonctionnalisés (Figure IV-13) en partant du carbonate de glycérol (N°1) comme matière première. Cette synthèse s'inscrit parfaitement dans l'axe de valorisation du glycérol à partir du carbonate de glycérol. Utilisant le glycérol, le carbonate de glycérol (N°1) peut être préparé par plusieurs méthodes (cf § Chapitre I, I.4.2.2). Pour notre part, nous avons utilisé le carbonate de glycérol fourni par la société HUNTSMAN. L'acrylate de carbonate de glycérol (N°8) a été formé par acylation du carbonate de glycérol par du chlorure d'acryloyle à 0°C, en présence de triéthylamine.



Cet acrylate de carbonate de glycérol ainsi formé présente deux sites fonctionnels à réactivités différentes : un site très réactif, la double liaison et un second moins réactif, le cyclocarbonate. Deux réactions peuvent être envisagées : la réaction d'addition de Michaël et l'aminolyse. L'addition de Michaël d'une amine primaire ou secondaire sur cet acrylate de carbonate de glycérol conduit à la formation d'un carbonate cyclique à fonction ester exocyclique sous le nom de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl 3-(alkylamino)propanoate (N°10), qui à son tour par réaction d'aminolyse avec une amine primaire (ou secondaire) donnera deux isomères de positions (N°11 et N°12) que nous considérons comme molécules modèles pour la réaction de formation de polyhydroxyuréthanes. Nous avons étudié la réaction avec des amines primaires possédant des chaînes alkyles linéaires (n= 4, 8 et 16) ou secondaires (n= 1 et 2).

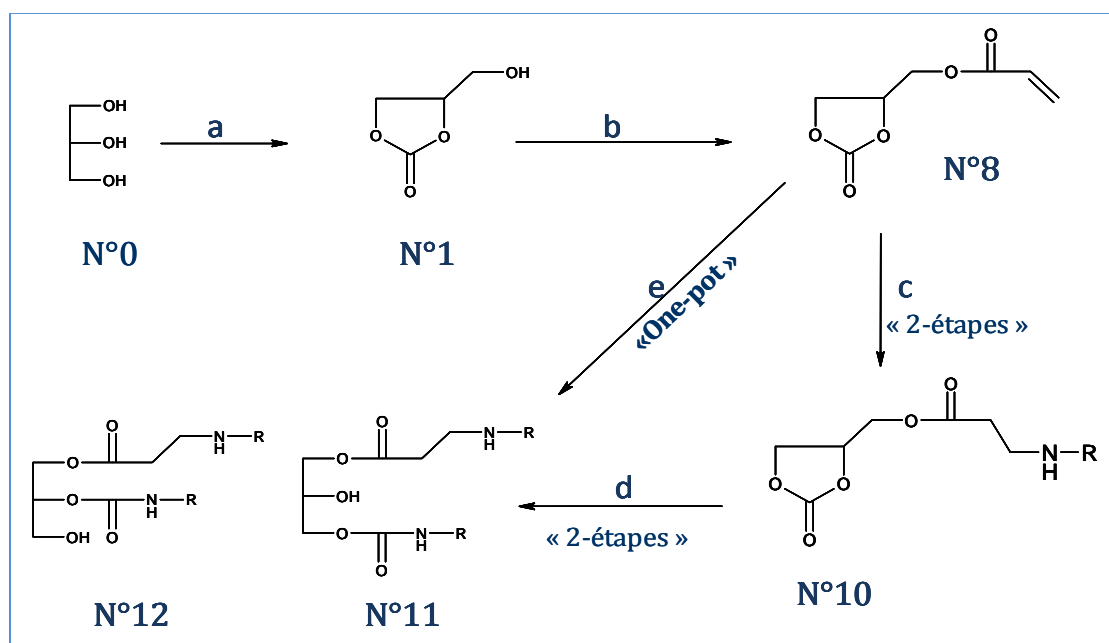


Figure IV- 13: Concept de synthèses de carbonates cycliques fonctionnalisés N°10 et de molécules modèles N°11 et N°12. a : Huntsmann ; b :  $C_3H_5OCl$ ,  $Et_3N$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $0^\circ C$  ; c : alkylamine,  $50^\circ C$  ; d, e : alkylamine,  $80^\circ C$ .

#### IV.2.2.2. Analyse structurale des molécules modèles

Nous nous sommes intéressés à l'analyse structurale des aminoesters polyhydroxyuréthanes glycéroliques N°11 et N°12 obtenus par la voie en « deux étapes » c et d, ou par la voie « one-pot » e.

Par la voie en deux étapes, l'addition d'Aza-Michaël (réaction c) engage une alkylamine et l'acrylate de carbonate (N°8). Le produit précédemment formé (N°10), par ouverture du cycle (réaction d), conduit aux composés uréthanes glycéroliques (N°11 et N°12). La structure des

produits a été déterminée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie de masse à basse résolution en ionisation chimique et la spectroscopie RMN 1D (RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ ) complétée de l'étude 2D (HSQC, HMBC, COSY).

Les molécules sont purifiées par extraction liquide-liquide ( $\text{CHCl}_3$ /eau : 50/50 en volume) dans le but d'éliminer les co-réactifs résiduels dans les mélanges réactionnels : glycérol, carbonate de glycérol, et les isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - hydroxyuréthanes glycériciens comme constituants intermédiaires.

#### *IV.2.2.2.1. Analyses par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse*

En infrarouge, on observe une bande forte à  $1737\text{ cm}^{-1}$  provenant de l'élongation  $\text{C}=\text{O}$ , la bande est présente à un nombre d'onde caractéristique des esters. Nous observons d'autres bandes fortes propres à l'élongation d'un carbonyle ( $-\text{C}=\text{O}$ ) à  $1209$  et  $1173\text{ cm}^{-1}$ . La disparition de la bande alcène terminale qui se trouverait normalement à  $1640\text{ cm}^{-1}$  confirme la transformation de l'acrylate de carbonate de glycérol. L'apparition d'une bande à  $1550\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison  $\text{C}-\text{N}$ , confirme l'addition de l'amine sur les sites éthyléniques de l'acrylate et la formation de la molécule N°**10**. Après aminolyse du groupement cyclocarbonate, la bande cyclocarbonate à  $1800\text{ cm}^{-1}$  disparaît. Une bande à  $1698\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration  $\mu$  ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}$ ) est attribuable à l'unité uréthane des N-alkylhydroxyuréthanes (molécules N°**11** et N°**12**) apparaît. Les fréquences de vibration des liaisons  $\text{CH}$  se situent entre  $2800$ - $2930\text{ cm}^{-1}$  (élongation) dans le cas des groupes alkyles, en déformation  $1466\text{ cm}^{-1}$  pour les fonctions méthylènes et  $1300\text{ cm}^{-1}$  pour les groupements méthyles. Le spectre infrarouge complet de la molécule N°**10** et des molécules N°**11** et N°**12** est présenté sur la Figure IV- 14.

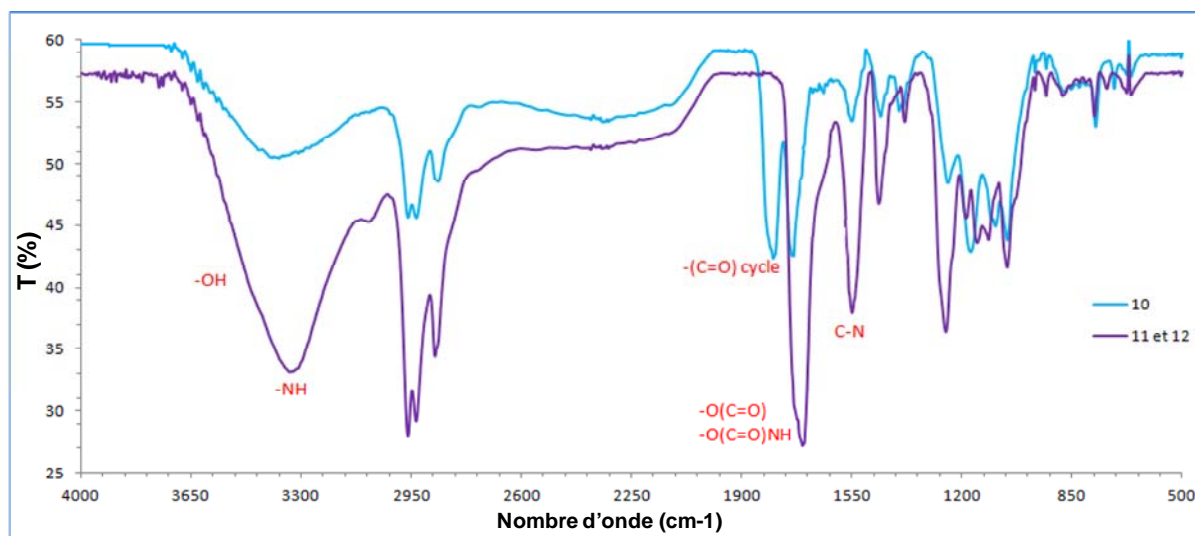


Figure IV- 14: Spectre infrarouge de la molécule N°10 et des isomères N°11 et N°12.

En spectrométrie de masse, l'ensemble des données recueillies, pour des longueurs de chaîne variables (Tableau IV- 3), indique la présence des molécules N°10, N°14, N°11 et N°12. Cette spectrométrie permet de confirmer formellement la structure des molécules synthétisées.

Tableau IV- 3: Formules brutes et masses molaires de différentes molécules issues de la voie en « 2 étapes » pour la préparation des aminoester polyhydroxyuréthanes glycérols N°10, N° 14, N° 11 et N°12.

Amine	N° des molécules	R	Formule brute	M+H <sup>+</sup> expérimentale (en g.mol <sup>-1</sup> )
I aire (I)	<b>10</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub>	246
		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>5</sub>	302
		C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>5</sub>	358
II aire (II)	<b>14</b>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub>	260
		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub>	274
I aire (I)	<b>11, 12</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	318
		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	430
		C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>78</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	654

Nous avons utilisé la méthode d'ionisation chimique à base de NH<sub>3</sub> permettant d'obtenir de faibles fragmentations de la molécule analysée. Cette méthode permet d'identifier les composés

par leur masse moléculaire (pics aux masses (M+1), (M+18) et (M+35)). Elle permet aussi de vérifier leur pureté par la présence ou absence de pics parasites.

Les spectres de masse à basse résolution (SMBR) des molécules N°10 et N°11, N°12 à chaîne alkyle R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> sont représentés sur la Figure IV- 15.

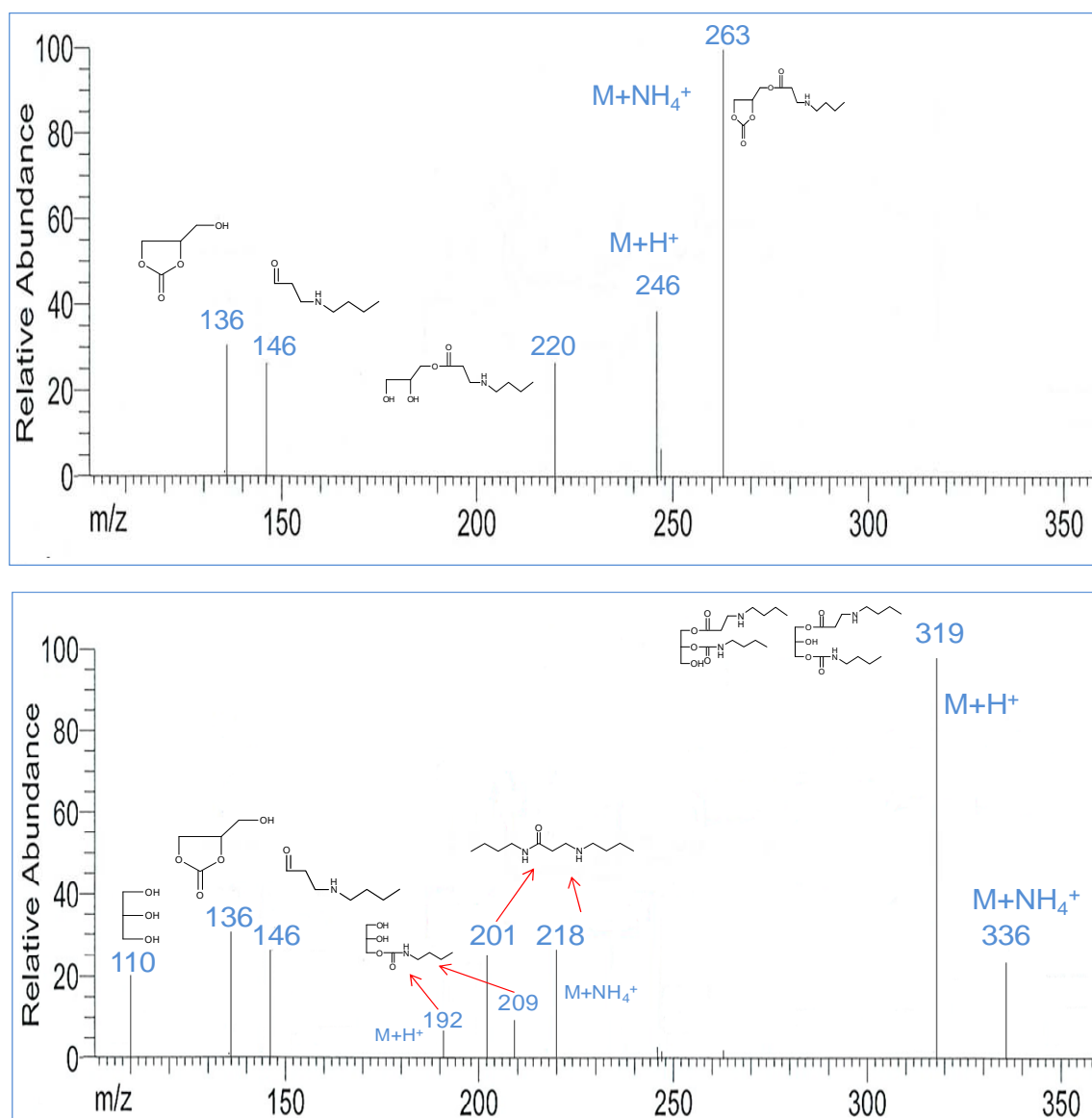


Figure IV- 15: Spectre de masse de la molécule N°10 (haut) et des isomères N°11 et N°12 (bas).

Le pic de base M+H<sup>+</sup> correspondant à m/z= 246 et l'adduit parent à m/z= 263 confirment la présence de la molécule N°10 et un adduit parent à m/z= 336 confirme la présence des molécules N°11 et N°12. Cette analyse nous a permis d'identifier la présence des molécules modèles par leurs masses molaires.

#### IV.2.2.2.2. Analyse des molécules N°11 et N°12 par RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$

L'étude préliminaire des signaux des spectres RMN  $^1\text{H}$  (zgpr) et  $^{13}\text{C}$  (zgif, dept 135, J mod) complétée par des études 2D (COSY, HSQC, HMBC) a conduit à l'attribution des signaux. Un exemple de spectre RMN 2D est donné en Annexe II. Les déplacements chimiques des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont présentés dans le Tableau IV-5. Pour une meilleure lecture des familles de produits, nous avons choisi de numéroter les atomes de carbone et d'hydrogène en commençant par le groupe méthyle. La nomenclature des molécules isomères N°11 et N°12 est représentée dans le Tableau IV-4.

Tableau IV- 4: Nomenclature et représentation structurale des molécules N°11 et N°12 pour l'attribution RMN  $^{13}\text{C}$  et la  $^1\text{H}$  RMN.

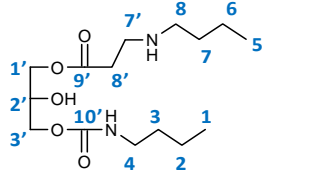
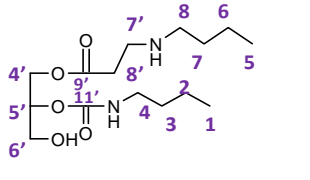
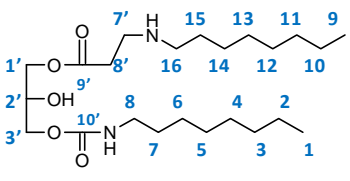
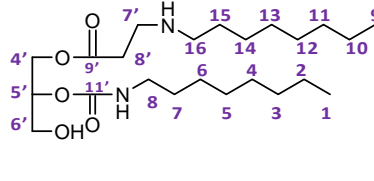
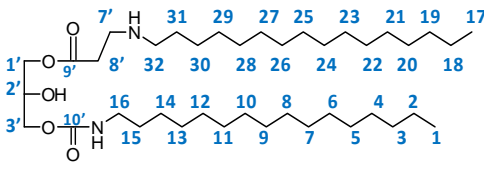
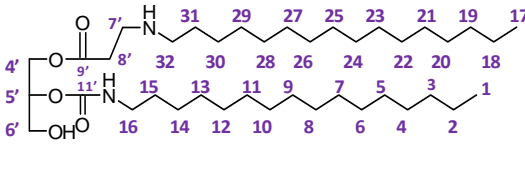
ISOMERES		
3-[[[alkylamino]carbonyl]oxy]-2-hydroxypropyl 3-(alkylamino)propanoate -propylester et 2-[[[alkylamino]carbonyl]oxy]-3-hydroxypropyl 3-(alkylamino)propanoate		
Chaîne alkyle	Squelette glycérol disubstitué en 1,3- (N°11)	Squelette glycérol disubstitué en 1,2- (N°12)
$\text{C}_4\text{H}_9$		
$\text{C}_8\text{H}_{17}$		
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$		

Tableau IV- 5: Attribution des signaux RMN <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H, dans CD<sub>3</sub>OD.

Chaîne alkyle	$\delta_C$ (100 MHz ; CD <sub>3</sub> OD ; Réf : TMS) en ppm	$\delta_H$ (400 MHz ; CD <sub>3</sub> OD ; Réf :TMS) en ppm
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	13,00 (1,5) ; 23,05 (2,6) ; 28,93 (3,7) ; 40,25 (4) ; 48,89 (8) ; 44,58 (7') ; 34,63 (8') ; 172,92 (9') ; 158,90 (10') ; 158,52 (11') ; 67,88 (1' et 3') ; 70,79 (2') ; 66,69 (4') ; 75,47 (5') ; 63,19 (6').	0,96 (6H, t, 1,5) ; 1,30 (4H, m, 2,6) ; 1,49 (4H, m, 3,7) ; 3,10 (2H, t, 4) ; 2,60 (2H, m, 8) ; 2,88 (2H, m, 7') ; 2,41 (2H, t, 8') ; 4,0-4,2 (4H, dd, 1' et 3') ; 3,8 (1H, m, 2') ; 3,7 (2H, dd, 4') ; 4,7 (1H, m, 5') ; 3,55 (2H, dd, 6').
C <sub>9</sub> H <sub>17</sub>	13,10 (1,9) ; 23,10 (2,10) ; 27,40 à 27,70 (6,14) ; 28,89 (4,5,12,13) ; 29,00 (7,15) ; 31,70 (3,11) ; 40,41 (8) ; 49,20 (16) ; 44,60 (7') ; 34,65 (8') ; 172,92 (9') ; 158,94 (10') ; 158,55 (11') ; 67,90 (1' et 3') ; 70,80 (2') ; 66,70 (4') ; 75,50 (5') ; 63,20 (6').	0,96 (6H, t, 1,9) ; 1,35 (20H, m, 2,3,4,5,6,9,10,11,12,13) ; 1,51 (4H, m, 7,15) ; 3,12 (2H, m, 8) ; 2,61 (2H, m, 16) ; 2,88 (2H, m, 7') ; 2,41 (2H, t, 8') ; 4,0-4,2 (4H, dd, 1' et 3') ; 3,8 (1H, m, 2') ; 3,7 (2H, dd, 4') ; 4,7 (1H, m, 5') ; 3,55 (2H, dd, 6').
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	13,22 (1,17) ; 23,12 (2,18) ; 27,42-27,72 (14,30) ; 31,72 (3,19) ; 28,93 (4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,20,21,22,23,24,25,26,27, 28,29) ; 29,04 (15,31) ; 40,45 (16) ; 49,22 (32) ; 44,61 (7') ; 34,67 (8') ; 172,94 (9') ; 158,96 (10') ; 158,57 (11') ; 67,92 (1' et 3') ; 70,82 (2') ; 66,73 (4') ; 75,54 (5') ; 63,23 (6').	0,96 (6H, t, 1,17) ; 1,38 (52H, m, 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,18,19,20,21,22,23, 24,25,26,27,28,29,30) ; 1,53 (4H, m, 15,31) ; 3,14 (2H, m, 16) ; 2,65 (2H, m, 32) ; 2,89 (2H, m, 7') ; 2,45 (2H, t, 8') ; 4,2-4,4 (4H, dd, 1' et 3') ; 3,9 (1H, m, 2') ; 3,7 (2H, dd, 4') ; 4,8 (1H, m, 5') ; 3,58 (2H, dd, 6').

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C sont comparables pour les trois chaînes alkyles (butyl, octyl et hexadécyl). En <sup>1</sup>H RMN, le composé présente des systèmes caractéristiques de deux triplets (ou pseudo triplets) appartenant aux groupements méthylènes (proton 7' et 8') de la molécule. Ces groupements méthylènes confirment la réaction d'addition de l'amine sur la double liaison. Ces groupements méthylènes se trouvent à des déplacements chimiques de 2,41 ppm et à 2,88 ppm. En expérience COSY, on vérifie que chacun de ces protons méthylènes (7' et 8') couple avec son voisin. En HSQC, ces protons coupleront avec les carbones situés à 34,63 ppm (carbone 8') et à 44,58 ppm (carbone 7'). Nous remarquons que le carbone situé à proximité de la fonction amine est plus déblindé que celui situé à proximité de la fonction ester. En RMN <sup>13</sup>C, nous pouvons confirmer la présence du carbone de l'ester à 173 ppm et celle des carbones situés à 158,90 ppm et 158,52 ppm respectivement pour les carbonyles 10' et 11' des composés glycériciliques disubstitués N°11 et N°12.

Les spectres RMN du proton (zgpr) et celui du carbone (J-mod) des isomères 3-[[[octylamino)carbonyl]oxy]-2-hydroxypropyl 3-(octylamino)propanoate (N°11) et 2-[[[octylamino)carbonyl]oxy]-3-hydroxypropyl 3-(octylamino)propanoate (N°12) sont représentés sur la Figure IV- 16.

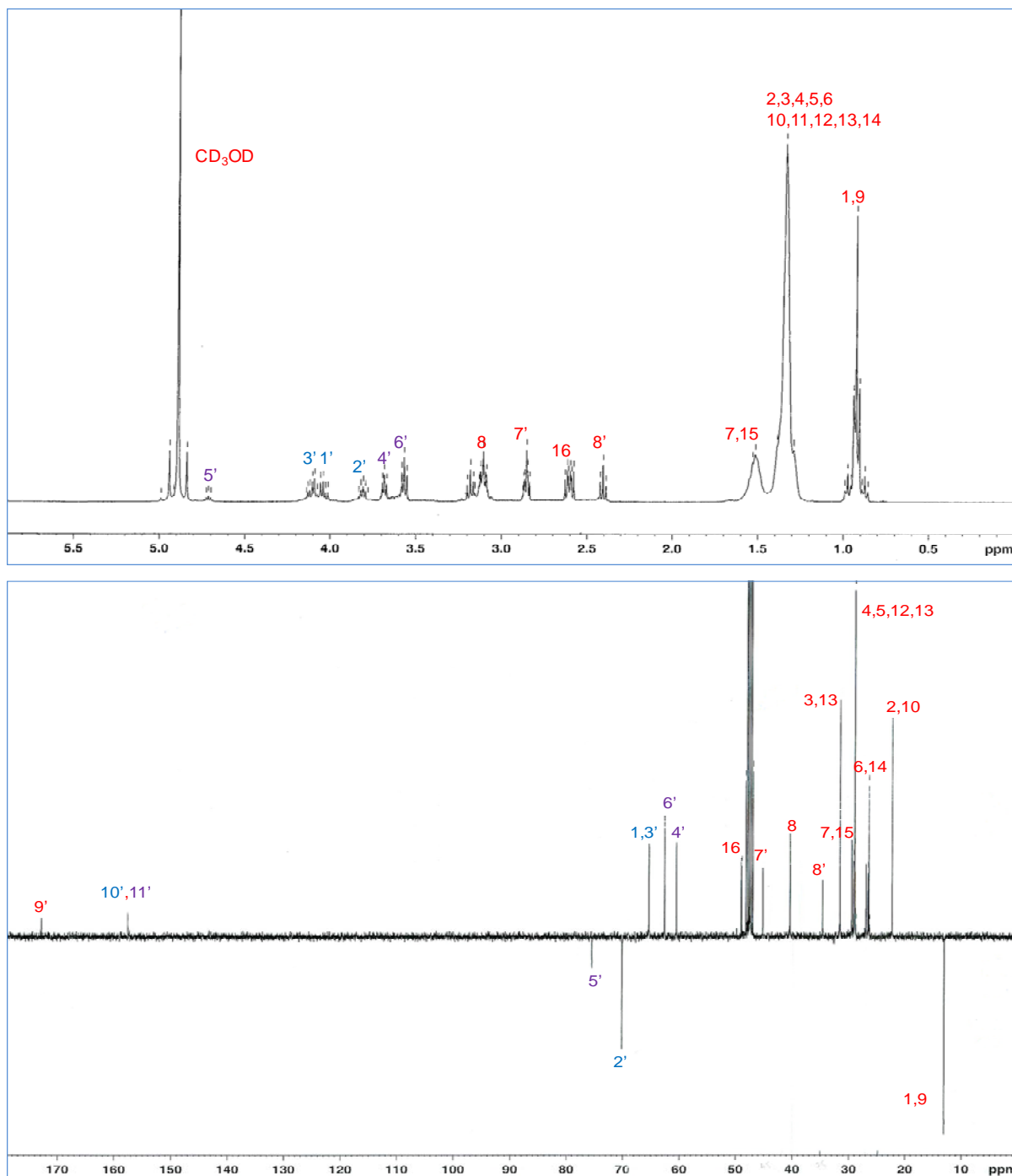


Figure IV- 16: Spectres <sup>1</sup>H RMN (haut) et RMN <sup>13</sup>C (bas) pour les isomères N°11 et N°12 obtenus avec addition de l'octylamine sur l'ACG. (CD<sub>3</sub>OD, Réf : TMS)

#### IV.2.2.2.3. Analyse des molécules N°11 et N°12 par GC/HRMS

L'introduction directe en mode d'ionisation chimique a révélé la présence des molécules attendues. La molécule N°10 présente un temps de rétention de 13,87 min et les molécules N°11 et N°12 présentent un temps de rétention de 20,21 min. L'objectif de cette étude est de déterminer la formation des molécules N°10, N°11 et N°12. La Figure IV- 17 illustre le chromatogramme des molécules modèles obtenues.

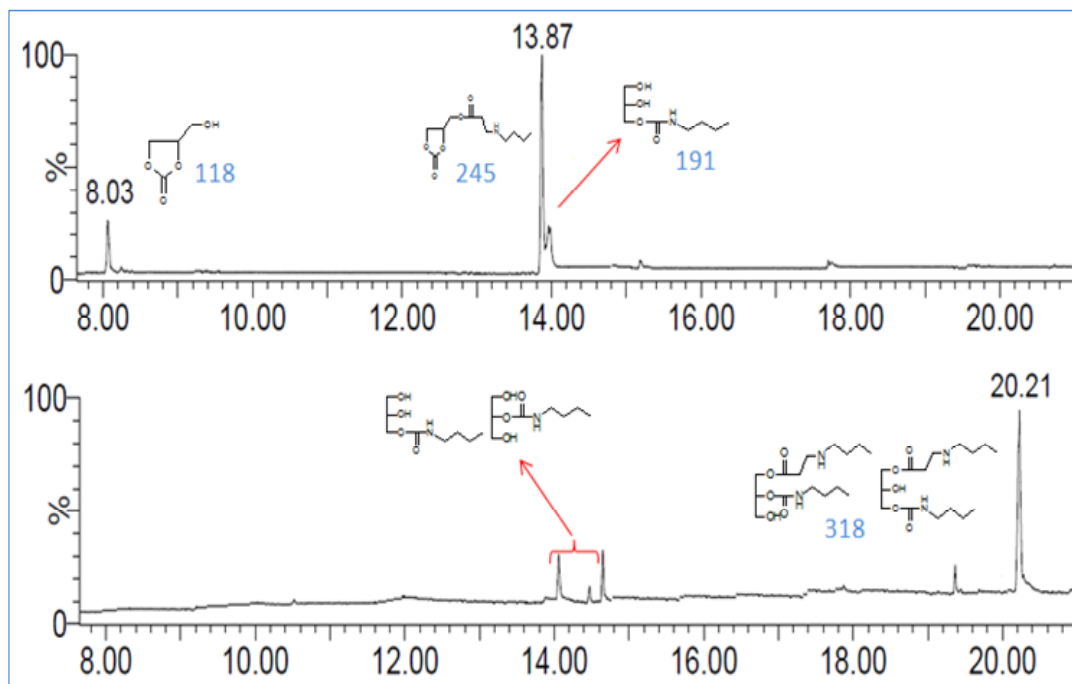


Figure IV- 17: Profil chromatographique GC-MS des molécules N°10, N°11 et N°12

L'examen des spectres de masse à haute résolution associés aux pics chromatographiques des molécules N°10, N°11 et N°12 (Figure IV- 18) nous a permis d'identifier les différentes molécules recherchées correspondant aux produits de la réaction d'addition de la butylamine sur l'acrylate de carbonate de glycérol et de déterminer les masses exactes des différents pics correspondants.



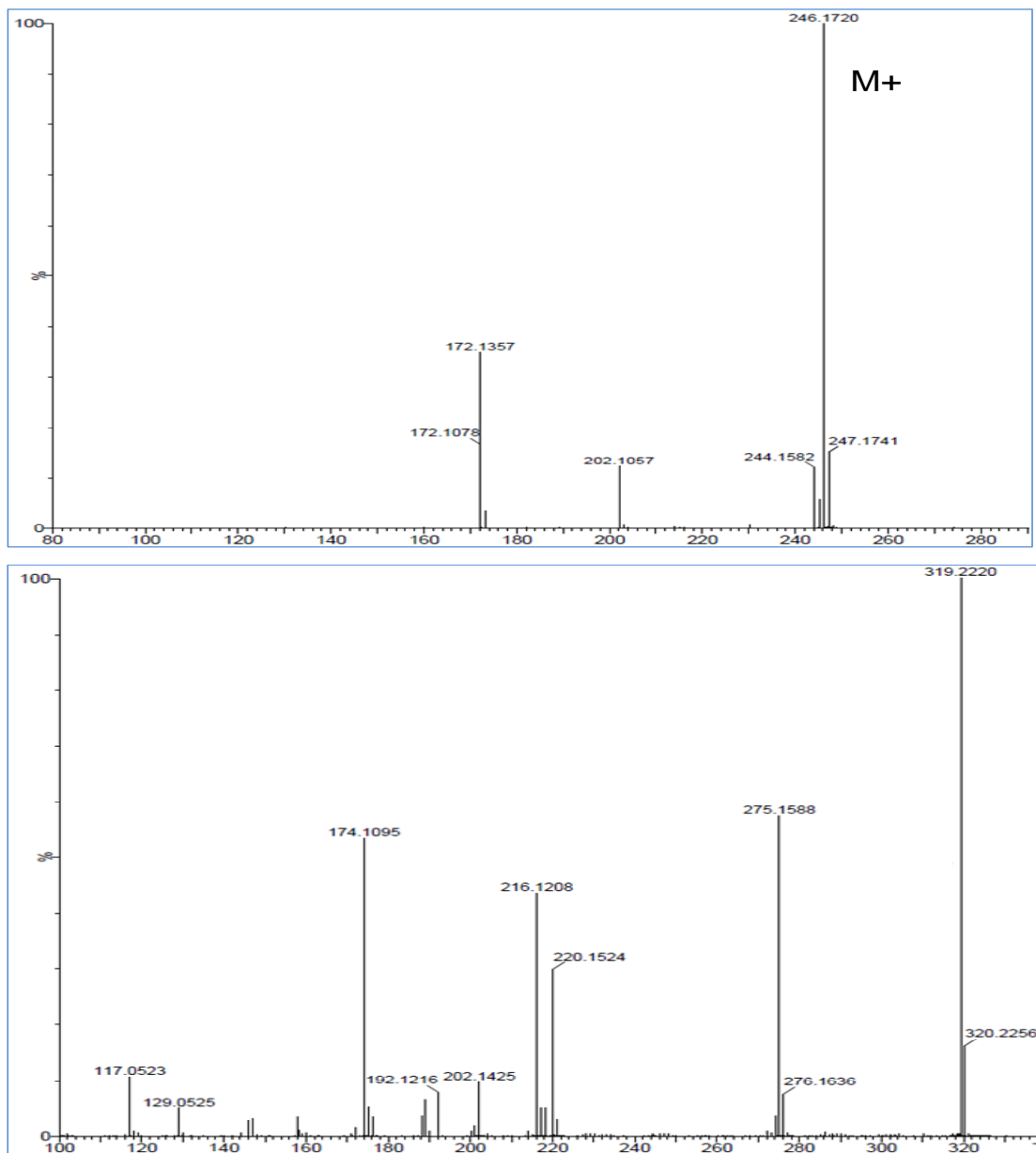


Figure IV- 18: Spectres de masse à haute résolution des molécules N°10(haut), N°11 et N°12 (bas).

L'ensemble de ces analyses confirme de la structure des molécules modèles formées et du schéma réactionnel proposé en Figure IV- 13.

#### IV.2.2.3. Suivi de la composition du milieu réactionnel

Un suivi de la composition du milieu réactionnel a été réalisé dans le but d'étudier la réaction d'addition de Michaël de la butylamine sur l'acrylate de carbonate de glycérol. Deux

techniques analytiques ont été utilisées. En effet, l'ACG étant bifonctionnel, il existe deux possibilités d'addition nucléophile : sur le motif éthylénique (voie **en bleu**) et sur le cyclocarbonate (voie **en rouge**). Il est ainsi théoriquement possible de faire réagir 1 équivalent d'amine par site réactionnel (Figure IV- 19).

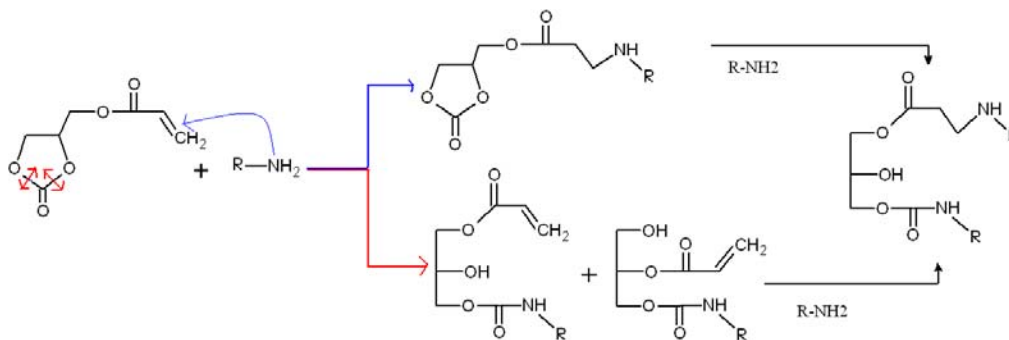


Figure IV- 19: Schéma des possibilités d'addition nucléophile d'une amine primaire sur l'ACG

#### IV.2.2.3.1. Suivi par IRTF

Nous avons choisi une méthode de suivi cinétique « semi-quantitatif » par IRTF afin de déterminer quel site fonctionnel réagit en priorité avec l'amine. Le principe de cette étude repose sur la variation du nombre d'équivalent d'amine initial ajouté au milieu réactionnel, puis l'observation des variations spectrales que cela induit.

Nous avons appliqué deux méthodologies différentes. La première consiste à réaliser 10 réactions distinctes. Pour cela, dans un réacteur, nous avons placé 1 mole d'acrylate de carbonate de glycérol et chauffé à 50°C. Puis une quantité d'amine est ajoutée de telle manière que chaque milieu réactionnel soit constitué d'une quantité d'amine comprise entre 0,2 et 3,2 équivalents. Après 1 heure de réaction, un prélèvement est effectué pour une analyse infrarouge. Les analyses infrarouges nous permettent de suivre l'évolution (via le pourcentage de transmission de l'échantillon : %T) de la bande (C=O) du cyclocarbonate (ACG) à 1800cm<sup>-1</sup> et de la bande (C=C) de l'alcène terminal (ACG) à 1640cm<sup>-1</sup> en fonction de la bande (C=O) de l'ester (produit N°10) à 1730 cm<sup>-1</sup>. Ces 3 bandes ont été sélectionnées parce qu'elles sont caractéristiques de chaque composé (réactif et produit) dans le milieu et n'interfèrent pas dans le spectre obtenu du mélange (Figure IV- 20).

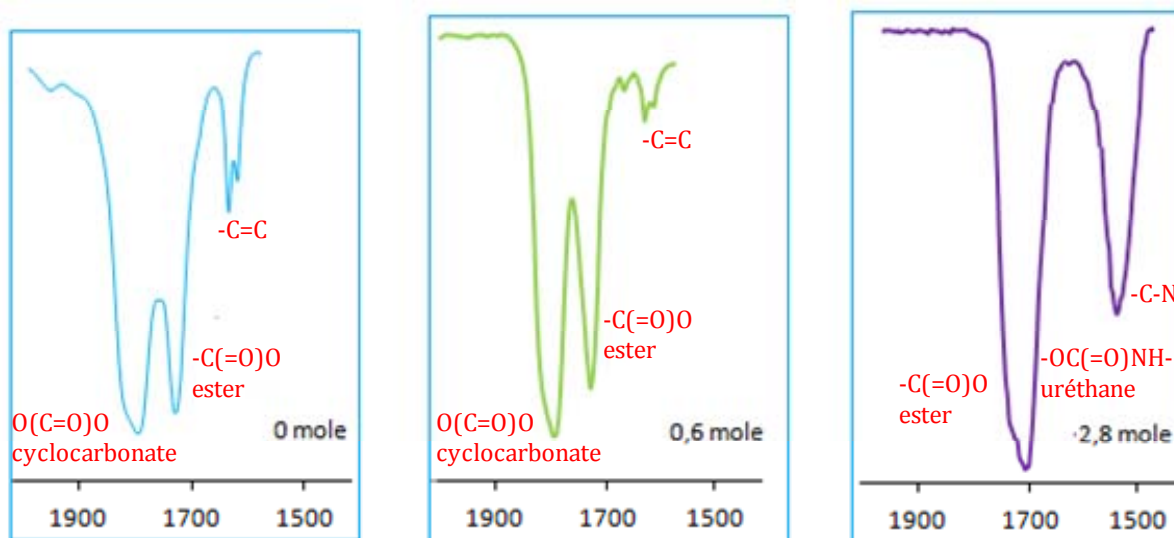


Figure IV- 20: Spectres infrarouges du milieu réactionnel en fonction du nombre de mole initial d'amine ajoutée (avec un temps de réaction de 1h).

Lors du suivi cinétique, et afin de compenser les variations de trajet optique entre nos différents points de mesure, nous présentons nos résultats en ratio du %T de la bande d'absorption d'ACG / %T de la bande d'absorption du produit N°10 en fonction du nombre d'équivalent d'amine ajouté.

Dans un second temps, afin de pouvoir comparer les méthodologies entre elles, nous normalisons ce ratio comme suit :

Equation IV- 1

$$Ratio_{Alcène}^{IRTF} Normalisé = \frac{\%T_{Alcène}^{ACG} (xi^{Amine}) / \%T_{Ester}^{N°10} (xi^{Amine})}{\%T_{Alcène}^{ACG} (x0^{Amine}) / \%T_{Ester}^{N°10} (x0^{Amine})}$$

Equation IV- 2

$$Ratio_{Cyclocarbonate}^{IRTF} Normalisé = \frac{\%T_{Cyclocarbonate}^{ACG} (xi^{Amine}) / \%T_{Ester}^{N°10} (xi^{Amine})}{\%T_{Cyclocarbonate}^{ACG} (x0^{Amine}) / \%T_{Ester}^{N°10} (x0^{Amine})}$$

$$\text{Equation IV- 3} \quad \text{Ratio}_{\text{Cyclocarbonate}}^{\text{IRTF \& délai 10 min}} \text{ Normalisé} = \frac{\frac{\%T_{\text{Cyclocarbonate}}^{\text{ACG}}(x_i^{\text{Amine}})}{\%T_{\text{Ester}}^{\text{N}^{\circ}10}(x_i^{\text{Amine}})}}{\frac{\%T_{\text{Cyclocarbonate}}^{\text{ACG}}(x_0^{\text{Amine}})}{\%T_{\text{Ester}}^{\text{N}^{\circ}10}(x_0^{\text{Amine}})}}$$

Le suivi cinétique au travers des  $\text{Ratio}_{\text{Alcène}}^{\text{IRTF}} \text{ Normalisé}$  et  $\text{Ratio}_{\text{Cyclocarbonate}}^{\text{IRTF}} \text{ Normalisé}$  est présenté sur la Figure IV- 21.

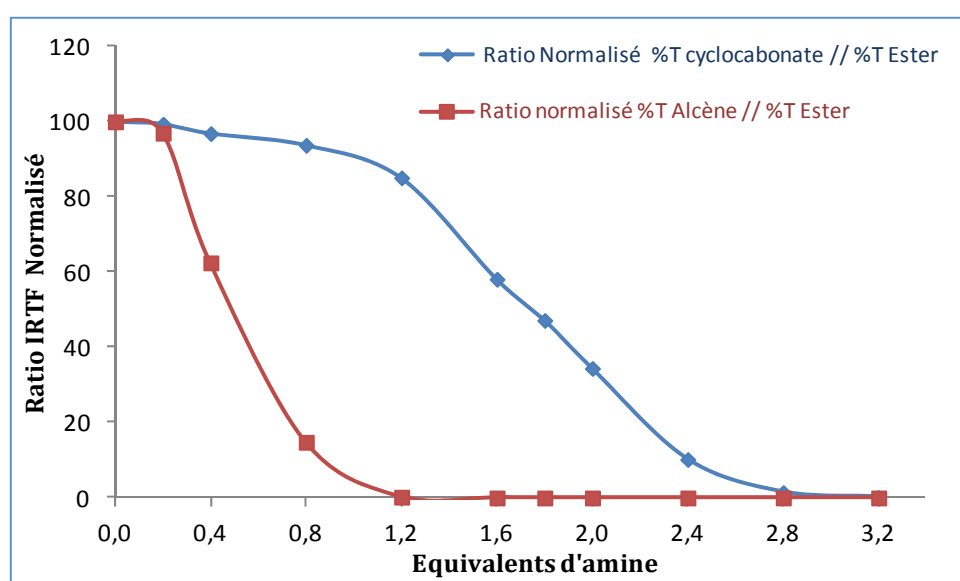


Figure IV- 21: Suivi du Ratio IRTF normalisé, pour les fonctions alcène et cyclocarbonate de l'ACG en fonction du nombre d'équivalent d'amine ajouté (Méthodologie 1).

La consommation de l'alcène ou la conversion de l'acrylate de carbonate de glycérol est remarquée à partir de 0,2 équivalent d'amine (pour 1h de réaction). Cependant, la conversion du motif cyclique n'est que négligeable. Par addition supplémentaire dans le milieu de 0,2 équivalent d'amine, la quantité de double liaison éthylénique d'acrylate de carbonate de glycérol va diminuer rapidement. La bande (C=C) à 1640 cm<sup>-1</sup> du spectre enregistré décroît progressivement en fonction du nombre d'équivalent d'amine ajouté jusqu'à disparition totale à environ 1,2 équivalents d'amine. A 1,2 équivalent d'amine, le taux de conversion de l'acrylate de carbonate de glycérol est supposé être égal à 100%. En réalité, en ce point, environ 10% des fonctions cyclocarbonates ont disparu. En effet, la vitesse de disparition de la bande cyclocarbonate est très lente entre 0,2 et 1,2 équivalent d'amine. Au delà de 1,2 équivalents, la bande (C=O) à 1800 cm<sup>-1</sup> du carbonate cyclique diminue progressivement jusqu'à sa

consommation totale vers 3,0 équivalents d'amine. Il est à noter que le point 0 équivalent d'amine correspond tout simplement au spectre de l'acrylate de carbonate de glycérol seul et le spectre final (3,2 équivalents) à celui de nos molécules modèles N°10 (avec un léger excès d'amine).

D'autre part, pour vérification des résultats, et en première approche des grandeurs cinétiques, une seconde méthodologie a été menée. Les mêmes réactions sont réalisées mais en ajoutant après un délai de 10 min de réaction les 0,2 équivalent d'amine. Le prélèvement s'effectuant toujours au bout d'une heure.

La Figure IV- 22 illustre le suivi des  $Ratio_{Cyclocarbonate}^{IRTF} Normalisé$  et  $Ratio_{Cyclocarbonate}^{IRTF \& \text{délai } 10 \text{ min}} Normalisé$  en fonction des équivalents d'amine ajouté au milieu réactionnel après une heure de réaction.

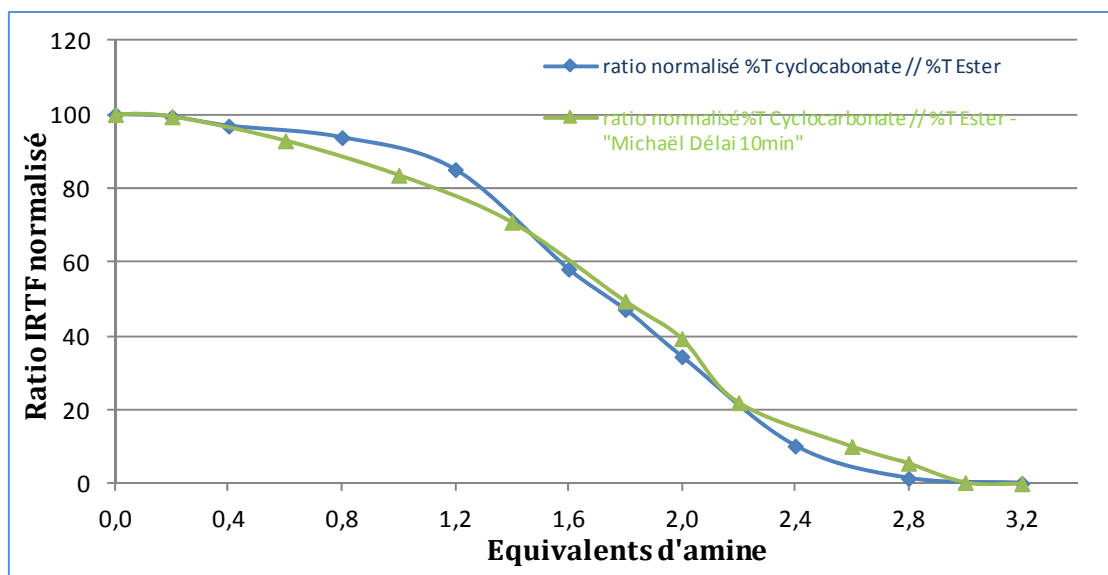


Figure IV- 22: Suivi du Ratio IRTF normalisé, pour la fonction cyclocarbonate de l'ACG en fonction du nombre d'équivalent d'amine ajouté. Méthodologie 1 et Méthodologie 2 (délai 10min)

La Figure IV- 22 confirme les résultats obtenus et montre une excellente superposition des courbes pour nos deux méthodologies. Également, elle ne met pas en exergue de phénomènes d'inertie initiale. Ceci atteste que la réaction d'addition de Michaël d'une amine primaire telle que la butylamine sur le motif éthylénique de l'acrylate de carbonate de glycérol, représente une réaction exothermique très rapide. Cette réaction d'addition sans tiers solvant est pratiquement « instantanée ». Entre temps, il s'était formé in situ un composé intermédiaire multifonctionnel par la présence d'une fonction amine secondaire, d'un groupement cyclocarbonate et d'une fonction ester. Ce composé est très polaire. Sa polarité est due à la présence de ses unités fonctionnelles chimiques, notamment les 2 fonctions ester du groupe cyclocarbonate et une

fonction ester exocyclique. Le motif cyclocarbonate contribue à lui seul à classer cet ensemble organique dans la famille des composés carbonates cycliques polaires et conducteurs. Ils exercent ici un rôle de solvant activant et compatibilisant. La consommation des fonctions cyclocarbonates n'intervient que dans un second temps. L'excès d'amine nécessaire pour la consommation de la totalité du cyclocarbonate peut s'expliquer par la présence de réactions concurrentes.

#### IV.2.2.3.2. Suivi par RMN <sup>13</sup>C

Une étude par RMN <sup>13</sup>C présente l'avantage de fournir des spectres à haute résolution des molécules observées en fonction du nombre d'équivalents d'amines ajoutés dans le milieu réactionnel. Pour l'acrylate de carbonate de glycérol correspondant au temps 0 d'addition d'amine, les signaux caractéristiques des carbones de la liaison éthylénique se situent entre 128 et 132 ppm. Le signal caractéristique de la fonction ester se situe à 165,19 ppm. Par addition de 1,2 équivalent d'amine, le carbone de la liaison ester est déblindé à 173 ppm justifiant de l'addition d'une nouvelle fonction sur le groupement carboxylique. De plus, la totalité des doubles liaisons a été consommée, attestant ainsi de l'existence de la molécule N°10 porteuse du motif cyclique et nommée : (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl 3-(butylamino)propanoate (N°10). Dans ce milieu réactionnel, nous observons l'existence d'autres molécules minoritaires, telles que le glycérol et le carbonate de glycérol. Ceux-ci correspondent à des impuretés présentes dans l'acrylate de carbonate de glycérol utilisé comme réactif. On pourra observer des traces d'amine libre résiduelle. À 2,8 équivalents, le cyclocarbonate réagit, quasi totalement, à son tour pour former deux isomères de positions identifiés sous les noms : 3-[[[(butylamino)carbonyl]oxy]-2-hydroxypropyl 3-(butylamino)propanoate (N°11) et 2-[[[(butylamino)carbonyl]oxy]-3-hydroxypropyl 3-(butylamino)propanoate (N°12). Le ratio molaire N°11/N°12 est de 75/25 ce qui correspond à la formation de l'isomère porteur d'hydroxyle secondaire majoritairement dans le milieu. Ce ratio peut être calculé par RMN <sup>1</sup>H ou RMN <sup>13</sup>C par un calcul d'intégrale (cf § II.3.2.3).

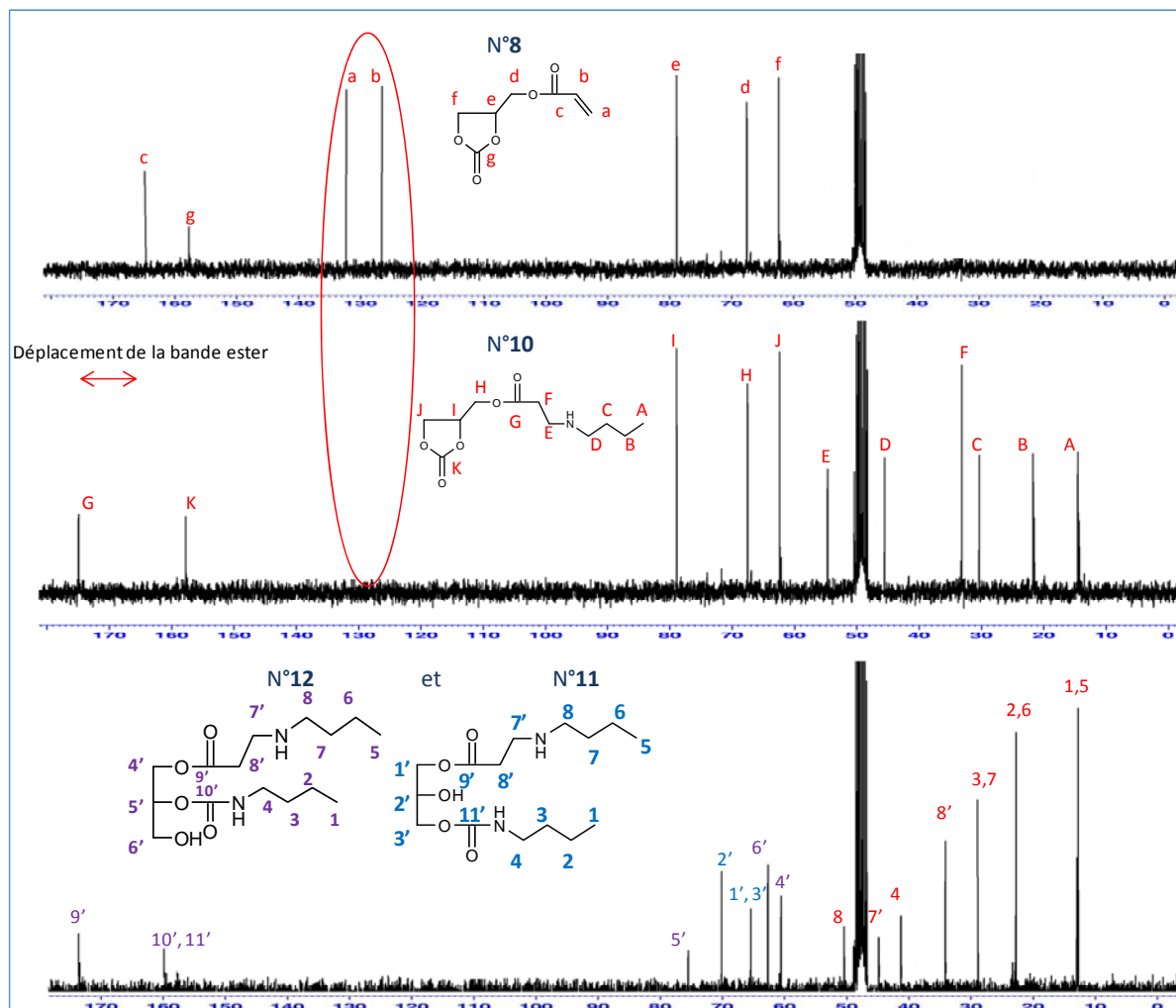


Figure IV- 23: Spectre zsig  $^{13}\text{C}$  RMN des molécules observées lors de l'addition de la butylamine sur l'acrylate de carbonate de glycérol. Haut : le réactif ACG (N°8) ; Milieu : 3-butylamino-acide propionique 2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylmethylester (N°10) ; Bas : 3-butylamino acide propionique 3-butylcarbamoyloxy-2-hydroxy-propylester (N°11) et 3-butylamino acide propionique 2-butylcarbamoyloxy-3-hydroxy-propylester (N°12)

En partant de ces observations en RMN du carbone, une nouvelle étude de suivi réactionnel a été réalisée dans le but de connaître le temps nécessaire pour consommer totalement la fonction éthylénique. Nous avons réalisé le suivi de la réaction en fonction du temps pour deux longueurs de chaîne alkyle ( $\text{NH}_2\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$  avec  $n=4$  et  $8$ ).

Nous avons examiné le taux de conversion ( $T_{\text{ACG}}$ ) de l'acrylate de carbonate de glycérol en fonction du temps par RMN  $^1\text{H}$ . Les valeurs d'intégration des spectres  $^1\text{H}$  sont mesurées pour permettre le dosage de la teneur en acrylate de carbonate de glycérol par rapport à l'ester cyclique N°10 formé. Les intégrales choisies ( $I_1$  et  $I_2$ ) correspondent au  $\text{CH}_2$  de la fonction éthylénique (a, Figure IV- 24) (Intégrale  $I_1$ ) et au  $\text{CH}_3$  en bout de chaîne de la molécule N°10 (A,

Figure IV- 24) (Intégrale I<sub>2</sub>). Les mesures des intégrales permettent le calcul du taux de conversion T<sub>ACG</sub>(%) suivant la formule :

Equation IV- 4

$$T(\%) = \frac{\frac{I_1}{2}}{\frac{I_1}{2} + \frac{I_2}{3}} * 100$$

I<sub>1</sub>= valeur de l'intégrale correspondant aux 2 protons **a** de l'acrylate de carbonate de glycérol N°8.

I<sub>2</sub>= valeur de l'intégrale correspondant aux 3 protons **A** de la molécule N°10.

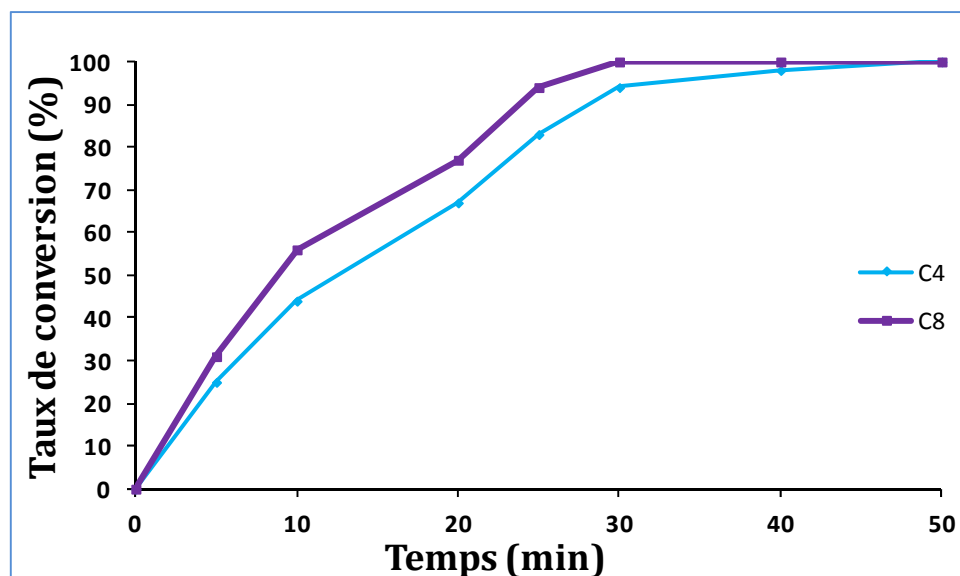


Figure IV- 24: Evolution par RMN <sup>1</sup>H du taux de conversion de l'acrylate de carbonate de glycérol en fonction du temps et de la longueur de la chaîne alkyle de l'amine.

La réaction d'addition d'Aza-Michaël sur la double liaison est très rapide (Figure IV- 24). En 40 minutes, toutes les fonctions éthyléniques de l'acrylate de carbonate de glycérol ont été consommées. Ceci confirme bien que la constante de vitesse de la réaction d'addition de Michaël est largement supérieure à celle de l'ouverture du cyclocarbonate ( $k_1 \gg k_2$ , Figure IV- 29). De plus, il est apparent que la chaîne alkyle pourrait affecter la constante de vitesse de la réaction. Ceci est en accord avec les travaux de réactivités des amines menées par Diakoumakos et coll. [36]. De nombreux auteurs [49] ont montré que l'effet de la chaîne alkyle est l'un des facteurs les plus importants affectant l'avancement de la réaction d'addition d'Aza-Michaël.



Nous avons donc développé des méthodologies analytiques de caractérisation des espèces formées et du suivi de celles-ci dans le milieu réactionnel. Elles nous ont permis d'appréhender les étapes du mécanisme réactionnel et les grandeurs cinétiques.

#### **IV.2.2.4. Etude de la synthèse avec des monoamines primaires**

##### **IV.2.2.4.1. Influence du rapport molaire ACG/Amine**

Dans ce cas, nous avons étudié l'influence du ratio molaire d'acrylate de CG par rapport à l'amine. Nous avons mené la réaction d'addition d'Aza-Michaël par addition de deux moles d'ACG pour une mole d'amine primaire à une température de 50°C. Cette réaction n'est pas totale, 54% ( $T_{ACG}$  %) de conversion de la double liaison a été atteinte après 4 heures de réaction. Une étude par infrarouge montre toujours la présence d'une bande alcène terminale à 1640  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond au non disparition de la totalité de l'acrylate de carbonate de glycérol. Cette valeur de taux de conversion est en accord avec le rapport molaire ACG/Amine de l'expérience, qui induit que 50% des fonctions alcène de l'ACG sont additionnables à l'amine.

La spectrométrie de masse confirme la présence d'un pic correspondant à la masse de la molécule N°15 de valeur de 473 g/mol. Cependant, le pic majoritaire est celui de la molécule N°10.

##### **IV.2.2.4.2. Influence de la température sur la réaction**

Nous avons de même étudié l'influence de la température sur la réaction. Le taux de conversion est déterminé comme précédemment, pour les réactions effectuées à partir de l'acrylate de carbonate de glycérol et de la butylamine. Le taux de conversion de l'acrylate de carbonate de glycérol augmente bien avec la température. Le meilleur taux de conversion est obtenu à 110°C. L'étude par IRTF démontre une disparition partielle de la double liaison mais aussi la disparition de la bande de déformation NH à 3400  $\text{cm}^{-1}$ , ceci nous permet de dire que la molécule N°15 se forme probablement majoritairement.

**Tableau IV- 6: Influence de la température en présence d'un excès d'acrylate de carbonate de glycérol**

Nombre d'équivalents d'ACG	Température (°C)	T <sub>ACG</sub> (%)
2	50	54
2	70	62
2	110	93

#### IV.2.2.4.3. Influence du solvant (DMC) sur la réaction

Cette même réaction a été étudiée, à 70 °C, en présence d'un solvant tel que le diméthyle carbonate (DMC). La conversion de l'acrylate de CG est totale au bout de 2 heures. La présence du DMC lors de la réaction d'addition favorise un mécanisme de double addition d'Aza-Michaël de l'amine primaire sur l'acrylate de CG. La **Figure IV- 25** décrit les deux étapes d'addition. Une première addition de l'amine primaire sur l'ACG (**réaction 2**) conduit au produit N°**10** ; ensuite l'addition de l'acrylate de CG sur l'amine secondaire précédemment formée conduit à une amine tertiaire (**réaction 6**)[3]. Le DMC exalte la polarité des systèmes réactionnels et la réactivité des espèces chimiques. Par la présence de l'amine primaire, puis de l'amine secondaire respectivement dans le co-réactif de l'ACG et dans le composé intermédiaire N°**10**, il en résulte la formation auto-catalytique des N-alkyl amines propanoate de CG et N,N'-alkyl bis propanoate de CG avec des rendements élevés.

Le diméthyle carbonate est un très bon solvant permettant l'augmentation du taux de conversion et assurant un bon mélange du milieu réactionnel. Le DMC est un carbonate de dialcyle. Il est caractérisé par un moment dipolaire de 0,297 D, une polarisabilité de 6,690 C<sup>2</sup>.m<sup>2</sup>.J<sup>-1</sup> et une constante diélectrique  $\epsilon$  à 25°C de 3,12. L'ensemble de ces propriétés l'autorise à fonctionner comme un solvant carbonate-compatible, activant les espèces réactives in situ. Il établira un mélange intime avec les composés cyclocarbonates utilisés comme substrat (cas de l'acrylate de CG) et formés in-situ (cas des amines ester carbonate glycéroliques N°**10**; et cas des amines bis ester bis carbonate diglycéroliques N° **15**). De plus, le DMC est un composé chimique recyclable grâce à son point d'ébullition bas. Il est doué d'une faible toxicité (toxicité orale DL<sub>50</sub> = 6000 mg/kg (souris)) et d'une haute biodégradabilité.

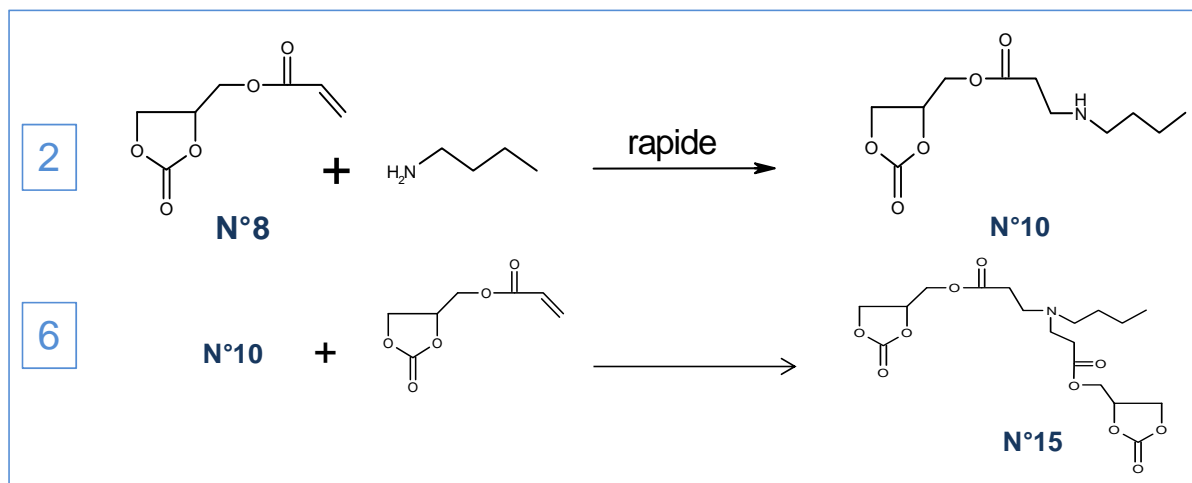


Figure IV- 25: Réactions de double addition de l'amine primaire et secondaire sur l'acrylate de CG.

Par ailleurs, la réaction d'aminolyse, en présence de la butylamine, appliquée à la molécule N°15, a été réalisée. L'addition de 2 équivalents d'amine par mole de composé N°15, pendant 3 heures de réaction a fourni les résultats suivants. L'étude par infrarouge montre la disparition de la bande cyclique à  $1800\text{ cm}^{-1}$  et la formation de la bande (C=O) de l'hydroxyuréthane à  $1706\text{ cm}^{-1}$ . Cet essai nous confirme la faisabilité de la réaction d'aminolyse sur un composé bicyclique [50]. Nous avons constaté également que la réaction d'aminolyse d'un monocycle est plus rapide que celle d'un biscyclocarbonate.

#### IV.2.2.5. Réaction en présence d'une monoamine secondaire

Nous avons également étudié cette réaction d'addition en présence d'une amine secondaire à  $50^{\circ}\text{C}$ , pendant une heure, en utilisant un mélange stœchiométrique d'acrylate de carbonate de glycérol / N-butylméthylamine (en tenant compte des impuretés présentes dans le milieu, et en considérant une pureté de l'acrylate de carbonate de glycérol de 85%).

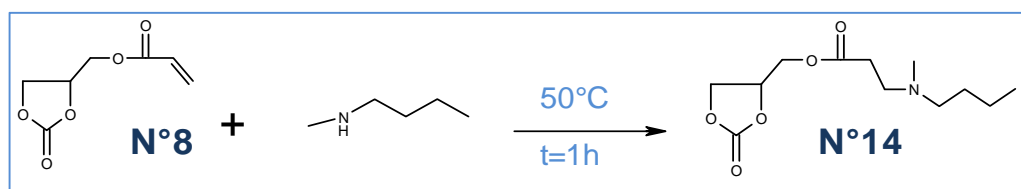


Figure IV- 26: Réaction d'addition d'Aza-Michaël d'une amine secondaire sur l'acrylate de carbonate de glycérol.

Une étude par GC/MS a démontré la formation majoritaire du composé cyclique N°14. Le pic parent correspond à un temps d'élution de  $t = 17,45$  minutes, présentant une masse molaire de 259 g/mol (Figure IV- 27).

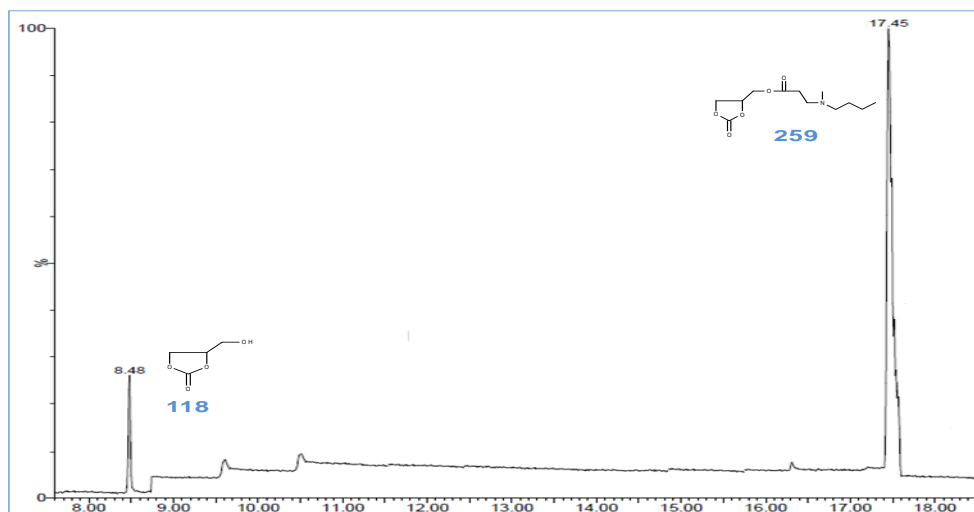


Figure IV- 27: Chromatogramme GC/MS du milieu réactionnel lors de l'addition de la N-butylméthylamine sur un acrylate de carbonate de glycérol.

Cette réaction d'addition ne conduirait qu'à la formation du composé cyclique N°14. Ceci nous permet de dire que le rendement de la réaction à 1 h est égal au taux de conversion de l'acrylate de carbonate de glycérol correspondant à 80%. De plus, les amines secondaires sont plus nucléophiles que les amines primaires et de ce fait elles sont plus réactives [40]. Aucune ouverture de cyclocarbonate à 1 équivalent d'amine n'a été observée, non plus celle du carbonate de glycérol résiduel présent dans l'acrylate de carbonate de glycérol. Comme indiqué dans le Chapitre 2 (cf § II.3.3.2), la réaction d'addition d'une amine secondaire sur un carbonate cyclique est une réaction lente et la vitesse de la réaction diminuera en augmentant la longueur de la chaîne alkyle. L'aminolyse du carbonate cyclique par une amine secondaire est beaucoup plus lente que celle avec une amine primaire. Le taux de conversion du carbonate cyclique dépend largement de la longueur de la chaîne alkyle et de la réactivité de l'amine (basicité de l'amine). Par opposition au comportement avec les amines primaires, la réaction d'aminolyse par une amine secondaire ne conduit pas à la formation des produits secondaires tels que l'aminolyse du groupement ester du motif cyclique N°14.

#### IV.2.2.6. Discussion

La synthèse et la caractérisation des molécules modèles ont été réalisées avec succès. Cette réaction d'addition d'Aza-Michaël de l'amine sur une double liaison est une réaction exothermique très rapide. Elle est instantanée même sans l'addition de tiers solvant exogène. Selon les 3 méthodes de dosage utilisées, la réaction d'addition d'Aza-Michaël est plus rapide que celle de l'aminolyse du cyclocarbonate ( $k_1 \gg k_2$ ). Nous pouvons considérer que la réaction de l'amine se fait d'abord sur le site éthylénique de l'acrylate de carbonate de glycérol et ensuite sur le cyclocarbonate.

Cependant, cette réaction génère des produits secondaires. Une étude complémentaire en GC/MS du milieu réactionnel nous a permis de démontrer la présence des molécules parasites dans le milieu. A 1,2 équivalents, nous obtenons un pic majoritaire à un temps de rétention  $t = 13,87$  minutes correspondant au produit de formation du motif cyclique à fonction ester et amine exocyclique (N°10) selon la réaction 2, Figure IV- 29. Ce pic correspond à une masse de 245 g/mol. Pour d'autres temps d'élution, nous observons d'autres pics minoritaires de masse 191 et 118 g/mole que nous avons attribué aux masses du N-butylhydroxyuréthane et du carbonate de glycérol respectivement. Le carbonate de glycérol est une molécule résiduelle provenant de la synthèse de l'acrylate de carbonate de glycérol (Réaction 1) tandis que l'hydroxyuréthane observé provient de l'aminolyse du carbonate de glycérol par la butylamine (Réaction 3). A 2 équivalents, plus de la moitié des motifs cycliques de (N°10) a été consommée par aminolyse avec la butylamine (Réaction 4) pour former les isomères de position (N°11 et N°12). Par analyse GC/MS, ils sont observés à un temps de rétention de 20,21 minutes et une masse de 318 g/mol. D'autres produits secondaires sont présents, citons ceux issus de la formation d'une molécule d'amide (N°13) présentant un temps de rétention de 14,68 minutes et d'une masse de 200 g/mol, ou une molécule cyclique de temps de rétention 16,58 minutes et de masse de 217 g/mol. Ces molécules proviennent de la réaction d'addition nucléophile d'une amine sur les deux côtés accessibles de la fonction ester de la molécule cyclocarbonate (N°10) (Réaction 5, mécanisme a et b).

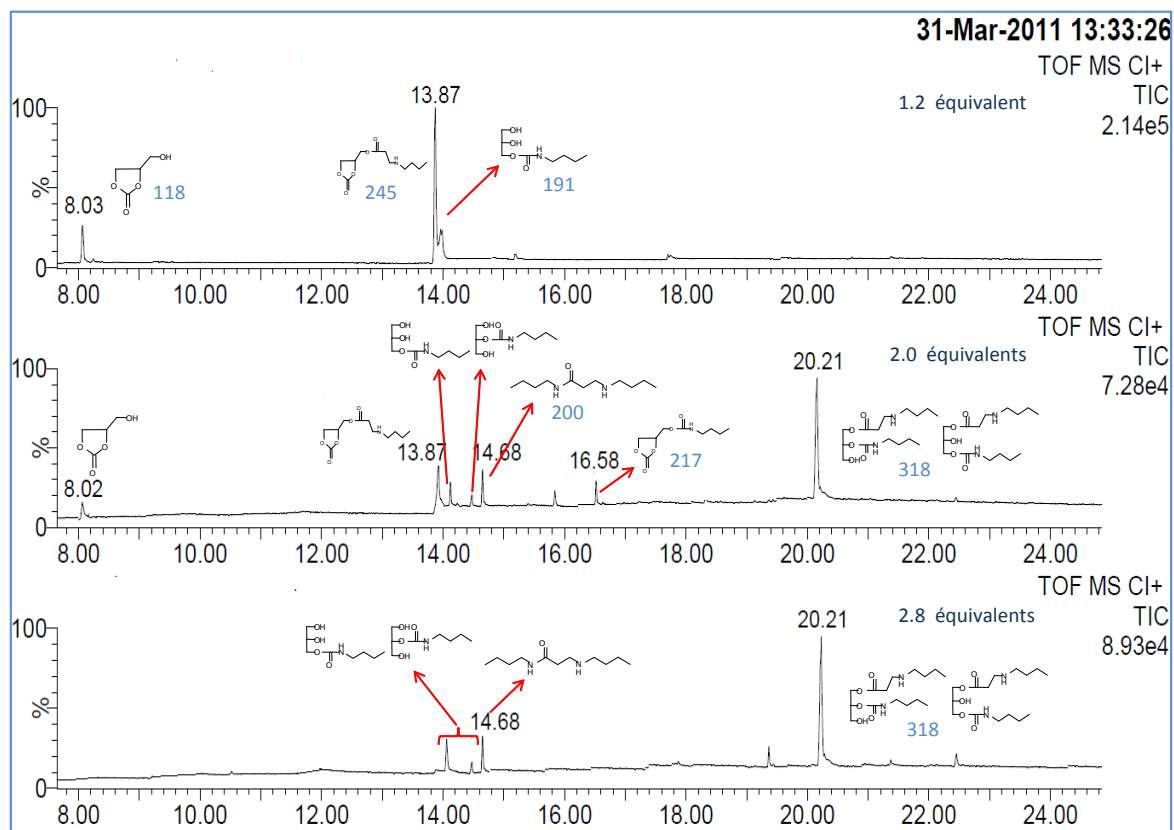
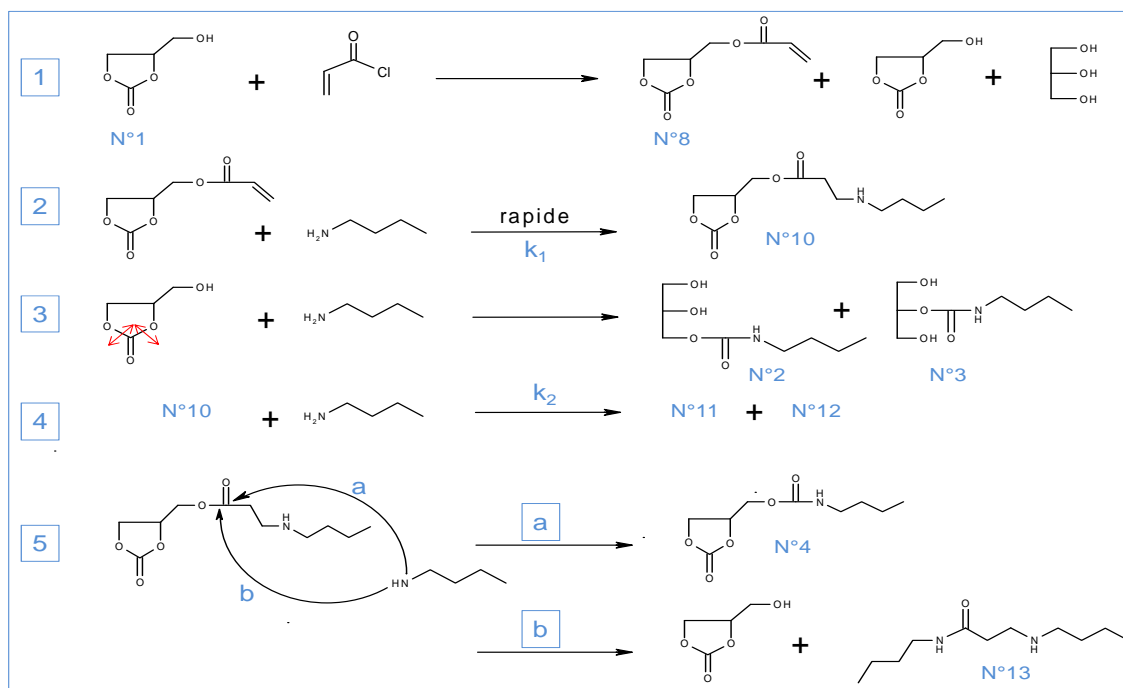


Figure IV- 28: Chromatogrammes GC/MS du mélange réactionnel à 1,2(haut) ; 2(milieu) et 2,8(bas) équivalents de butylamine

L'ensemble des réactions envisagées conduisant à la formation des molécules secondaires présentées et des molécules recherchées est exposé sur la Figure IV- 29.



**Figure IV- 29: Réactions mises en jeu lors de la réaction d'addition d'Aza-Michaël et d'aminolyse.**

Les suivis des milieux réactionnels développés dans ce travail, qui déterminent la réactivité des amines dans les réactions étudiées, sont valorisables non seulement pour la théorie en chimie organique mais également peuvent trouver des applications dans la pratique technologique ou les transferts méthodologiques. Il ressort de cette étude sur la base de molécules modèles que pour une application particulière dans le domaine des polymères, il est nécessaire d'utiliser des amines aliphatiques linéaires plus vigoureuses dans l'objectif d'obtenir des durcissements rapides et des hauts degrés de réticulation. En accord avec nos observations, le monomère d'acrylate de carbonate de glycérol peut être complètement incorporé au réseau macromoléculaire.

De plus, les molécules que nous avons formées peuvent être considérées comme des molécules modèles pour les réactions de formation de polyhydroxyuréthanes à hauts poids moléculaires en présence de diamine et de triamine [51]. Dès lors, dans les réactions de polymérisations que nous allons engager, nous utiliserons les mêmes conclusions opératoires pour améliorer le mélange réactionnel et le taux de conversion de l'acrylate de CG. Par similitude avec les molécules modèles, nous ferons varier la température, le ratio d'ACG/Amine (en fonction de l'amine utilisée) et nous étudierons finalement la réaction de polymérisation en présence de solvant carbonate compatibilisant. Nous nous appuierons sur ces paramètres expérimentaux pour évaluer leur impact le poids moléculaire et l'aspect des polymères formés.

### **IV.3. Synthèse d'aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques**

Lors du chapitre I, nous avons présenté plusieurs voies d'accès aux polyhydroxyuréthanes. La littérature montre que des voies peuvent engager des synthèses en milieu solvant organique (DMAC ou DMSO) [48, 52] conduisant à des polymères de caractéristiques différentes. Des poids moléculaires aux alentours de 20 000 g.mol<sup>-1</sup> ont été obtenus. L'utilisation de ce type de solvant n'est toutefois pas sans conséquences sur une approche environnementale de la voie de synthèse.

Dans notre travail, nous avons pour objectif de synthétiser des polyhydroxyuréthanes à hauts poids moléculaires. Pour cela, la réaction d'addition de Aza-Michaël entre une diamine (ou triamine) sur l'acrylate de carbonate de glycérol pour former les biscyclocarbonates (triscyclocarbonates ou polycyclocarbonates) à 5- chaînons a été privilégiée.

Dans cette réaction, le ratio molaire des 2 uniques réactifs (acrylate de carbonate de glycérol et amine) influence la nature des espèces formées dans le milieu réactionnel et le séquençage des réactions engagées.

Ainsi, lors de la formation de cyclocarbonates di- ou polyfonctionnels, un nouvel ajout d'amine provoque une polyaminolyse entraînant la formation des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques recherchés par polyaddition par étape de type AB. Par ailleurs, l'amine polyfonctionnelle peut réagir avec les deux sites électrophiles du monomère AA (biscyclocarbonates). La première voie d'addition, non recherchée, conduit à la réaction entre l'amine et le carbone du carbonyle de la fonction ester générant l'élimination d'une molécule de carbonate de glycérol. La seconde fonctionnalité du monomère AA reste toutefois un précurseur de polyhydroxyuréthane. La seconde voie d'addition, recherchée dans notre travail, met en œuvre la réaction entre la fonction amine et le carbone du carbonyle du carbonate cyclique par ouverture de ce cycle.

Lors de ces voies de synthèse, nous obtenons des diamides (ou des triamides) et des polymères ayant des poids moléculaires variables. Ces polymères peuvent présenter des structures linéaires ou en réseau multidimensionnel selon la température de la réaction, le ratio molaire d'acrylate de carbonate de glycérol ajouté et la nature de l'amine utilisée. Un exemple de synthèse d'ainoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques linéaires est exposé sur la Figure IV-30.

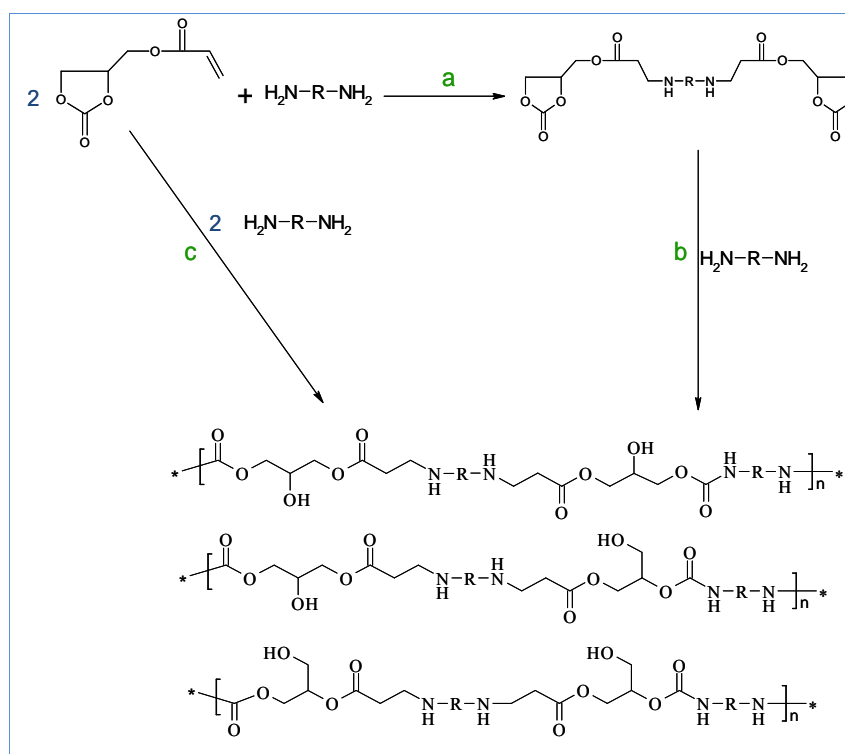


Figure IV- 30: Synthèse de aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques (R= C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>).



La polymérisation par étape de type AB peut être envisagée selon deux stratégies : la première (voies a et b, Figure IV- 30) étant la formation de biscycles par addition d'Aza-Michaël d'une diamine sur l'acrylate de carbonate de glycérol en quantité stœchiométrique (voie a). L'addition d'une seconde mole de diamine sur le groupement cyclique, par polyaddition par étapes, conduit aux aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques (voie b). Une seconde stratégie (voie c, Figure IV- 30) est envisagée. L'addition d'une quantité de diamine supérieure à l'acrylate de carbonate de glycérol conduit également à la formation des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques mais en une seule étape. Ce processus réactionnel est similaire à celui décrit pour la synthèse de molécules modèles (cf § IV.2.2.1, Figure IV- 13).

Dans notre étude, plusieurs essais de polymérisation ont été réalisés en milieu sans solvant à la température de 90°C. Cette dernière est supérieure à celle utilisée lors de la formation des molécules modèles, en conditions stœchiométriques avec des amines di- ou trifonctionnelles, en raison de l'accroissement de viscosité du milieu. Le mode opératoire de la polymérisation sera décrit en ANNEXE V. Nous nous sommes toutefois efforcés de faire varier plusieurs paramètres de la réaction de polymérisation tels que : la nature de l'amine, la température de la réaction, le ratio molaire d'acrylate de CG par rapport à l'amine, la présence de solvant lors la réaction. L'ensemble de ces paramètres devrait influencer les caractéristiques des polymères formés. Nous suivrons, en particulier, l'impact sur les poids moléculaires du polymère et son indice de polymolécularité.

### **IV.3.1. Effet de la nature de l'amine**

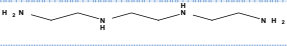
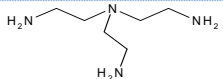
Dans un premier temps, nous avons fixé comme paramètres expérimentaux : le chauffage de l'ACG seul à une température de 90°C et la vitesse d'agitation mécanique à 500 tr/min. Ceci est réalisé afin d'étudier la faisabilité d'une réaction de polymérisation ainsi que les dégradations éventuelles de l'ACG. Aucune polymérisation ou dégradation n'a été observée. Dès lors, nous avons étudié la réaction d'addition d'Aza-Michaël d'une diamine sur la double liaison de l'ACG (voie a). Pour cela, nous engageons lors de la synthèse deux moles d'ACG pour une mole de diamine. Nous obtenons ainsi des biscyclocarbonates induisant une forte viscosité du milieu. Cependant, compte tenu de la réactivité de l'ACG, cette première étape conduit inéluctablement à la formation de faibles quantités de polymères dans le milieu qui croissent à

leur tour la viscosité. La polyaddition est engagée par l'ajout d'une seconde mole de diamine par mole de biscyclocarbonates afin de former un polymère polyhydroxyuréthane. Cette réaction conduit à un taux de conversion très faible (de l'ordre de 32%) et à un oligomère d'hydroxyuréthane. Cette conversion peut être sensiblement augmentée en fonction de l'amine utilisée. La miscibilité du système ACG / diamine (ou triamine) joue un rôle déterminant dans le taux de conversion des réactifs.

Alternativement, nous avons synthétisé des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques par la voie c. Pour cela, nous faisons réagir 2 moles d'acrylate de CG avec 2 moles de diamines (ou 3 moles d'ACG pour 2 moles de triamines). Cette réaction a été réalisée sans solvant et à une température de 90°C.

Les amines utilisées pour ces réactions de polymérisations sont présentées dans le Tableau IV-7.

**Tableau IV- 7: Amines choisies pour la synthèse d'aminoesters polyhydroxyuréthanes glycérlques.**

Abréviation	Formule de l'Amine	Nom	Polymère attendu
Am1	$\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$	Ethylène diamine	Linéaire
Am2 ou HDMA	$\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	Hexaméthylène diamine	Linéaire
Am3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH-(CH}_2)_2\text{NH-C}_2\text{H}_5$	N, N'-diéthyléthylènediamine	Linéaire
Am4 ou TEMA		Triéthylène tétramine	Linéaire, Branché
Am5		Tris (2-aminoéthyl) amine	Etoile, réseau

Le Tableau IV- 8 expose les différentes données expérimentales déterminées par GPC, les taux de conversions en ACG ( $T_{\text{ACG}}$  en%) et les aspects des polymères obtenus.

**Tableau IV- 8: Synthèse d'aminoesterPHU glycérlques : caractérisation moléculaire, aspect et taux de conversion en ACG. T=90°C.**

Essai	Amine <sup>a</sup>	$M_n$ <sup>b</sup>	$M_w$ <sup>c</sup>	$I_p$ <sup>d</sup>	Aspect <sup>e</sup>	$T_{\text{ACG}}$ (%) <sup>f</sup>
Pol1	Am1	35600	52400	1,43	mousse	69
Pol2	Am2	23300	28700	1,23	résine rigide	75
Pol3	Am3	-	-	-	pas de polymérisation	0
Pol4	Am4	32800	44000	1,34	résine rigide	79
Pol5	Am5	42200	53400	1,26	granules solide	83

<sup>a</sup>Amine utilisée lors de la synthèse d'aminoesters polyhydroxyuréthanes glycérlques

<sup>b</sup>Poids moléculaire en nombre ( $M_n$ ) déterminés par GPC

<sup>c</sup>Poids moléculaire en masse ( $M_w$ ) déterminés par GPC

<sup>d</sup>Indice de polymolécularité ( $M_w/M_n$ )

<sup>e</sup>Aspect visuel des polymères obtenus

<sup>a</sup>Taux de conversion (%) des carbonates cycliques déterminés par <sup>1</sup>H RMN

L'utilisation de différents types d'amines (longueur de chaîne, fonctionnalité, ordre) permet d'accéder à une variété d'aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques. En dehors de la variation d'aspect, nous remarquons immédiatement des différences dans les valeurs de poids moléculaires en masse et en nombre pour les différents polymères synthétisés. Ces valeurs sont notablement supérieures à celles rencontrées dans la littérature. On observe que le taux de conversion est sensiblement affecté par la nature de l'amine utilisée. Dans tous les cas, nous remarquons un taux de conversion inférieur à 100% qui se traduit par la présence de résidus cyclocarbonates dans le milieu. Des études menées par RMN du proton et par infrarouge ont d'ailleurs démontré la présence de ces résidus dans le milieu. Cependant, ces études ont permis de montrer que la totalité des doubles liaisons de l'ACG a été consommée.

Soulignons la particularité de l'essai Pol3. L'utilisation d'une diamine secondaire ne permet pas la formation de polyhydroxyuréthanes. Un taux de conversion de 0% est observé. En effet, la caractérisation du milieu montre que les cyclocarbonates ne sont pas consommés. Ceci est conforme à la réactivité faible des amines secondaires non fonctionnalisées par la présence de motif cyclocarbonate, lors de la réaction d'Aza-Michael sans solvant. Rappelons toutefois que la réaction de l'acrylate de carbonate de glycérol avec une fonction amine secondaire conduit à la formation de 100% de biscyclocarbonates lorsque le DMC est utilisé comme solvant. Par ailleurs, l'encombrement stérique de l'amine et sa réactivité pourraient être des paramètres importants dans la réaction de polyaddition de diamines sur un acrylate de CG [3, 53].

Par ces synthèses, nous obtenons des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques linéaires avec une diamine linéaire. La masse moléculaire diminue avec la longueur de la chaîne aliphatique. Des polymères linéaires branchés sont également accessibles en utilisant une amine possédant des fonctions amines secondaires et primaires (Pol4). Enfin des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques en forme d'étoile (ou réseau) sont obtenus avec des amines à forte fonctionnalité telle que notre triamine (Pol5).

Il est à noter que la réaction de polymérisation se déroule à l'identique de celle des molécules modèles (N°11 et N°12; cf § IV.2.2.). Cette réaction conduit à la formation d'aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques possédant des fonctions hydroxyles primaires et secondaires pendantes mais aussi à la formation de fonctions amides qui résultent de la réaction d'aminolyse sur la fonction ester de l'ACG (8).

Concernant les groupements hydroxyles primaires et secondaires pendants des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques, le ratio des unités isomériques des groupements primaires par rapport aux secondaires ne peut pas être calculé par le spectre RMN  $^1\text{H}$  à cause de la superposition des résonances de plusieurs protons. Nous avons décrit précédemment, que ce ratio est impacté par la longueur de la chaîne alkyle de l'amine utilisée. Ainsi plus on augmente la longueur de la chaîne alkyle, plus le ratio OH I aire / OH II aire tend probablement vers un équilibre OH I aire  $\approx$  OH II aire (cf Chapitre II § II.3.3.1.). Par contre, dans ce chapitre, nous utilisons des amines ayant des longueurs de chaînes alkyles ne dépassant pas les 6 atomes de carbone. Dès lors, le ratio des OH I aire / OH II aire devrait être de 25/75. Nous nous trouvons donc avec des polymères possédant des fonctions hydroxyles II aire majoritaires [52]. Nous montrerons ci-dessous, par analyse RMN  $^{13}\text{C}$ , que le ratio des unités hydroxyles isomériques formées, dans les aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques, est bien similaire à celui des réactions modèles (ou des molécules modèles).

### IV.3.2. Effet de la température

Nous avons réalisé la réaction de polymérisation en appliquant une température de réaction égale à 60, 90 ou 120°C. Ces températures, nettement inférieures aux températures d'ébullition des réactifs, ont été choisies pour limiter la réaction de décomposition de l'ACG seul et/ou en présence des amines (voir Chapitre II).

À une température de 60°C, le taux de conversion de la réaction formant l'aminesterpolyhydroxyuréthane glycérolique à partir de l'hexaméthylène diamine n'est que de 40% (Tableau IV- 9). Le polymère présente un faible poids moléculaire moyen en nombre de 8542 g.mol $^{-1}$ . Des études par infrarouge et par RMN du proton montrent la présence de doubles liaisons résiduelles, attestant d'une consommation incomplète des fonctions acrylates de l'ACG. On peut donc envisager, par cette voie, l'obtention d'aminesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques avec des fonctions cycliques, alcènes et amines résiduelles.

Ce produit peut être considéré comme un synthon oligomérique utilisable lors d'une réaction avec des amines polyfonctionnelles dans l'objectif d'obtenir des polyhydroxyuréthanes à très hauts poids moléculaires. Il est également disponible pour envisager des réactions photochimiques de polymérisation.

Ces synthons polymériques, porteurs de groupements amines ou cyclocarbonates, ne présentent pas de risques en comparaison à des homologues détenteurs de fonctions époxydes rencontrés

dans d'autres voies de synthèse. Ces PHU présentent donc un potentiel de toxicité bien inférieur aux PU (obtenus avec un isocyanate) ou aux polyurées (obtenues avec un époxyde) [54, 55].

En augmentant la température de réaction à 90°C, le taux de conversion augmente à 75 % et conduit à des aminoesterpolyhydroxyuréthane glycérolique de masse moléculaire moyenne en nombre de 23300 g.mol<sup>-1</sup>. Par contre, pour une température de 120°C, le taux de conversion varie très peu et la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère obtenu est alors de 25400 g.mol<sup>-1</sup>.

La température influence bien l'avancement de la réaction de polymérisation. Les problèmes d'élévation de la viscosité du milieu réactionnel à taux de conversion élevé, semble prendre le pas sur la réactivité. Ainsi, pour un temps de réaction de 2 heures, une température de 90°C paraît adéquate pour cette amine.

**Tableau IV- 9: Variation des caractéristiques moléculaires des aminoesters polyhydroxyuréthanes glycéroliques et du taux de conversion en fonction de la température de la réaction**

Essai	Amine <sup>a</sup>	T (°C) <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	M <sub>w</sub> <sup>d</sup>	I <sub>p</sub> <sup>e</sup>	T <sub>ACC</sub> (%) <sup>f</sup>
Pol6	Am2	60	8500	10200	1,11	40
Pol7	Am2	90	23300	28700	1,23	75
Pol8	Am2	120	25400	30200	1,18	82

<sup>a</sup>Amine utilisé lors de la synthèse des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques

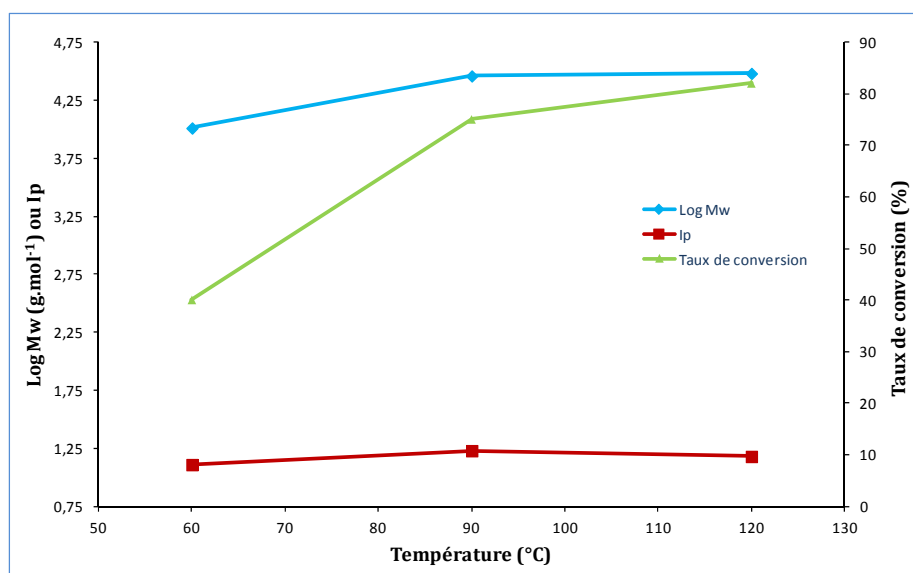
<sup>b</sup>Température de la réaction de polymérisation

<sup>c</sup>Poids moléculaire en nombre (M<sub>n</sub>) déterminés par GPC

<sup>d</sup>Poids moléculaire en masse (M<sub>w</sub>) déterminés par GPC

<sup>e</sup>Indice de polymolécularité (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)

<sup>f</sup>Taux de conversion (%) des carbonates cycliques déterminés par RMN <sup>1</sup>H



**Figure IV- 31: Impact de la température sur la masse moléculaire, l'indice de polymolécularité et le taux de conversion.**

Entre 60°C et 120°C, la Figure IV- 31 montre une variation semblable pour le taux de conversion et la masse moléculaire. En revanche, l'indice de polymolécularité s'éloigne de l'unité entre 60 et 90°C. La synthèse réalisée à 120°C conduit à un produit de masse moléculaire proche de celle à 90°C mais avec un meilleur  $I_p$ . Ceci est caractéristique d'un polymère plus régulier en accord avec les indices des polymères obtenus par des voies de polymérisation anionique [56]. Soulignons toutefois que Benyahya et coll. [6] ont obtenu, avec une diamine linéaire (dodécadécyl diamine) un PHU de masse moléculaire en nombre 20000 en  $g \cdot mol^{-1}$  mais avec un indice  $I_p$  plus défavorable de 2,5.

Nous avons montré que la réaction d'Aza-Michaël est l'étape la plus rapide dans notre approche séquencée de polymérisation. Elle détermine le processus cinétique global de cette réaction. On peut alors supposer que la concentration en amine influence faiblement la cinétique. Dès lors, on peut considérer que la cinétique de la réaction est non plus d'un ordre 2 [57] mais de pseudo ordre 1 qui dépend essentiellement de la concentration en ACG. La vitesse de la réaction peut alors s'écrire :

**Equation IV- 5** 
$$v = k_{app} \times C_{ACG}^t$$

Après intégration, on peut écrire la variation de concentration de l'ACG par :

**Equation IV- 6** 
$$C_{ACG}^t / C_{ACG}^{t_0} = e^{-(k_{app} \times t)}$$

En tenant compte des taux de conversion, à 120 minutes de réaction, appliquées à ce système cinétique l'énergie d'activation de la réaction est définie à l'aide de l'expression d'Arrhenius comme suit :

**Equation IV- 7** 
$$\ln k_{app} = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \times \frac{1}{T}$$

(Avec R : constante des gaz parfait, T : température en K, A : facteur de fréquence)

En considérant nos valeurs de conversion (Tableau IV -9), pour les températures de 60°C, 90°C et 120°C nous obtenons une valeur d'énergie d'activation de 22  $kJ \cdot mol^{-1}$ .

Cette valeur est tout à fait en accord avec les résultats publiés. Tomita et coll. [5, 58], ont montré que l' $E_a$  impliquant un biscyclocarbonate à 5 chaînons est de 24,9  $kJ \cdot mol^{-1}$  alors qu'elle chute à 9,2  $kJ \cdot mol^{-1}$  dans le cas de biscyclocarbonate à 6 chaînons. Cette dernière valeur atteste d'une

plus grande réactivité des cycles à 6 chaînons essentiellement en raison de leur décomposition sous contrôle thermodynamique.

### IV.3.3. Effet de la nature du solvant

Un autre effet important à étudier est celui de l'addition d'un solvant dans le milieu afin d'assurer un meilleur mélange des réactifs, une limitation des phénomènes de viscosité, un meilleur contrôle de l'exothermicité de la réaction et ainsi atteindre une meilleure conversion des carbonates cycliques à 5-chaînons.

Nous avons choisi de travailler avec le diméthyle carbonate (DMC), qui présente des propriétés solvatantes et une bonne acceptation environnementale. De plus, le DMC est connu dans la littérature pour ses propriétés de précurseur de cyclisation [59]. C'est un point important, car il limite les éventuels bouts de chaînes créés dans le milieu par des réactions de terminaison.

Apparemment, la présence de solvant tel que le DMC augmenterait le taux de conversion de 75 à 100% quelle que soit la diamine utilisée. Ceci a été vérifié au cours des expériences engagées (Tableau IV- 10). L'augmentation du taux de conversion s'accompagne également d'une élévation de la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère. L'aspect du polymère présente alors des caractéristiques d'élasticité dans le cas de polymères branchés (Pol10).

Le DMC en présence d'ACG et d'amine conduit donc à un milieu particulièrement riche en centres réactifs. Les très hauts taux de conversion obtenus sont les résultats d'une réactivité accrue des fonctionnalités des réactifs en présence de DMC.

Le DMC, en tant que solvant, contribue au contrôle de la viscosité du milieu et à la régulation des phénomènes thermiques réactionnels.

Par ailleurs, l' $I_p$  semble très légèrement diminuer lorsque les  $M_w$  sont augmentées d'environ 20%. La régularité du polymère croît donc avec la conversion.

Il est à noter que l'acrylate de carbonate de glycérol et la diamine sont solubles dans le DMC. Au fur et à mesure que le polymère se forme, le milieu devient hétérogène. La précipitation du polymère permet alors la récupération du DMC, en fin de réaction, par simple filtration. Un recyclage du solvant et de l'amine résiduelle est alors possible. Cette synthèse possède des caractéristiques facilitant un « scale-up » en batch ou un transfert de batch à continué aisée.

Il ne semble pas y avoir de difficulté majeure dans la dynamique des opérations unitaires d'un procédé de synthèse. Un premier schéma de procédé de cette synthèse est proposé en Figure IV-32.

**Tableau IV- 10: Synthèse d'aminooesterPHU : caractérisation moléculaire, aspect et taux de conversion en ACG en fonction du solvant. T=90°C.**

Essai	Amine <sup>a</sup>	Solvant <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	M <sub>w</sub> <sup>d</sup>	I <sub>p</sub> <sup>e</sup>	Aspect <sup>f</sup>	T <sub>ACG</sub> (%) <sup>g</sup>
Pol2	Am2	Non	23300	28700	1,23	résine rigide	75
Pol4	Am4	Non	32800	44000	1,34	résine rigide	79
Pol9	Am2	DMC	27300	31400	1,15	résine rigide	95
Pol10	Am4	DMC	42800	54000	1,26	Elastique	96

<sup>a</sup>Amine durcisseur utilisé lors de la synthèse d'aminooesters polyhydroxyuréthanes glycérlques

<sup>b</sup>Solvant utilisé lors de la réaction de polymérisation

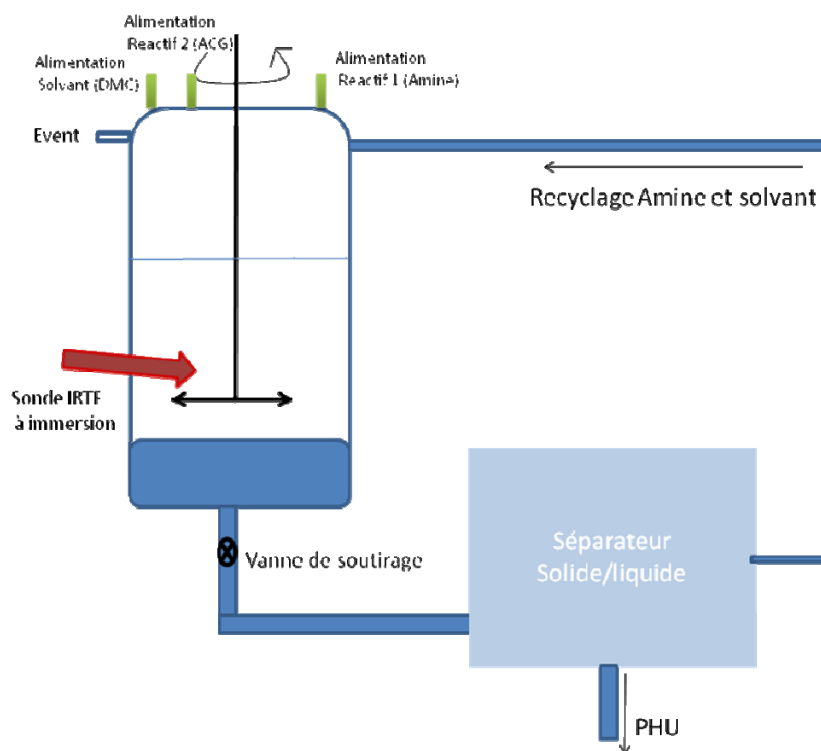
<sup>c</sup>Poids moléculaire en nombre (M<sub>n</sub>) déterminés par GPC

<sup>d</sup>Poids moléculaire en masse (M<sub>w</sub>) déterminés par GPC

<sup>e</sup>Indice de polymolécularité (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)

<sup>f</sup>Aspect visuel des polymères obtenus

<sup>g</sup>Taux de conversion (%) des carbonates cycliques déterminés par RMN <sup>1</sup>H



**Figure IV- 32: Schéma d'un procédé batch de synthèse d'aminooesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques à très haut poids moléculaire.**

#### IV.3.4. Effet du ratio molaire ACG/amine

Pour cette étude impliquant la variation du ratio molaire entre l'acrylate de carbonate de glycérol et l'amine, nous avons mené la réaction de polymérisation en présence ou en absence de



solvant de la réaction. La variation implique, de par la fonctionnalité de l'amine, des quantités molaires de sites azotés variables. Nous remarquons, en absence de solvant (Tableau IV- 11), que l'augmentation de la quantité d'amine ajoutée (Essai Pol2 et Pol11) induit une faible évolution du poids moléculaire en nombre et une légère élévation du taux de conversion. Ceci est probablement dû à la miscibilité limitée de la diamine dans le milieu en fin de réaction. Rappelons que le milieu devenant de plus en plus visqueux, l'agitation du mélange devient de plus en plus difficile.

Dans le cas d'un défaut de fonctions amines (Pol12), i.e. d'un ratio molaire ACG / amine : 2 / 1, une polymérisation se produit et forme des aminoesterpolyhydroxyuréthane glycérolique ayant un faible poids moléculaire en nombre et cela avec un faible taux de conversion. Les caractérisations montrent une conversion de 80% de la double liaison acrylate lors de l'addition d'Aza-Michaël de la diamine sur les sites oléfiniques générant les bicyclocarbonates dans le milieu. Ces derniers réagissent ensuite sur la diamine avec une conversion de 20%. La quantité de diamine, en défaut dans le milieu, et les réactivités très différentes des 2 fonctions de l'ACG impactent donc les caractéristiques du polymère et le taux de conversion. Dans ces conditions, à chaud, le milieu réactionnel correspond à un liquide visqueux. Cependant, après refroidissement un gel transparent rigide se forme.

Cet oligomère d'environ 6 kDa présente un intérêt, en tant que synthon polymérique, pour des voies de polymérisation à façon, à développer en fonction des futures applications recherchées. En effet, cet oligomère à base de polyhydroxyuréthane, possède de nombreux sites réactifs (alcène, cyclocarbonate, carbonyle, hydroxyles ou amines primaire et secondaire) exploitables par polymérisation chimique, photochimique, en masse, en solution ou en émulsion.

L'Essai Pol13, du Tableau IV- 11, montre qu'une évolution de ce défaut d'amine vers l'équilibre, permet l'accès à de meilleurs taux de conversion. À l'identique des molécules modèles, la réaction est totale vis-à-vis de la consommation des alcènes de l'ACG. Une conversion supérieure à 90% des bicyclocarbonates est également obtenue.

Le nombre important de travaux portant sur les polymères hyperbranchés atteste de l'intérêt de ces produits pour les scientifiques et les industriels [60-63]. L'accès à d'importantes propriétés, par rapport à leurs analogues linéaires, et donc à de nouveaux champs d'applications en est la raison principale.

L'hexaméthylène diamine contient deux fonctions amines linéaires primaires et la tris (2-aminoéthyl) amine contient trois fonctions amines linéaires primaires. Chacune de ces amines aliphatiques contient un site d'amine primaire et un autre site d'amine secondaire prêts à réagir lors d'une double réaction d'Aza-Michaël (cf § IV.2.2.4.3).

Nous avons essayé de faire réagir chacun de ces sites avec l'ACG pour former plus de motifs cycliques et donc une augmentation du poids moléculaire du polymère. Comme pour les molécules modèles, un ajout de 4 moles d'acrylate pour une mole d'amine permettrait vraisemblablement une formation de 4 motifs cyclocarbonates. Nous obtenons une conversion de 90% de cycles correspondant à une ouverture des 4 motifs cyclocarbonates. Les photos de quelques polymères obtenus sont exposées en ANNEXE III.

**Tableau IV- 11: Variation des caractéristiques moléculaires, de l'aspect, du taux de conversion en fonction du ratio molaire ACG : amine.**

Essai	Ratio ACG/ Amine <sup>a</sup>	Amine <sup>b</sup>	Solvant <sup>c</sup>	M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> <sup>e</sup>	I <sub>p</sub> <sup>f</sup>	Aspect <sup>g</sup>	T <sub>ACG</sub> (%) <sup>h</sup>
Pol2	1 : 2	Am2	Non	23300	28700	1,23	résine rigide	75
Pol11	1 : 3	Am2	Non	25200	29000	1,15	résine rigide	79
Pol12	2 : 1	Am2	DMC	5600	7000	1,23	Gel transparent rigide	80% alcène 20% cycles
Pol13	4 : 1+2	Am2	DMC	N.D. <sup>i</sup>	N.D. <sup>i</sup>	N.D. <sup>i</sup>	résine jaune élastique	100% alcène 90% cycles
Pol14	6 : 1+2	Am5	DMC	N.D. <sup>i</sup>	N.D. <sup>i</sup>	N.D. <sup>i</sup>	résine orange non compact	100% alcène 92% cycles

<sup>a</sup>Ratio ACG / amine des réactifs

<sup>b</sup>Amine durcisseur utilisé lors de la synthèse d'amoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques

<sup>c</sup>Solvant utilisé lors de la réaction de polymérisation

<sup>d</sup>Poids moléculaire en nombre (M<sub>n</sub>) déterminés par GPC

<sup>e</sup>Poids moléculaire en masse (M<sub>w</sub>) déterminés par GPC

<sup>f</sup>Indice de polymolécularité (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)

<sup>g</sup>Aspect visuel des polymères obtenus

<sup>h</sup>Taux de conversion (%) des carbonates cycliques déterminés par <sup>1</sup>H RMN

#### IV.4. Caractérisation d'amoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques

Pour la caractérisation des amoesterpolyhydroxyuréthane glycérlque, nous avons procédé selon une démarche identique à celle utilisée pour les molécules modèles, c'est-à-dire qu'avant de déterminer de manière quantitative la composition des mélanges obtenus, les

produits sont analysés par spectrométrie infrarouge afin de mettre en évidence la présence des fonctions esters (bande d'élongations à  $1737\text{cm}^{-1}$ ) et de fonctions uréthanes (bande d'élongation à  $1705\text{cm}^{-1}$ ).

La Figure IV- 33 correspond à un aminoester polyhydroxyuréthane glycérolique à très bas poids moléculaire dont les carbonates bicycliques ne sont pas totalement consommés (polymère en forme de gel, Essai Pol12). Nous notons la disparition de la bande alcène située à  $1640\text{cm}^{-1}$  après addition de Michaël de la diamine sur l'acrylate de carbonate de glycérol et celle de la bande cyclocarbonate située à  $1795\text{cm}^{-1}$  après ouverture totale de ce dernier par polyaddition par étape de type AB d'une diamine ou triamine pour former un aminoester polyhydroxyuréthane glycérolique (Figure IV- 34).

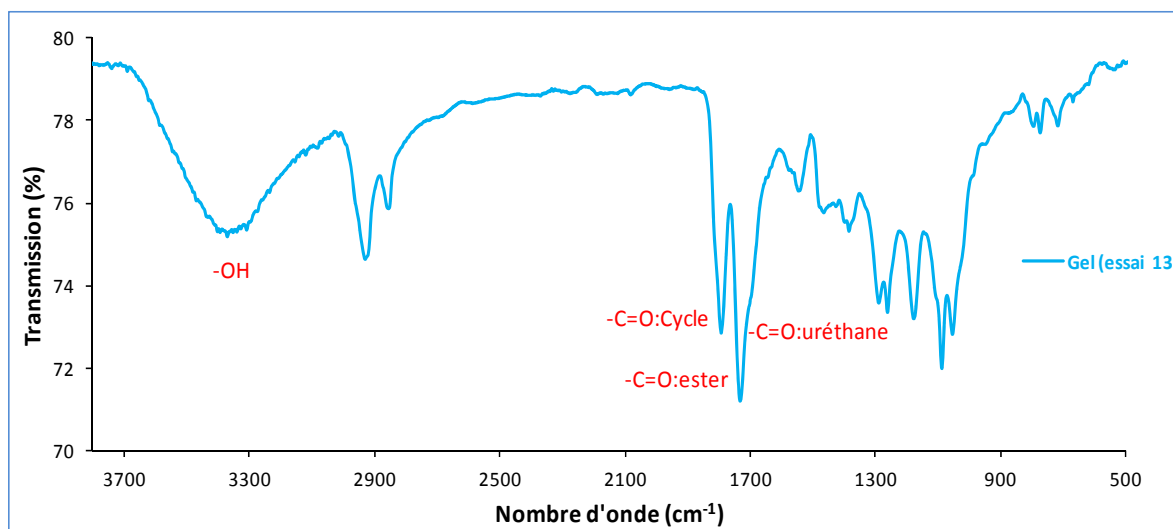


Figure IV- 33: Spectre infrarouge d'un aminoester polyhydroxyuréthane glycérolique en forme de gel (essai Pol12)

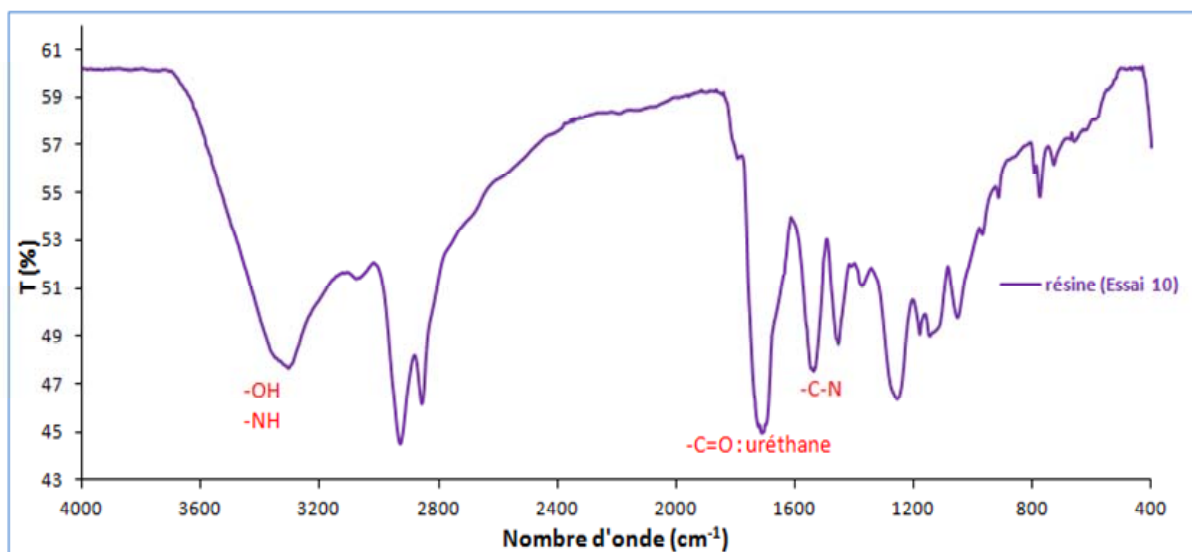


Figure IV- 34: Spectre infrarouge d'un aminoester polyhydroxyuréthane glycérolique en forme de résine (essai Pol9)

La caractérisation par RMN  $^1\text{H}$  (zgpr) et par RMN  $^{13}\text{C}$  a conduit à l'attribution des signaux exposés sur la Figure IV- 35. L'assignation des protons et carbones a été basée sur les résultats obtenus pour les molécules modèles N°11 et N°12. Les spectres RMN des PHU glycéroliques sont discutés sur des PHU glycéroliques présentant des taux de conversion de cyclocarbonates proches de 100%. En RMN  $^{13}\text{C}$ , les bandes caractéristiques sont attribuables aux carbones de l'ester à 173 ppm et à ceux de l'uréthane à 158,94 et 158,57 ppm. La non-présence des résonances à 156-157 ppm confirme l'ouverture totale des fonctions cyclocarbonates pour former des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques. Nous remarquons de même que les carbones de la chaîne alkyle situés aux centres de la chaîne polymère (obtenus par addition d'une diamine à l'acrylate de carbonate de glycérol) ne sont pas identiques à ceux situés aux extrémités de la chaîne alkyle (après ouverture des carbonates cycliques par une diamine ou triamine). Le carbone  $a'$  est plus déblindé que le carbone  $a$ .

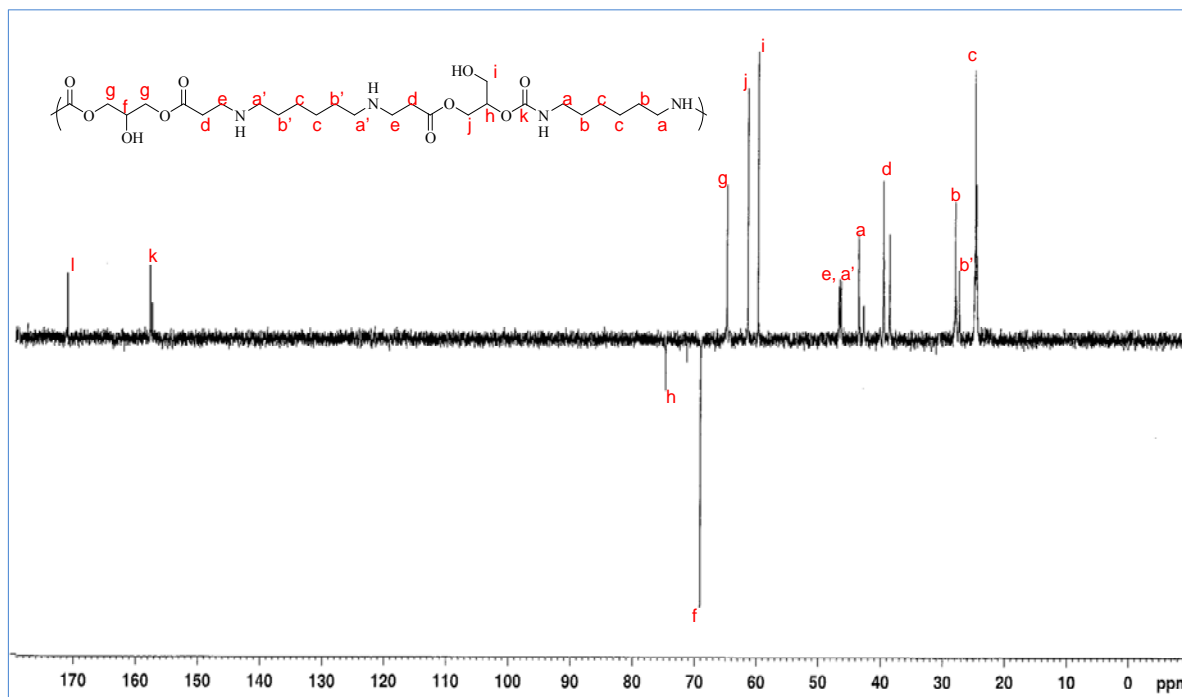


Figure IV- 35: Représentation et nomenclature d'un aminoesterpolyhydroxyuréthane glycérolique pour la RMN  $^{13}\text{C}$  et la RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

De plus, à partir de l'intégrale des signaux de carbone en zsig  $^{13}\text{C}$  RMN, il est possible de calculer le ratio OH Iaire/ OH II aire des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques formés. Nous avons calculé ce ratio en comparant les intégrales des groupements caractéristiques (cf. § II.3.2.3.). L'intégration des signaux RMN du carbone lors de l'acquisition en zsig, permet de générer ce jeu de données. Nous trouvons un ratio de 25/75 en parfait accord avec le ratio obtenu avec les molécules modèles et avec ceux obtenus dans la littérature [52]. La Figure IV- 36 expose le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  zsig de dosage des OH primaires versus les OH secondaires.

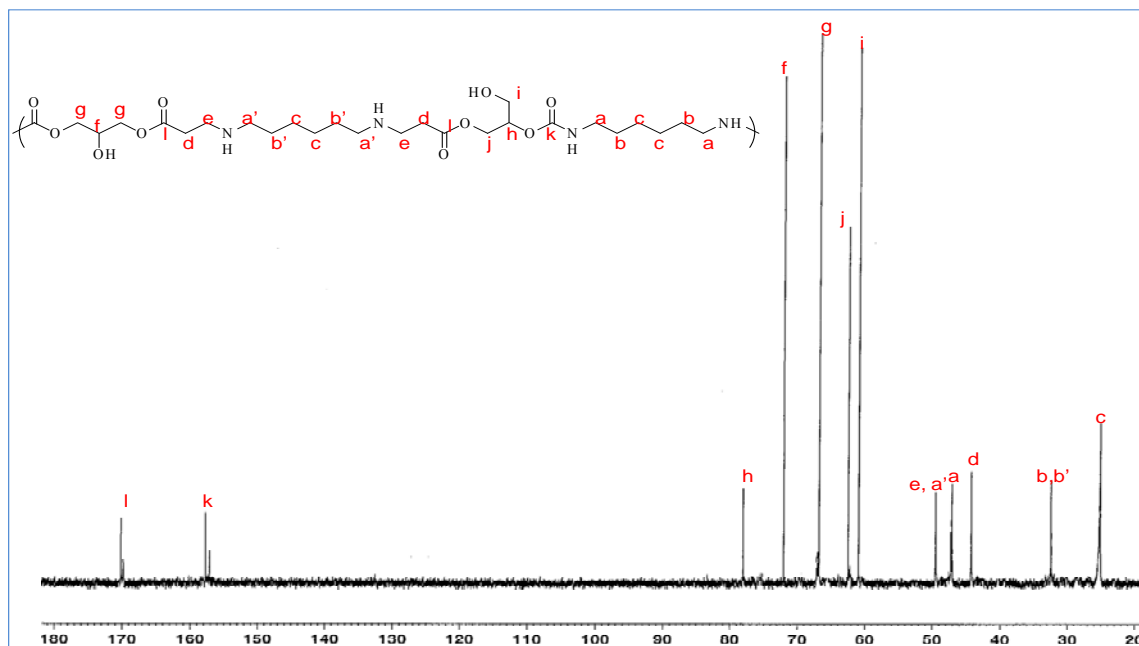


Figure IV- 36: Spectre zgig  $^{13}\text{C}$  RMN d'un aminoesterpolyhydroxyuréthane dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

#### IV.5. Compatibilité d'amoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques dans quelques solvants

A titre de comparaison, les molécules modèles **11** et **12** présentent des températures de fusion d'environ  $70^\circ\text{C}$ . La température de fusion des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques formés est supérieure à  $260^\circ\text{C}$  dans tous les cas.

Les premières études de solubilité de nos polyhydroxyuréthanes glycérlques ont conduit aux résultats suivants :

Tableau IV- 12: Les solvants et les non-solvants de solubilité d'amoesterpolyhydroxyuréthanes glycérlques N°11 et N°12

Solvant	Non-Solvant
	THF
	DMSO
Méthanol	Chloroforme
Ethanol	Acétone
Eau	Huiles minérales
	DMC

## IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé deux approches différentes d'accès au PHU glycériliques à haut poids moléculaires à partir du synthon acrylate de carbonate de glycérol.

La première voie, impliquant la réaction de Michaël, a pour objectif de fonctionnaliser les groupements OH Iaire et OH II aire d'oligomères ou de PHU à faible poids moléculaire.

Une étude préliminaire portant sur des alcools aliphatiques a permis d'étudier la réactivité des fonctions engagées. Une caractérisation des molécules modèles synthétisées et du milieu réactionnel dans sa globalité a été réalisée par IRTF, RMN et chromatographie gazeuse.

La réactivité de l'acrylate de carbonate de glycérol avec les alcools primaires est limitée et ne conduit qu'à 2% de rendement en présence de méthanol et à 20% en présence de butanol. Cette chimie ne nous a pas permis d'améliorer les propriétés et d'augmenter le poids moléculaire des PHU à faibles poids moléculaire.

Alternativement, la réaction d'addition d'Aza-Michaël de l'amine sur l'acrylate de carbonate de glycérol ouvre une porte importante dans le domaine des polyhydroxyuréthanes grâce à la réactivité élevée et modulaire des amines vis-à-vis des sites oléfiniques de l'acrylate. Des suivis cinétiques de la réaction d'addition d'Aza-Michaël de l'amine sur l'acrylate de carbonate de glycérol ont été réalisés par infrarouge et par RMN  $^{13}\text{C}$  zgg. La réaction d'addition d'Aza-Michaël sur la double liaison est très rapide. En 40 minutes, tout l'acrylate de carbonate de glycérol est consommé. La constante de vitesse de la réaction d'addition de Michaël est largement supérieure à celle de l'ouverture du cyclocarbonate. Nous avons montré que la réaction de l'amine commence d'abord par une addition sur la double liaison et ensuite par une ouverture du carbonate cyclique. De plus, il est apparent que la chaîne alkyle pourrait affecter la constante de vitesse de la réaction. L'effet de la chaîne alkyle de l'amine est l'un des facteurs les plus importants affectant l'avancement de la réaction.

Nous avons de même démontré la possibilité d'addition d'Aza-Michaël de l'amine secondaire sur l'acrylate de carbonate de glycérol. Celle-ci est d'ailleurs favorisée par l'ajout d'un solvant (DMC). Les molécules modèles ainsi synthétisées ont servi à la compréhension et la hiérarchisation des méthodes de synthèses des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycériliques. Nous avons étudié cette réaction de polymérisation tout d'abord en masse en variant la nature de l'amine. Nous trouvons une influence sur la morphologie du polymère et le poids moléculaire en masse. Un changement dans le ratio ACG/amine augmenterait de même le poids moléculaire en masse du polymère. La température serait également un des facteurs affectant la réaction de polymérisation et le taux de conversion des carbonates cycliques. Ce taux de conversion

augmente notablement entre 60 et 90°C. Il reste inchangé pour une température de 120°C. Les problèmes d'élévation de la viscosité du milieu semblent prendre le pas sur la réactivité.

La réactivité en solution a été de même abordée en utilisant le DMC comme solvant qui présente une influence majeure sur l'avancement de la réaction et le taux de conversion. Le poids moléculaire en masse augmente avec un bon indice de polymolécularité. Nous tenons à souligner une synergie d'effet chimique d'activation des espèces réactionnelles par la présence du DMC et des composés cyclocarbonates générés in situ. Leur intérêt réside dans leurs propriétés polaires, conductrices et activantes. Ils permettent les réactions auto-catalytiques par activation in situ des sites amines. C'est la force motrice de cette nouvelle voie de polymérisation de type AB pour obtenir des aminoesterpolyhydroxyuréthanes glycéroliques.

Nous avons montré que le contrôle de la réaction peut être réalisé par IRTF pour suivre la disparition des bandes alcènes et cyclocarbonates. Le suivi par RMN <sup>13</sup>C permet de calculer le ratio des hydroxyles primaires et secondaires pendants dans le polymère.

Les suivis des milieux réactionnels développés dans ce travail, qui déterminent la réactivité des amines dans les réactions étudiées, sont valorisables non seulement pour la théorie en chimie organique mais également peuvent trouver des applications dans la pratique technologique ou les transferts méthodologiques.

Nos voies de synthèse ont permis d'accéder à des semi-produits finis polymériques offrant des aspects gel, mousse ou résine. Les masses moléculaires moyennes observées vont de quelques milliers à plusieurs dizaines de milliers de g.mol<sup>-1</sup>. L'indice de polymolécularité mesuré est inférieur à 1,5 ce qui atteste d'une bonne régularité des chaînes d'aminopolyhydroxyuréthanes glycéroliques. D'aspect rigide, souple ou élastique ces semi-produits offrent de nombreuses possibilités d'application. Il existe par cette chimie de polymérisation une nouvelle voie d'accès à des PHU glycéroliques possédant des caractéristiques et des aspects à forts potentiels.

Cette polymérisation de type AB permet, en variant les paramètres expérimentaux, d'accéder à des oligo-précurseurs utilisables en polymérisation en masse, en solution et/ou photochimique. Une diversité de fonctions réactives (non-toxique) est disponible pour accéder à des copolymères « à façon » possédant des propriétés spécifiques pour des applications recherchées. Par cela, nous mettons en avant l'existence de nouveaux synthons glycéroliques, à forte densité fonctionnelle, permettant le développement de nouvelles chimies.



Le procédé de synthèse ne présente pas de difficulté majeure avec un enchaînement aisé des opérations unitaires de synthèse et de séparation. Ce type de réaction est exothermique sans dégagement de gaz toxiques et ne nécessitant pas de catalyseurs. De plus, l'utilisation du DMC comme solvant liquide, laissant l'aminoesterpolyhydroxyuréthane glycérique insoluble, peut être recyclé et permet une récupération de l'amine en excès dans le milieu. Cette synthèse possède des caractéristiques facilitant un « scale-up » en batch ou un transfert de batch à continue aisée.

## IV.7. Références

1. Couvret, D., J.C. Brosse, S. Chevalier, and J.P. Senet, *Acrylic monomers containing a cyclic carbonate function. 2. Chemical modification of copolymers with pendant cyclic carbonate groups*, Makromolekulare Chemie **1990**, 191(6): 1311-19.
2. Kihara, N. and T. Endo, *Synthesis and reaction of polymethacrylate bearing cyclic carbonate moieties in the side chain*, Die Makromolekulare Chemie **1992**, 193(6): 1481-1492.
3. Webster, D.C. and A.L. Crain, *Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings*, Progress in Organic Coatings **2000**, 40(1-4): 275-282.
4. Benyahya, S., M. Desroches, R. Auvergne, S. Carlotti, S. Caillol, and B. Boutevin, *Synthesis of glycerin carbonate-based intermediates using thiol-ene chemistry and isocyanate free polyhydroxyurethanes therefrom*, Polymer Chemistry **2011**, 2(11): 2661-2667.
5. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Polyaddition behavior of bis(five- and six-membered cyclic carbonate)s with diamine*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39(6): 860-867.
6. Benyahya, S., B. Boutevin, S. Caillol, V. Lapinte, and J.-P. Habas, *Optimization of the synthesis of polyhydroxyuréthanes using dynamic rheometry*, Society of Chemical industry **2012**, DOI:10.1002/pi.4159.
7. Bernard, J.M., *Procédé de préparation de polyhydroxyuréthanes*, Rhodia recherche et technologies, EU 2911878, **2009**.
8. Candy, L., *Elaboration et caractérisation des uréthanes et polyuréthanes glycéryliques, sans isocyanate, pour les graisses lubrifiantes à forte contraintes, convention ADEME n° 0401 C 0044* Décembre 2007.
9. Kim, M.-R., H.-S. Kim, C.-S. Ha, D.-W. Park, and J.-K. Lee, *Syntheses and thermal properties of poly(hydroxy)urethanes by polyaddition reaction of bis(cyclic carbonate) and diamines*, Journal of Applied Polymer Science **2001**, 81(11): 2735-2743.
10. Ochiai, B., S. Inoue, and T. Endo, *One-pot non-isocyanate synthesis of polyurethanes from bisepoxide, carbon dioxide, and diamine*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2005**, 43(24): 6613-6618.
11. He, Y., H. Keul, and M. Moller, *Amphiphilic building blocks as head groups in linear polymers*, European Polymer Journal, 47(8): 1607-1620.
12. N. Kihara and T. Endo, *Synthesis and reaction of polymethacrylate bearing cyclic carbonate moieties in the side chain*, Die Makromolekulare Chemie **2003**, 193(6): 1481-1492.

13. Katz, H.E., *Preparation of soluble poly(carbonylidioxyceryl methacrylate)*, *Macromolecules* **1987**, 20(8): 2026-2027.
14. Fang, J.C. and S. Hill, *Polymerisable esters of acrylic and methacrylic acids and polymer thereof*, Dupont de Nemours and Company, US2967173, **1961**.
15. Decker, C. and K. Moussa, *A new class of highly reactive acrylic monomers, 1. Light-induced polymerization*, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1990**, 11(4): 159-167.
16. Golden, J.H., B.G. Chew, D.B. Zax, F.J. DiSalvo, J.M. Frechet, and J.-M. Tarascon, *Preparation of Propylene Carbonate Acrylate and Poly(propylene carbonate acrylate), electrolyte elastomer gels, <sup>13</sup>C NMR evidence for Li<sup>+</sup> Cyclic Carbonate Interaction*, *Macromolecules* **1995**, 28(9): 3468-3470.
17. Kihara, N. and T. Endo, *Synthesis and reaction of polymethacrylate bearing cyclic carbonate moieties in the side chain*, *Die Makromolekulare Chemie* **2003**, 193(6): 1481-1492.
18. Brosse, J.C., D. Couvret, S. Chevalier, and J.P. Senet, *Monomères acryliques à fonction carbonate cyclique, 1. Synthèse et polymérisation*, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1990**, 11(3): 123-128.
19. O'Brien, J.L. and E.M. Beavers, *Process for preparing carbonatoalkyl acrylates and methacrylates*, Rhom and HAAS Company, US2979514, **1961**.
20. Wendler, K., M. Fedtke, and S. Pabst, *The copolymerization of styrene with the cyclic carbonate of glycidyl methacrylate*, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1993**, 213(1): 65-72.
21. Moussa, K. and C. Decker, *Light-induced polymerization of new highly reactive acrylic monomers*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, 31(9): 2197-2203.
22. Decker, C. and K. Moussa, *A new class of highly reactive acrylic monomers, 2. Light-induced copolymerization with difunctional oligomers*, *Die Makromolekulare Chemie* **1991**, 192(3): 507-522.
23. Lovell, L.G., J.W. Stansbury, D.C. Syrpes, and C.N. Bowman, *Effects of Composition and Reactivity on the Reaction Kinetics of Dimethacrylate/Dimethacrylate Copolymerizations*, *Macromolecules* **1999**, 32(12): 3913-3921.
24. Kilambi, H., S.K. Reddy, E.R. Beckel, J.W. Stansbury, and C.N. Bowman, *Influence of Secondary Functionalities on the Reaction Behavior of Monovinyl (Meth)Acrylates*, *Chemistry of Materials* **2007**, 19(4): 641-643.
25. Berchtold, K.A., J. Nie, J.W. Stansbury, and C.N. Bowman, *Reactivity of Monovinyl (Meth)acrylates Containing Cyclic Carbonates*, *Macromolecules* **2008**, 41(23): 9035-9043.

26. Kilambi, H., S.K. Reddy, L. Schneidewind, J.W. Stansbury, and C.N. Bowman, *Copolymerization and dark polymerization studies for photopolymerization of novel acrylic monomers*, *Polymer* **2007**, 48(7): 2014-2021.
27. Decker, C., B. Elzaouk, and D. Decker, *Kinetic Study of Ultrafast Photopolymerization Reactions*, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1996**, 33(2): 173-190.
28. Kilambi, H., J.W. Stansbury, and C.N. Bowman, *Enhanced reactivity of monovinyl acrylates characterized by secondary functionalities toward photopolymerization and Michael addition: Contribution of intramolecular effects*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46(10): 3452-3458.
29. Tanaka, M., A. Sudo, and T. Endo, *Samarium enolate on crosslinked polystyrene beads. III. Anionic initiator for well-defined synthesis of poly(hydroxyethyl methacrylate) on solid support*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42(17): 4417-4423.
30. Chatfield, David C., A. Augsten, C. D'Cunha, E. Lewandowska, and Stanislaw F. Wnuk, *Theoretical and Experimental Study of the Regioselectivity of Michael Additions*, *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, 2004(2): 313-322.
31. Jenner, G., *Synthesis of hindered functionalized ethers via high-pressure addition of alcohols to acrylic compounds*, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42(29): 4807-4810.
32. Azizi, N. and M.R. Saidi, *LiClO<sub>4</sub> Accelerated Michael addition of amines to [alpha],[beta]-unsaturated olefins under solvent-free conditions*, *Tetrahedron* **2004**, 60(2): 383-387.
33. Trost, B.M. and C.-J. Li, *Phosphine-Catalyzed Isomerization-Addition of Oxygen Nucleophiles to 2-Alkynoates*, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116(23): 10819-10820.
34. Inanaga, J., Y. Baba, and T. Hanamoto, *Organic Synthesis with Trialkylphosphine Catalysts. Conjugate Addition of Alcohols to  $\alpha$  and  $\beta$ -Unsaturated Alkynic Acid Esters*, *Chemistry Letters* **1993**, 22(2): 241-244.
35. Stewart, I.C., R.G. Bergman, and F.D. Toste, *Phosphine-Catalyzed Hydration and Hydroalkoxylation of Activated Olefins: Use of a Strong Nucleophile to Generate a Strong Base*, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125(29): 8696-8697.
36. Diakoumakos, C.D. and D.L. Kotzev, *Non-Isocyanate-Based Polyurethanes Derived upon the Reaction of Amines with Cyclocarbonate Resins*, *Macromolecular Symposia* **2004**, 216(1): 37-46.
37. Otera, J., *Transesterification*, *Chemical Reviews* **1993**, 93(4): 1449-1470.
38. Carey, F.A. and R.J. Sundberg, *Les réactions des composés carbonyles. In Chimie Organique Avancée : Troisième édition; Press P.Ed.*, **1990**, Volume 1: 439-538.
39. Mather, B.D., K. Viswanathan, K.M. Miller, and T.E. Long, *Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies*, *Progress in Polymer Science* **2006**, 31(5): 487-531.

40. Wu, Y. Liu, He, Chung, and Goh, *Effects of Chemistries of Trifunctional Amines on Mechanisms of Michael Addition Polymerizations with Diacrylates*, *Macromolecules* **2004**, 37(18): 6763-6770.
41. Wabnitz, T.C. and J.B. Spencer, *A General, Bronsted Acid-Catalyzed Hetero-Michael Addition of Nitrogen, Oxygen, and Sulfur Nucleophiles*, *Organic Letters* **2003**, 5(12): 2141-2144.
42. P. Sibi, M. and S. Manyem, *Enantioselective Conjugate Additions*, *Tetrahedron* **2000**, 56(41): 8033-8061.
43. Ferruti, P., E. Ranucci, F. Trotta, E. Gianasi, E.G. Evagorou, M. Wasil, G. Wilson, and R. Duncan, *Synthesis, characterisation and antitumour activity of platinum(II) complexes of novel functionalised poly(amido amine)s*, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200(7): 1644-1654.
44. Lynn, D.M. and R. Langer, *Degradable Poly(amino esters): Synthesis, Characterization, and Self-Assembly with Plasmid DNA*, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122(44): 10761-10768.
45. Dix, L.R., J.R. Ebdon, and P. Hodge, *Chain extension and crosslinking of telechelic oligomers. Michael additions of bithiols to bismaleimides, bismaleates and bis(acetylene ketone)s to give linear and crosslinked polymers*, *European Polymer Journal* **1995**, 31(7): 653-658.
46. Tomasi, S., R. Bizzarri, R. Solaro, and E. Chiellini, *Poly(Ester-Sulfide)s from Oligo(Oxyethylene)Dithiols and Bis(Acrylates)*, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* **2002**, 17(1): 3-21.
47. Hulubei, C. and E. Rusu, *New functional poly(bismaleimides-ether)s: Synthesis and Characterization*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2001**, 40(2): 117-131.
48. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction*, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39(6): 851-859.
49. He, Y., H. Keul, and M. Moller, *Amphiphilic building blocks as head groups in linear polymers*, *European Polymer Journal* **2011**, 47(8): 1607-1620.
50. He, Y., V. Goel, H. Keul, and M. Möller, *Synthesis, Characterization, and Selectivity of Bifunctional Couplers*, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, 211(22): 2366-2381.
51. Ubaghs, L., N. Fricke, H. Keul, and H. Höcker, *Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization*, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25 (3): 517 - 521.
52. Steblyanko, A., W. Choi, F. Sanda, and T. Endo, *Addition of five-membered cyclic carbonate with amine and its application to polymer synthesis*, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38(13): 2375-2380.

53. Clements, J.H., *Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates*, Industrial & Engineering Chemistry Research **2003**, 42(4): 663-674.
54. Boutevin, B., J.J. Robin, and C. Roume, *Synthèse de résines époxydes tétrafonctionnelles par l'intermédiaire de diamines et de l'épichlorhydrine*, European Polymer Journal **1995**, 31(4): 313-320.
55. Lahlali, D., *Élaboration et caractérisation de morphologies poreuses dans des polymères thermodurcissables époxy*, INSA Lyon, , **1992**.
56. Champetier, G., et L. Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson, Paris, **1969**, p.570.
57. Ochiai, B., M. Matsuki, T. Miyagawa, D. Nagai, and T. Endo, *Kinetic and computational studies on aminolysis of bicyclic carbonates bearing alicyclic structure giving alicyclic hydroxyurethanes*, Tetrahedron **2005**, 61(7): 1835-1838.
58. Tomita, H., F. Sanda, and T. Endo, *Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amines: basic evaluation for synthesis of poly(hydroxyurethane)*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry **2001**, 39: 162-168.
59. Ochoa-Gomez, J., O. Gomez-Jimnez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodriguez, C. RamÁrez-Lopez, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, and M. Villarin-Velasco, *Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization*, Applied Catalysis A: General **2009**, 366(2): 315-324.
60. O. L. Figovski, Producing Hybrid Nonisocyanate Polyurethane, U.S. Patent US6120905-A, **1999**.
61. Pasquier, N., H. Keul, E. Heine, M. Moeller, B. Angelov, S. Linser, and R. Willumeit, *Amphiphilic Branched Polymers as Antimicrobial Agents*, Macromolecular Bioscience **2008**, 8(10): 903-915.
62. Figovski, O.L., L. Shapovalov, N. Blank, and F. Buslov, *Method of Synthesis of Polyaminofunctional Hydroxyurethane Oligomers and Hybrid Polymers Formed Therefrom.*, EP 1070733-A1, **2001**.
63. Engel, D., C. Just, G. Brindopke, and G. Walz, *Polymer Containing Urethane Groups Prepared by Polyamino Compounds and Cyclic Carbonates.*, US 4758615, **1988**.

# **Conclusion**

## **Générale**



L'objectif général de cette étude a été de valoriser chimiquement le glycérol via l'étude de la réactivité du carbonate de glycérol. La valorisation des substrats de la biomasse pour la production d'intermédiaires chimiques bien définis reste un véritable défi scientifique, technologique et environnemental. Les recherches menées s'inscrivent dans cette démarche et visent la mise au point de nouveaux synthons lipidiques pour la production de polymères bio-sourcés de spécialité.

➤ La synthèse des *N*-alkylhydroxyuréthanes glycéroliques a été réalisée par réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol avec une amine primaire à des longueurs de chaînes alkyles variées. La réaction a été menée à 50°C en 2 heures, en l'absence de tiers solvant et sans la nécessité d'utilisation de catalyseur. Plus la longueur de la chaîne alkyle de l'amine augmente, plus le taux de conversion du carbonate de glycérol diminue. Pour de longues chaînes alkyles saturées (C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>), à 50°C, le taux de conversion est compris entre 70 et 80%. Cette réaction stœchiométrique mène à un mélange d'isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxyuréthanes. L'isomère  $\alpha$ -alkylhydroxyuréthane est le produit majoritaire de la réaction. Néanmoins, la sélectivité  $\alpha/\beta$  est affectée par la longueur de la chaîne alkyle de l'hydroxyuréthane. Plus on augmente le nombre de carbone de la chaîne alkyle, plus la régiosélectivité d'ouverture du cyclocarbonate favorise la formation du  $\beta$ -alkylhydroxyuréthane. Le ratio  $\alpha/\beta$  a été déterminé avec précision par l'intermédiaire d'une nouvelle technique qui n'avait jamais été utilisée à cette fin : la RMN zgg <sup>13</sup>C. Ces résultats sont corroborés par HPLC.

D'autre part, l'aminolyse entraîne la formation d'un sous-produit, le glycérol, issu de la décomposition du carbonate de glycérol en milieu basique. Cette réaction a été étudiée en milieu organique et hydroorganique. La formation de glycérol dans le milieu dépend de la réactivité de l'amine et du solvant utilisé. En présence d'eau, la formation du glycérol est significativement accrue et la formation de l'isomère  $\beta$ -alkylhydroxyuréthane est affectée. Cet effet est minimisé en présence d'une longue chaîne alkyle. La quantité de glycérol présente dans le milieu a été dosée par des techniques analytiques telles que la chromatographie en phase gazeuse et par RMN zgg <sup>13</sup>C.

Cette même réaction a été réalisée en présence d'une amine secondaire. Le cycle 1,3-dioxolan-2-one du carbonate de glycérol est moins réactif vis-à-vis des amines secondaires. La réaction mène à un faible taux de conversion de 50% qui peut être amélioré par l'augmentation de la température et l'utilisation d'un excès d'amine. De plus, l'utilisation d'une amine secondaire à la place d'une amine primaire améliore la sélectivité vers l'isomère  $\beta$ . Un ratio  $\alpha/\beta$



de 58/42 pour le N-méthylbutylhydroxyuréthane et de 52/46 pour le N-éthylbutylhydroxyuréthane est obtenu. Finalement, la réaction d'aminolyse du carbonate de glycérol en présence d'amine secondaire est majoritaire et la formation du produit d'hydrolyse est limitée. Cette étude a permis la compréhension de la réactivité des amines primaires et secondaires envers les carbonates cycliques à 5-chaîtons.

La réactivité des diamines et des triamines envers le carbonate de glycérol a été de même étudiée dans le but de la formation de N-alkylhydroxyuréthanes bi- ou tri-fonctionnels. La quantité de glycérol est plus grande à cause de la plus grande réactivité de ces amines.

En vue de comparaison de comportement applicatif des N-alkylhydroxyuréthanes glycéroliques, les propriétés physico-chimiques des N-alkylhydroxyuréthanes sont très proches (température de fusion et propriétés tensioactives) de ceux des monoglycérides.

➤ La synthèse de carbonates cycliques glycéroliques à 5- et 6- chaîtons (5CGC et 6CGC) a été réalisée par deux voies de synthèse. La première voie est constituée de deux étapes consécutives qui comprennent : L'aminolyse du carbonate de glycérol à 50°C pour former les isomères N-alkylhydroxyuréthanes glycéroliques et la transestérification des isomères N-alkylhydroxyuréthanes glycéroliques, menée à 80°C pendant 7 heures en présence d'un catalyseur et sans la nécessité d'addition d'un tiers solvant pour l'obtention de carbonates cycliques glycéroliques 5CGC et 6CGC.

La réaction de transestérification a été réalisée en présence de 4 différents catalyseurs : le carbonate de sodium, le 2,4-pentanedionate de zinc, le phosphazène et le tert-butoxide de potassium. La formation de cycles 5CGC et 6CGC à partir des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxyuréthanes sans l'utilisation de catalyseur est négligeable. Nous obtenons une conversion de l'isomère  $\alpha$ -hydroxyuréthane très faible de valeur de 10% tandis que la conversion de l'isomère  $\beta$ -hydroxyuréthane n'est pas observée. En présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , le taux de conversion de l'isomère  $\alpha$ -hydroxyuréthane atteint 35% tandis que la conversion de l'isomère  $\beta$ -hydroxyuréthane reste négligeable. Les trois autres catalyseurs ont démontré une bonne activité catalytique à travers la réaction de transestérification testée. Cette conversion atteint 86% pour l'isomère  $\alpha$ -hydroxyuréthane et 75% pour l'isomère  $\beta$ -hydroxyuréthane. L'activité d'un catalyseur est affectée par sa solubilité et sa basicité. Le phosphazène, liquide homogène soluble dans nos milieux réactionnels mais aussi de très forte basicité, présente ainsi la plus grande activité catalytique et soutient le processus de transestérification homogène.

La transestérification a été réalisée avec un excès de DMC pour déplacer l'équilibre. Des ratios de 2 ou 3 moles de DMC par mole d'hydroxyuréthane ( $\text{DMC}/\text{HU} = 2$  ou 3) ont été testés

avec les 4 catalyseurs différents. Le ratio molaire DMC/HU affecte la conversion des isomères HU en carbonates cycliques et la sélectivité C5/C6. Une meilleure conversion de 78% de l'isomère  $\alpha$ -HU et de 92% de l'isomère  $\beta$ -HU a été obtenue en présence de phosphazène et pour un ratio molaire DMC/HU de 3. Avec un triple excès de DMC, la conversion de l'isomère  $\beta$ -HU augmente significativement tandis que la conversion de l'isomère  $\alpha$ -HU est moins affectée. Les conditions opératoires optimisées sont un rapport molaire HU/DMC de 3, une température de 80°C et l'utilisation du phosphazène à hauteur de 5% en masse. En tant que réactif, le DMC en excès déplace l'équilibre de la réaction de transestérification vers les produits de formation. En tant que solvant, le DMC est un produit chimique ayant des propriétés de solvatation intéressantes. Il peut être aussi facilement éliminé sous forme de mélange binaire DMC - méthanol.

La réaction a été de même affectée par la longueur de la chaîne alkyle. La meilleure conversion de l'isomère HU est donnée par la chaîne alkyle la plus courte de l'hydroxyuréthane qui est la N-butylhydroxyuréthane.

La deuxième voie de synthèse des carbonates cycliques est une voie en une seule étape. Cette voie consiste en un couplage de la réaction d'aminolyse et de la transestérification à 80°C pendant 7 heures de réaction et en présence du phosphazène comme catalyseur. Une compétition des produits de la réaction a été démontrée au cours de l'avancement de la réaction en présence de phosphazène et dans un ratio molaire HU/DMC de 3. De plus, cette voie favorise la formation de produits secondaires tels que l'aminolyse du carbonate cyclique 6CGC et la formation de dialkylurée. L'étude de la réaction en une seule étape à une température de 100°C conduit à la consommation rapide du CG au bout de 4 heures de réaction qui permet la formation de 5CGC et 6CGC. Après 4 heures, ces molécules cycliques se dégradent assurant la formation d'autres molécules. La transestérification du glycérol en carbonate de glycérol a été de même possible utilisant une base phosphazène. Une telle ingénierie du milieu a permis de sélectionner les conditions expérimentales selon les objectifs : un haut rendement en CGC ou une sélectivité bien ciblée.

Ces voies de synthèse permettront la synthèse de biscyclocarbonates. Ces biscyclocarbonates trouvent leurs applications pour la synthèse de polycarbonates ou de poly(hydroxyuréthanes) ayant des fonctions uréthanes terminales.

➤ Dans le dernier chapitre de ce mémoire, nous avons synthétisé des polyhydroxyuréthanes glycéroliques à haut poids moléculaire à partir du carbonate de glycérol. Le carbonate de glycérol se prête à la transformation chimique du groupement hydroxyle dans le but d'obtention de l'acrylate de carbonate de glycérol. Ce dernier présente une double fonctionnalité permettant la synthèse de polyhydroxyuréthanes glycéroliques.

Pour cela, nous avons synthétisé l'acrylate de carbonate de glycérol par une réaction d'acylation entre le carbonate de glycérol et le chlorure d'acryloyle à 0°C en présence de triéthylamine. Cet acrylate de carbonate de glycérol ainsi formé présente deux sites fonctionnels.

Nous avons développé deux approches différentes d'accès au PHU à haut poids moléculaires à partir du synthon acrylate de carbonate de glycérol.

La réaction d'addition d'Aza-Michael de l'amine sur l'acrylate de carbonate de glycérol ouvre une porte importante dans le domaine des polyhydroxyuréthanes grâce à la réactivité élevée et modulaire des amines vis-à-vis des sites oléfiniques de l'acrylate. Des suivis cinétiques de la réaction d'addition d'Aza-Michael de l'amine sur l'acrylate de carbonate de glycérol ont été réalisés par infrarouge et par RMN <sup>13</sup>C zgg. La réaction d'addition d'Aza-Michaël sur la double liaison est très rapide. En 40 minutes, tout l'acrylate de carbonate de glycérol est consommé. La constante de vitesse de la réaction d'addition de Michael est largement supérieure à celle de l'ouverture du cyclocarbonate. Nous avons montré que la réaction de l'amine commence d'abord par une addition sur la double liaison et ensuite par une ouverture du carbonate cyclique. De plus, il est apparent que la chaîne alkyle pourrait affecter la constante de vitesse de la réaction. L'effet de la chaîne alkyle de l'amine est l'un des facteurs les plus importants affectant l'avancement de la réaction. Nous avons de même démontré la possibilité d'addition d'Aza-Michaël de l'amine secondaire sur l'acrylate de carbonate de glycérol. Celle-ci est d'ailleurs favorisée par l'ajout d'un solvant (DMC). Ces différentes molécules synthétisées sont considérées comme des molécules modèles qui ont servi pour la compréhension et la hiérarchisation des méthodes de synthèse des esteramines polyhydroxyuréthanes glycéroliques.

La réaction de polymérisation trouve une influence sur la morphologie du polymère et le poids moléculaire en masse en variant l'amine utilisée. Un changement dans le ratio ACG/amine augmenterait de même le poids moléculaire en masse du polymère. La température serait également un des facteurs affectant la réaction de polymérisation et le taux de conversion des carbonates cycliques. Ce taux de conversion augmente notablement entre 60 et 90°C et reste inchangé pour une température de 120°C du aux problèmes de viscosité du milieu. La présence du DMC comme solvant présente une influence majeure sur l'avancement de la réaction et le taux de conversion. Le poids moléculaire en masse augmente avec un bon indice de polymolécularité.

Le contrôle de la réaction peut être réalisé par IRTF pour suivre la disparition des bandes alcènes et cyclocarbonates. Le suivi par RMN  $^{13}\text{C}$  permet de calculer le ratio des hydroxyles primaires et secondaires pendants dans le polymère.

Nos voies de synthèse ont permis d'accéder à des semi-produits finis polymériques offrant des aspects gel, mousse ou résine. Les masses moléculaires moyennes observées vont de quelques milliers à plusieurs dizaines de milliers de  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'indice de polymolécularité mesuré est inférieur à 1,5 ce qui atteste d'une bonne régularité des chaînes d'aminoesters polyhydroxyuréthanes glycéroliques. D'aspect rigide, souple ou élastique ces semi-produits offrent de nombreuses possibilités d'application.

Quant aux perspectives :

- Dans le chapitre II, la séparation des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - hydroxyuréthanes à plus grande échelle par HPLC préparative est un besoin bien exprimé. Une collecte d'une plus grande quantité de l'isomère  $\beta$ - hydroxyuréthanes permettrait des études physico-chimiques de cet isomère et de stabilité vis-à-vis des solvants organiques ou dans l'eau. Cet isomère peut constituer une alternative séduisante en tant qu'uréthane de glycérol en position 2 sur le squelette du glycérol en vue de couvrir les besoins de structures glycéroliques en 2-monoglycérides difficiles d'accès par voie chimique ou voie bioenzymatique. Cet isomère est-il susceptible de migrer chimiquement vers la formation d'isomère  $\alpha$  ? Il est à noter que l'isomère  $\beta$ - monoglycérides est instable et une migration d'acyle a été observée par différents auteurs.
- Dans le chapitre III, la transestérification de l'isomère  $\beta$ - hydroxyuréthanes serait-elle intéressante pour la formation de carbonates cycliques à 6-chaînon en présence de phosphazène. Les carbonates cycliques à 6-chaînon présentent des réactivités et des énergies d'activation plus faibles que ceux à 5-chaînon. Les carbonates cycliques à 6-chaînon seraient des candidats propices à la formation de polyhydroxyuréthanes glycéroliques à plus haut poids moléculaires.

La synthèse d'un précurseur cyclique à fonctions uréthanes exocycliques et amine primaire pendant est exploitable. Ces molécules cycliques constituent de nouveaux synthons disponibles pour élargir la gamme des PHU glycéroliques.

La polycarbonatation des carbonates cycliques glycéroliques porteurs de fonctions uréthane exocycliques serait intéressante pour élargir la gamme de polymère synthétisé à partir de ces synthons issus de ressources renouvelables.

Dans le chapitre IV, les aminoesterpolyhydroxyuréthane glycéroliques obtenus sont des produits nouveaux. Ils doivent faire l'objet d'études physico-chimiques approfondies pour pouvoir les classer par rapport aux analogues PHUs et aux PU. Ces résultats permettront de mieux cibler leurs potentialités applicatives dans des domaines classiques ou dans des domaines sensibles aux questions sanitaires, environnementales pour être en phase des attentes de la chimie du carbone renouvelable et de la réglementation REACH. La question de la consommation de la glycérine mérite d'être examinée étant donné que la transformation séquentielle de la glycérine est avérée fructueuse à travers cette nouvelle filière de valorisation de cette source de carbone en monomères, oligomères, oligomères précurseurs et en polymères totalement biosourcés.

# **ANNEXES**

## ANNEXE I : Partie expérimentale

## I. Réactifs chimiques

## ➤ Les amines

Tableau 1 : Les amines utilisées pour la synthèse d'hydroxyuréthanes.

Amine/Abréviation	Masse molaire (g/mol)	Numéro de CAS	Fournisseur	Pureté (%)
Ammoniaque	35,0	1336-21-6	Aldrich	99,9
Butylamine	73,1	109-73-9	Aldrich	99,5
hexylamine	101,2	111-26-2	Aldrich	99,0
heptylamine	115,2	111-86-2	Aldrich	99,0
Octylamine	129,2	111-86-4	Aldrich	99,0
Dodécylamine/DODA	185,3	124-22-1	Fluka	99,0
Oleylamine/OLA	267,5	112-90-3	Aldrich	99,0
Hexadécylamine	241,5	143-27-1	Fluka	92,0
Octadécylamine	265,5	124-30-1	Aldrich	92,0
O-(2-aminopropyl)-O'-(2-méthoxyéthyl) polypropylène glycol- Jeffamine®	Mn=600	77110-54-4	Aldrich	99,0
N-méthylbutylamine	87,0	110-68-9	Aldrich	96,0
N-éthylbutylamine	101,0	13360-63-9	Aldrich	98,0
N, N'-Diméthyléthylènediamine	88,1	110-70-3	Aldrich	99,0
Hexaméthylènediamine/HMDA	116,2	124-09-4	Aldrich	98,0
Triéthylènetétramine/TETA	146,2	112-24-3	Aldrich	> 97
Tris (2-aminoéthyl) amine	132,0	4097-89-6	Aldrich	96,0

➤ **Les carbonates**

Tableau 2 : Les carbonates utilisés pour la synthèse d'hydroxyurethanes et de 5CGC et 6CGC.

Molécule	ACG	CG	DMC
Formule brute	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
N°CAS	-	931-40-8	616-38-6
Fournisseur	LCA	Huntsman	Sigma Aldrich
Masse molaire	172,13 g/mol	118,09 g/mol	90,08 g/mol
Pureté	85%	99,5%	97%
Point d'ébullition	330°C	351°C	90°C

L'acrylate de carbonate de glycérol a été synthétisé au laboratoire par nos propres soins selon la méthode de synthèse exposé en 4.3.1.

➤ **Les catalyseurs**

Tableau 3 : Les catalyseurs utilisés pour la synthèse de 5CGC et 6CGC.

Catalyseurs	Formule brute	MM	N° CAS	Fournisseur
Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,99	497-19-8	Sigma Aldrich
Acétylacétonate de zinc hydrate	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Zn	263,61	108503-47-5	Sigma Aldrich
Phosphazène	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> P=NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	234,32	81675-81-2	Sigma Aldrich
Tertiobutoxyde de potassium	tbuOK	112,21	865-47-4	Sigma Aldrich
1,8-Diazabicycloundec-7-ene	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	152,24	6674-22-2	Sigma Aldrich
Méthoxyde de sodium	CH <sub>3</sub> NaO	54,0237	124-41-4	Sigma Aldrich

➤ **Solvants**

Tableau 4 : Les solvants utilisés pour la synthèse, purification et pour la RMN.

Solvants	Formule brute	Pureté	N° CAS	Fournisseur
Acétonitrile	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Grade HPLC	75-05-8	Sigma Aldrich
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	Grade HPLC	67-56-1	Sigma Aldrich
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	Grade HPLC	67-66-3	Sigma Aldrich
Dichlorométhane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Grade HPLC	75-09-2	Sigma Aldrich
Eau	H <sub>2</sub> O	Eau milli-Q	-	-
Solvant Deutérys	Formule brute	Pureté	N° CAS	Fournisseur
Chloroforme	CDCl <sub>3</sub>	99,9	-	euriso-top
Méthanol	CD <sub>3</sub> OD	99,9	-	euriso-top
Diméthyle Sulfoxyde	DMSO-d <sub>6</sub>	99,9	-	euriso-top
Eau	D <sub>2</sub> O	99,9	-	euriso-top



## 2. Techniques et méthodes d'analyses

### 2.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre (Infrarouge à transformée de fourrier) Spectrum 65 (Perkin Elmer). Le composé liquide à analyser est déposé entre deux cellules de KBr qui sont elles-mêmes fixées sur un support. Pour les solides, l'analyse a été effectuée dans des pastilles de KBr. Les mesures sont effectuées à température ambiante dans le domaine 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Le suivi du milieu réactionnel ACG+ amine

### 2.2. Spectrométrie de masse à basse résolution (SMBR)

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'Université Paul Sabatier (Université de Toulouse) à l'aide d'un appareil triple quadripôle TSQ 7000 (Thermoquest). Dans le cas d'une analyse par ionisation chimique, les échantillons sont mis en solution dans le  $\text{CHCl}_3$  ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis ionisés chimiquement par l'ammoniac en introduction directe. Les analyses par impact électronique sont elles aussi réalisées par introduction directe.

### 2.3. Spectrométrie de masse à haute résolution (SMHR)

Les spectres ont été enregistrés à l'Université Paul Sabatier sur un appareil GCT premier Waters. Les composés ont été analysés par impact électronique DCI- méthane.

### 2.4. Maldi-Tof (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization -Time-of-flight)

La technique analytique Maldi-Tof combine la méthode d'ionisation Maldi à un spectromètre de masse à temps de vol (Tof).

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

Les spectres Maldi-Tof ont été enregistrés sur un appareil MicroMX waters MALDI équipé d'un laser de longueur d'onde de 337 nm avec une durée de pulsation de 4ns. Les échantillons ont été dissous dans le méthanol avec une solution de matrice MALDI-TOF (acide 2,5- dihydroxybenzoïque, NaI). Elle a été utilisée pour la détermination de la masse d'un PEG-HU après addition de la Jeffamine® sur le carbonate de glycérol. La valeur de la masse molaire en nombre du PEG-HU est  $M_n = 700 \text{ C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_4 - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  avec  $n = 7,72$ .

## 2.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses de résonance magnétique ont été réalisées au LGC (Laboratoire de Génie Chimique) sur un spectromètre Bruker Avance 300 MHz utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence et équipé d'une sonde QNP ( $^1\text{H}$  /  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). Toutes les expériences sont menées à 293,2K. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Une étude préliminaire structurale en RMN  $^1\text{H}$  (zg30) et en RMN  $^{13}\text{C}$  (J-mod et/ou dept135) complétée, si nécessaire, par une étude plus fouillée en RMN à deux dimensions (COSY, HSQC, HMBC) a permis l'attribution des signaux RMN pour nos molécules. Le ratio des isomères  $\alpha$  /  $\beta$  ainsi que le rendement et la sélectivité des cycles à 5- et 6- chaînons ont été déterminés par le programme zgig  $^{13}\text{C}$ . Dans les expériences, le temps de délai D1 est supérieur ou égal à 30s dans l'ordre de permettre une relaxation complète de tous les noyaux concernés dans l'essai. Cette méthode a également servi de doser les molécules modèles lors de l'addition d'amine sur l'acrylate de CG.

## 2.6. Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

La colonne utilisée est une colonne Kromasil (C18-A 5 $\mu\text{m}$ , 250\*4,6mm) thermostatée à 30°C. Le solvant de dilution et d'élution est le méthanol, l'acétonitrile ou un solvant isocratique (MeOH/H<sub>2</sub>O ou ACN/ H<sub>2</sub>O) à un débit de 1 ml/min élué par une pompe P680 (Dionex). Les échantillons sont filtrés sur des filtres 0,45 $\mu\text{m}$  avant injection. 20  $\mu\text{l}$  sont injectés par un injecteur automatique ASI-100 (Dionex) et analysés par un détecteur UV à barrette de diodes à  $\lambda=205$  nm. Les chromatogrammes sont alors traités avec le logiciel Chromeleon.

Cette méthode a été utilisée pour la séparation des isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - N-alkylhydroxyuréthane et des cycles à 5- et 6- chaînons. Elle a aussi été utilisée pour l'identification des différents constituants présents dans le milieu réactionnel. La composition du milieu ACN/ H<sub>2</sub>O est de 30/70 pour la séparation de la N-butyl HU et des N-butyl 5CGC et 6CGC. Cette composition est de 70/30 pour la N-octyl HU et les N-octyl 5CGC et 6CGC. Les différents temps de rétention obtenus avec un mélange 30/70 : ACN/Eau sont exposés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 : Temps de rétention obtenus par HPLC

Composé	$\alpha$	phosphazène	C6	C5	$\beta$
$t_R$ (min)	3,90	5,00	8,78	11,56	19,42

## 2.7. Chromatographie Liquide préparative (HPLC)

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

Le Tableau 6 expose les différences entre la HPLC analytique et la HPLC préparative.

**Tableau 6 : Différences entre la HPLC analytique et la HPLC préparative**

HPLC analytique	HPLC préparative
Les échantillons sortant du détecteur sont a la poubelle	Les échantillons partent du détecteur vers collecteur de fractions
But: Quantification et/ou identification de composés	But: isolation et/ ou purification des composés
Débit: 1ml/min	Débit : 10 ml/min

La chaîne chromatographique DIONEX ultimate 300 est constituée d'un injecteur automatique, thermostaté à 10°C, d'une colonne en phase inverse OMNISPHER C18 (Chromsep SS, CP27819 VARIAN, 250 mm \* 4,6 mm), d'un détecteur UV et d'un Collecteur de fractions.

Les caractéristiques de la séparation/collecte sont les suivantes:

Nombre d'injections : 250

Concentration de l'échantillon à séparer : 10 mg/mL

Volume injecté : 250 µL

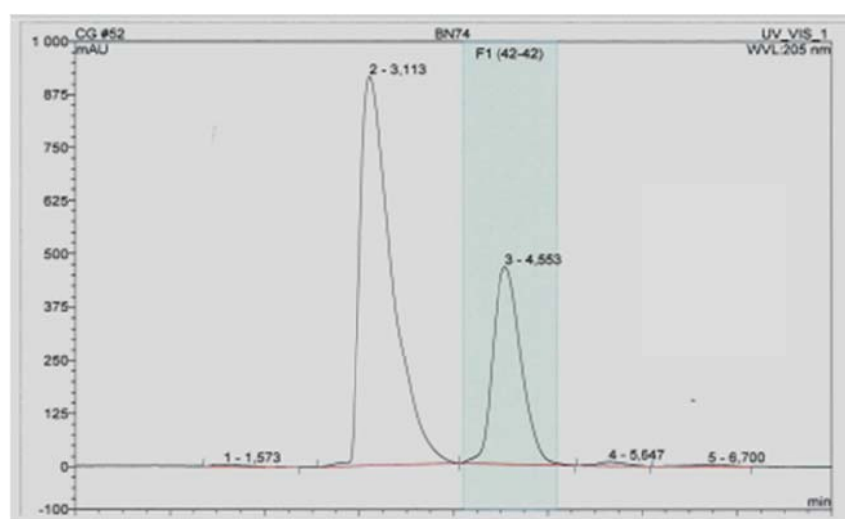
Mode d'élution : isocratique

Solvant d'élution : acétonitrile ou méthanol

Débit d'élution : 1 ml/min

Détection UV à 205 nm.

Un exemple d'un chromatogramme HPLC d'un mélange d'isomère  $\alpha$ - et  $\beta$ - octylHU séparé par HPLC préparative est représenté sur la Figure ci-dessous.



**Spectre HPLC de séparation d'un isomère  $\alpha$ - et  $\beta$ - octylHU par HPLC préparative**

Pour la séparation de l'hexadiHU, une utilisation de MeOH/ eau a été nécessaire pour sa dissolution et sa séparation.

## 2.8. Chromatographie de couplage LC-MS

L'appareillage utilisé est localisé à l'université Paul Sabatier de Toulouse. Il est constitué d'une pompe HPLC P4000 (Thermo Separation Products). Le système de séparation est celui décrit pour l'HLPC :

**Phase stationnaire:** colonne Kromasil (C18-A 5u, 250\*4,6mm) avec une pré-colonne associée, à température ambiante.

**Phase mobile:** ACN/H<sub>2</sub>O : 70/30 (v/v) ou 30 /70 (v/v), dépendant de la longueur de la chaîne alkyle, acidifié avec 2 % d'acide acétique.

**Débit d'éluant:** 1 mL/min.

Dans notre cas, l'analyse couplée HPLC-MS a pour objectifs de :

- Valider l'identification et l'attribution des pics chromatographiques des produits inconnus et mettre en évidence d'éventuelles coélutions
- Caractériser les pics non identifiés par détermination des structures moléculaires correspondantes.

Deux types d'informations : d'une part, un profil chromatographique pour chaque valeur de m/z, et d'autre part, les spectres de masses des ions analysés par MS.

De manière générale, on obtient par HPLC-MS des profils chromatographiques analogues à ceux obtenus par HPLC, mais les intensités des pics sont modifiées du fait des sensibilités différentes des détecteurs.

## 2.9. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

L'analyse des milieux réactionnels de synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes et des cycles à 5 et 6 chaînons est réalisée en chromatographie en phase gazeuse. L'appareil est un CPG Varian 3900 équipé d'une colonne BP20 (SGE) 12m\*0,53mm\*1µm. Le solvant de dilution des échantillons est l'acétone ou le méthanol (solutions à 5g/l) et le débit de gaz est de 300ml/min d'air; 30ml/min d'hélium et 30ml/min d'hydrogène. L'injection de 1 µl d'échantillon a été menée en mode Split. L'injecteur et le détecteur FID sont tous deux à 250°C. Le programme de température du four est une isotherme de 1 min à 60°C, suivi d'un gradient de 60°C à 230°C à 30°C/min et d'une isotherme de 20 min à 230°C. Les chromatogrammes sont alors traités avec le logiciel *Star Chromatography Workstation v.6.4*.

Le dosage du glycérol a été aussi mené par cette méthode en traçant la droite d'étalonnage à différentes concentrations de glycérol. Le glycérol et le carbonate de glycérol ont été évalués quantitativement quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle de l'amine grâce à des étalonnages externes.

Le dosage du carbonate de glycérol permet de déterminer le taux de conversion (%). L'étalon interne utilisé est le carbonate de glycérol avec différentes concentrations.

### **2.10. Couplage chromatographie en phase gazeuse/ spectrométrie de masse (GC/MS)**

L'ensemble des analyseurs GC- MS a été réalisé, à l'université Paul Sabatier, sur un appareil Hewlett-Packard Agilent HP 6890 GC Dionex avec une colonne capillaire (30m x 0.25mm x 0.25 $\mu$ m) et un détecteur de masse Thermo-Scientifique triple quadruple TSQ. Les scans sont enregistrés de 80 à 650 m/z à une vitesse de 1.0 scans/s. Le programme de température du four est : température initiale de 95°C, palier de 1 min, rampe à 15°C/ min jusqu'à 200 °C, palier de 2 min, rampe de 15°C/min jusqu'à 300 °C, palier de 5 min. La température de la ligne de transfert de l'injecteur est fixée à 250°C. Les mesures ont été effectuées dans un mode split-split utilisant l'hélium comme un gaz vecteur.

Cette technique a été utilisée pour l'identification des molécules modèles et des molécules issues de réactions secondaires dans la synthèse de polyhydroxyuréthanes.

### **2.11. Chromatographie par perméation de gel (GPC)**

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

La concentration en sortie de colonne est mesurée par des techniques optiques. Deux des plus courantes sont le réfractomètre différentiel (mesure la différence d'indice de réfraction entre le solvant et l'éluant) et l'UV (met en évidence l'absorption d'un constituant à la longueur d'onde choisie). Nous avons utilisé la GPC pour déterminer les masses molaires en nombre ou en masse des polymères polyhydroxyuréthanes obtenus.

#### Caractéristiques de la colonne :

Appareil: Dionex

Détecteur: Réfractomètre à 35°C

Colonne: 2x PL Aquagel-OH 30 (8  $\mu$ m \* 300 \*7,5 mm) pour la séparation de composés polaires.

Eluant: H<sub>2</sub>O

Etalonnage : Polysaccharides avec des masses molaires de 180, 5800, 11800, 22800, 47300, 100000, 212000, 380000, 788000.

Débit: 0,8 ml/min

### 3. Propriétés physico-chimiques

#### 3.1. Détermination des températures de fusion par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC (Differential Scanning Calorimetry) des N-alkyl HU et des 5CGC et 6CGC ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination (CNRS) de Toulouse sur un appareil Netzsch 204 contrôlé par un régulateur de température TASC 414/3 et un group froid CC 200. La programmation de température est de -50°C à 100°C avec un gradient de 10°K/min et de 100°C à -50°C avec un gradient de 5°K/min.

La température de fusion est déterminée par la méthode des tangentes comme étant la température pour laquelle les tangentes au pic de fusion se coupent. Cette méthode a été utilisée pour la détermination de la température de fusion des N-alkyl HU et des 5CGC et 6CGC.

#### 3.2. Analyses rhéologiques

Le comportement rhéologique a été analysé grâce à un rhéomètre Carrimed CSL 100.

Selon le type de produit à analyser, les conditions de température et de contrainte ont été adaptées.

- Toutes les viscosités des HU et des 5CGC et 6CGC ont été mesurées à une température de 80°C afin que toutes les molécules à étudier soient à l'état liquide pour pouvoir suivre l'évolution du gradient de vitesse de cisaillement en fonction d'une contrainte variant entre 0 et 30 N/m<sup>2</sup>. La viscosité a été calculée comme la pente de la droite décrivant l'évolution du gradient en fonction de la contrainte.
- Pour étudier l'effet de la température sur la viscosité, toutes les viscosités d'hydroxyuréthane ont été déterminées à 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C et 90°C pour une contrainte croissante de 0 N/m<sup>2</sup> à 30 N/m<sup>2</sup> pendant 2 min. Elles sont dans ce cas aussi calculées comme pentes des droites obtenues.

#### 3.3. Détermination des propriétés physico-chimiques par modélisation moléculaire

Des calculs par modélisation moléculaire ont été réalisés avec le logiciel Scigress® utilisant la méthode DFT-B88LYP. Les conformations initiales et les géométries ont été obtenues par un calcul de mécanique

moléculaire. Le Log P<sub>OE</sub>, le moment dipolaire ( $\mu$ ), la polarisabilité ainsi que l'enthalpie de formation ont été estimés par cette méthode. Le moment dipolaire ainsi que le Log P<sub>OE</sub> du glycérol, du CG et de l'ACG sont exposés dans le Tableau 7.

Molécule	Moment dipolaire( $\mu$ )	Log P
glycérol	2,67	
CG	4,41	-0,061
ACG	5,90	1,11

Tableau 7: Moment dipolaire et Log P du glycérol, CG et ACG

## 4. Synthèse

### 4.1. Protocoles opératoires pour la synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes (N°2 et N°3)

#### 4.1.1. Synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes en milieu organique à partir d'une monoamine

Dans un réacteur de 250ml placé dans un bain d'huile, muni d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,212 mole (25g) de carbonate de glycérol et 0,212 mole d'amine primaire ou secondaire. La masse d'amine ajoutée dépend de la masse molaire de l'amine. Le mélange réactionnel est agité à 500 tr/min pendant 2 heures à une température de 50°C. Le suivi de la réaction est réalisé par infrarouge jusqu'à disparition complète de la bande  $\nu$  C=O de la fonction carbonate cyclique (1786 cm<sup>-1</sup>) du carbonate de glycérol. La disparition de la bande  $\nu$  C=O avec une amine secondaire est plus difficile. D'où, la température de la réaction a été augmentée et un excès d'amine a été utilisé. Pour les amines secondaires, des essais supplémentaires à 80 et 90°C, et pour un ratio Amine/CG= 1,4/1 ou 1,8/1 a été réalisé.

#### 4.1.2. Synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes en milieu organique à partir d'une diamine ou triamine

##### ➤ Diamine

Dans un réacteur de 250ml placé dans un bain d'huile, muni d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,212 mole (25g) de carbonate de glycérol et 0,106 mole de diamine. Le ratio

amine/CG est de  $\frac{1}{2}$ . La diamine est utilisée en défaut par rapport au carbonate de glycérol. Le mélange réactionnel est agité à 500 tr/min pendant 2 heures à une température de 60°C. Le suivi de la réaction est réalisé par infrarouge jusqu'à disparition complète de la bande  $\nu$  C=O de la fonction cyclocarbonate (1786  $\text{cm}^{-1}$ ) du carbonate de glycérol.

#### ➤ **Triamine**

Dans un réacteur de 250ml placé dans un bain d'huile, muni d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,212 mole (25g) de carbonate de glycérol et 0,071 mole de triamine (Tris (2-aminoéthyl) amine, 10,341g). Le mélange réactionnel est agité à 500 tr/min pendant 4 heures à une température de 90°C. Le suivi de la réaction est ici aussi réalisé par infrarouge.

### **4.1.3. Synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes en milieu hydroorganique**

Une solution d'amine dans l'eau a été ajoutée dans une quantité stœchiométrique au carbonate de glycérol à 50°C. Le mélange réactionnel est agité à 500 tr/min pendant 2 heures. Les matières premières ont été analysées sans purification préalable.

#### **4.1.4. Suivi cinétique de la synthèse des N-alkylhydroxyuréthanes**

L'étude cinétique suit le même protocole que les parties précédentes. Le ratio molaire a été calculé en supposant qu'une mole de carbonate de glycérol est consommée par une mole d'alkylamine. Les échantillons ont été prélevés toutes les 15 minutes et analysés par CPG.

## **4.2. Protocoles opératoires pour la synthèse des N-alkyluréthanes 5CGC et 6CGC :**

Synthèse de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl) alkylcarbamate (N°4) et de 2-oxo-1,3-dioxan-5-yl alkylcarbamate (N°5)

### **4.2.1. Synthèse en 2 étapes (« 2-steps »)**

On place dans un réacteur agité, 25 g (0.212 mole) de carbonate de glycérol avec une quantité équimolaire de N-alkyl amine. La réaction a été menée à 50°C sous agitation mécanique pendant 2 heures. Le carbonate de diméthyle (38,2 g, 0,424 mole) et 5% en masse/ CG de catalyseur pur sont ensuite ajoutés, par l'intermédiaire d'une ampoule à brome, dans le milieu. Le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 7



heures de réaction. A la fin de la réaction, le méthanol et l'excès de carbonate de diméthyle sont éliminés par concentration sous pression réduite. Le suivi de la réaction est réalisé par HPLC.

#### **4.2.2. Synthèse en une seule étape (« one-pot »)**

On place dans un réacteur agité, 25 g (0,212 mole) de carbonate de glycérol ; 38,19 g de DMC (0,424 mole), de l'amine (0,212 mole) et 5% en masse/CG de phosphazène P<sub>1</sub>-t-Bu pur. Le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 7 heures de réaction sous pression atmosphérique. La vitesse d'agitation est de 500 tpm. Le suivi de la réaction a été réalisé, par prise d'essai toutes les 30 minutes, par HPLC.

#### **4.2.3. Procédures expérimentales suivies pour la préparation des molécules N°6 et N°7**

On place dans un réacteur agité un mélange équimolaire (0,1309 mole) de molécules 4 et 5 et de N-alkylamine (0,1309 mole). Le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 1 heure de réaction. Le suivi de la réaction est réalisé par infrarouge jusqu'à la disparition de la bande cyclocarbonate. L'alkylamine résiduelle a été éliminé par lavage du produit avec une solution d'HCl à 1%.

### **4.3. Protocoles opératoires pour la synthèse des Polyhydroxyuréthanes**

#### **4.3.1. Synthèse de l'acrylate de carbonate de glycérol (N°8)**

Dans un réacteur 1 litre refroidi à 4°C par un bain de glace, équipé d'une agitation mécanique à 500 tpm, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, 0,74 moles (88,53g) de carbonate de glycérol et 0,49 moles (50,49g) de triéthylamine sont dissous dans 250 ml de dichlorométhane afin de tripler le volume contenu dans le réacteur. 0,5 moles (45g) de chlorure d'acryloyle (96%) sont additionnées, sous un courant de N<sub>2</sub>, goutte à goutte par l'intermédiaire de l'ampoule à brome. Les vapeurs de HCl formées sont piégées dans une solution de soude à 4%, placée en aval du réacteur. Après addition du chlorure d'acryloyle, l'ensemble est maintenu sous agitation à 25°C sous N<sub>2</sub> pendant 90 min.

Le milieu réactionnel subit ensuite des extractions successives avec une solution à 10% de NaHCO<sub>3</sub> dans l'eau (élimination du CG en excès et de la triéthylamine). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> avant filtration et concentration sous vide à 30°C. Le produit est obtenu sous forme d'un liquide visqueux rouge brique avec un rendement de 85%, déterminé par CPG.

### 4.3.2. Synthèse de la molécule N°9

Dans un ballon tricol, de 100 mL muni d'un agitateur magnétique réglé à 500 tpm, 29 mmole (5 g) d'ACG, 1,45 mmole de catalyseur (0,22 g de DBU, 0,08 g de méthoxyde de sodium ou 0,347 g de phosphazène) et 0,145 mol d'alcool (4,65 g de méthanol, 10,75 g de 1-butanol) sont mis en contact pendant 1 à 18 heures à température ambiante. Dans le cas du butan-1-ol, 10 mL de dichlorométhane ont été ajoutés dans le réacteur. Des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés à différents temps de réaction et analysés afin de suivre l'avancement de la réaction.

Notons que les ratios molaires utilisés sont les suivants :  $\frac{n_{alcool}}{n_{ACG}} = 5$  et  $\frac{n_{ACG}}{n_{catalyseur}} = 20$ .

Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est dilué dans 35 ml de dichlorométhane puis lavé avec une solution de chlorure d'ammonium saturée ( $2 \times 15$  mL) dans une ampoule à décanter. La phase organique est ensuite récupérée et séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée sur fritté sous vide avec une trompe à eau et concentrée sous vide à 40°C, à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis à l'étuve à 50°C pendant 2 à 4h.

### 4.3.3. Procédure expérimentale suivie pour les synthèses complémentaires pour l'étape d'addition du méthanol sur l'acrylate

#### ➤ Réaction entre le méthanol et l'acrylate de méthyle

Dans un ballon de 50 mL, 0,029 mole d'acrylate de méthyle, 0,145 mole de méthanol et 1,4 mmole de DBU sont mis en contact pendant 80 minutes à température ambiante. Le but de cette synthèse est de vérifier la faisabilité de cette réaction. Un seul pic est observé à 2,14 minutes en CPG, d'après les spectres RMN du proton et du carbone, il s'agit du méthyle-3-méthoxypropionate, produit d'addition du méthanol sur l'acrylate de méthyle.

#### ➤ Réaction entre l'acrylate de méthyle et le glycérol

Dans un ballon de 50 mL, 0,029 mole d'acrylate de méthyle, 0,0483 mole de glycérol et 1,4 mmole de DBU sont mis en contact pendant 65 minutes à température ambiante. Le glycérol a été détecté dans ce type de réaction, provenant de la décomposition du carbonate de glycérol en présence d'un catalyseur basique.

#### ➤ Réaction de décomposition du Carbonate de glycérol

La réaction entre le carbonate de glycérol (0,029 mole) et le DBU (1,4 mmole) a été réalisée pendant 75 minutes à température ambiante. La décarboxylation du carbonate de glycérol est bien connue en présence de catalyseurs

#### **4.3.4. Synthèse de la molécule N°10**

Dans un réacteur de 50 mL muni d'un agitateur magnétique à 500 tpm, 0,0682 mole (10 g) d'ACG, et 0,0682 mole d'amine (soit 4,99 g de N-butylamine) sont successivement mis en contact pendant 2 heures à une température de 50°C. Le produit est lavé avec une solution d'HCl 1%. Nous obtenons un produit solide plus ou moins jaune blanchâtre. Le suivi de la réaction est réalisé par infrarouge jusqu'à la disparition complète de la bande alcène.

#### **4.3.5. Synthèse des molécules modèles N°11 et N°12**

Dans un réacteur de 50 mL muni d'un agitateur magnétique à 500 tpm, 0,082 mole (20 g) de la molécule 10 et 0,082 mole d'amine (soit 6 g de N-butylamine) sont successivement mis en contact pendant 2 heures à une température de 50°C. Le produit est lavé avec une solution d'HCl 1%. Nous obtenons un produit solide plus ou moins jaune blanchâtre. Le suivi de la réaction est réalisé par infrarouge jusqu'à la disparition complète de la bande cyclocarbonate.

#### **4.3.6. Synthèse de polyhydroxyuréthane en deux étapes**

Dans la première étape, on place, dans un réacteur de 100 ml muni d'un agitateur magnétique, 2 moles d'acrylate de CG (synthétisé par le protocole 4.3.1.) et 1 mole de diamine. Le mélange réactionnel est porté à 90°C pendant 1 heure de réaction. Le suivi de la réaction est réalisé par infrarouge jusqu'à une bonne consommation de la bande alcène.

Dans la deuxième étape, on place 1 mole de la molécule formée dans la première étape dans un réacteur agité et 1 mole de diamine. Le mélange réactionnel est porté à 90°C pendant 2 heures de réaction. Le milieu devient très visqueux et un oligomère se forme.

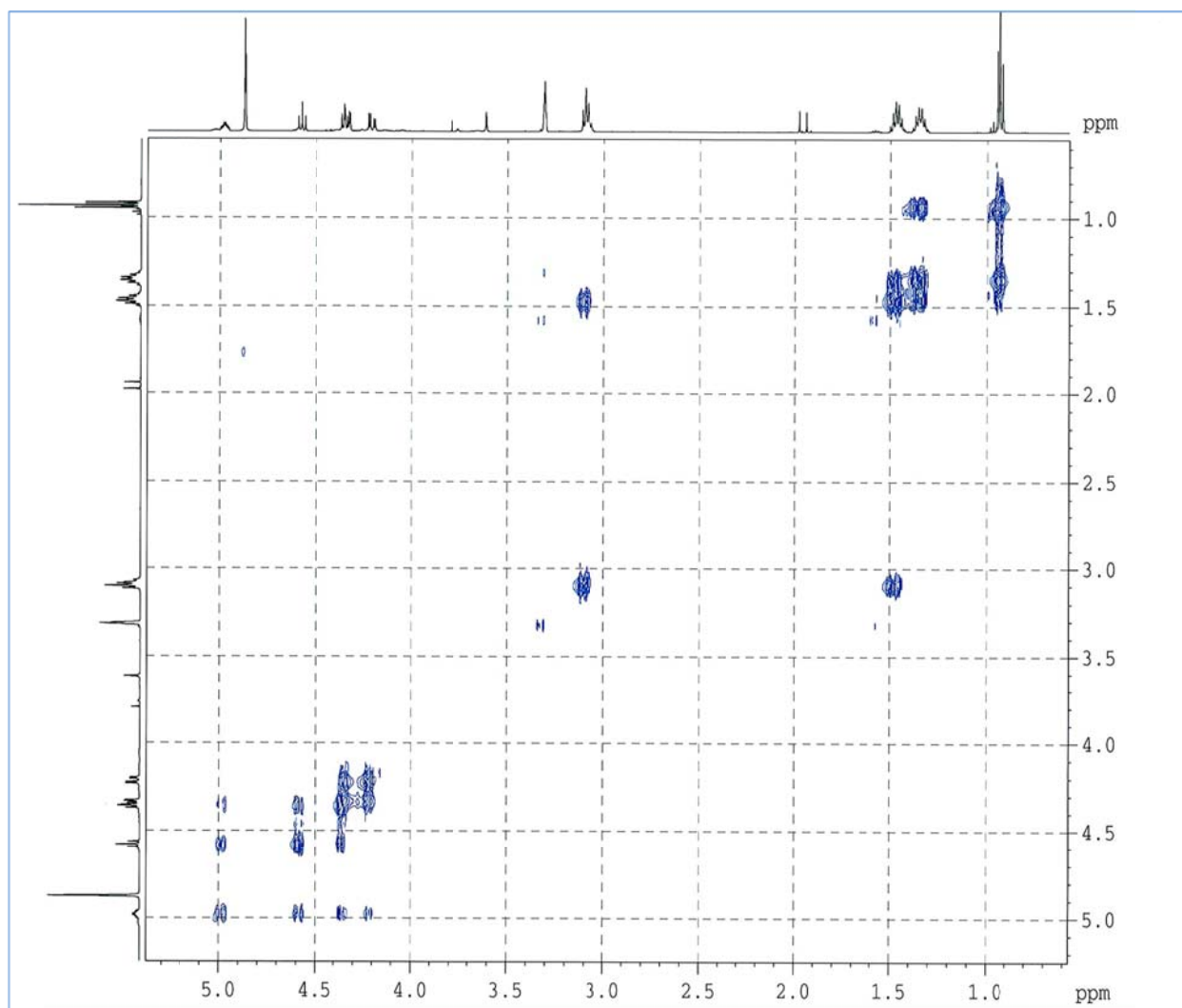
### **4.3.7. Synthèse de Polyhydroxyuréthanes en une seule étape**

Dans un réacteur de fermé de 250 ml, on ajoute successivement 2 moles d'acrylate de carbonate de glycérol et 2 moles de diamine. On laisse sous agitation mécanique à 90°C et on suit l'avancement de la réaction par analyse infrarouge.

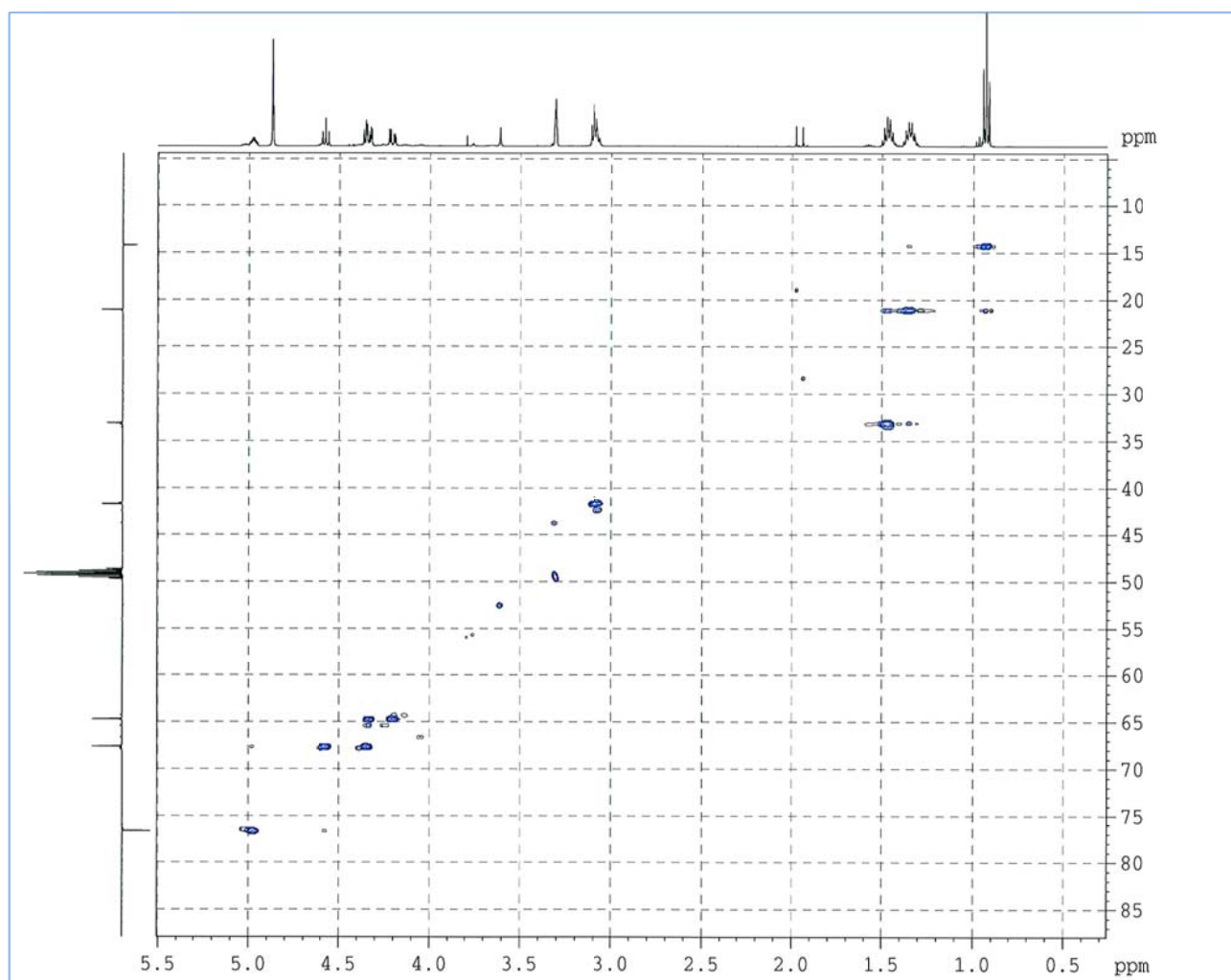
On obtient ainsi une composition contenant du diamide, du carbonate de glycérol, de l'acrylate de carbonate de glycérol, des biscyclocarbonates et des polyhydroxyuréthanes. La présence de ces molécules dépendra du ratio molaire ACG/diamine.

La même réaction a été réalisée en ajoutant 30ml de DMC dans le milieu réactionnel comme solvant de synthèse.

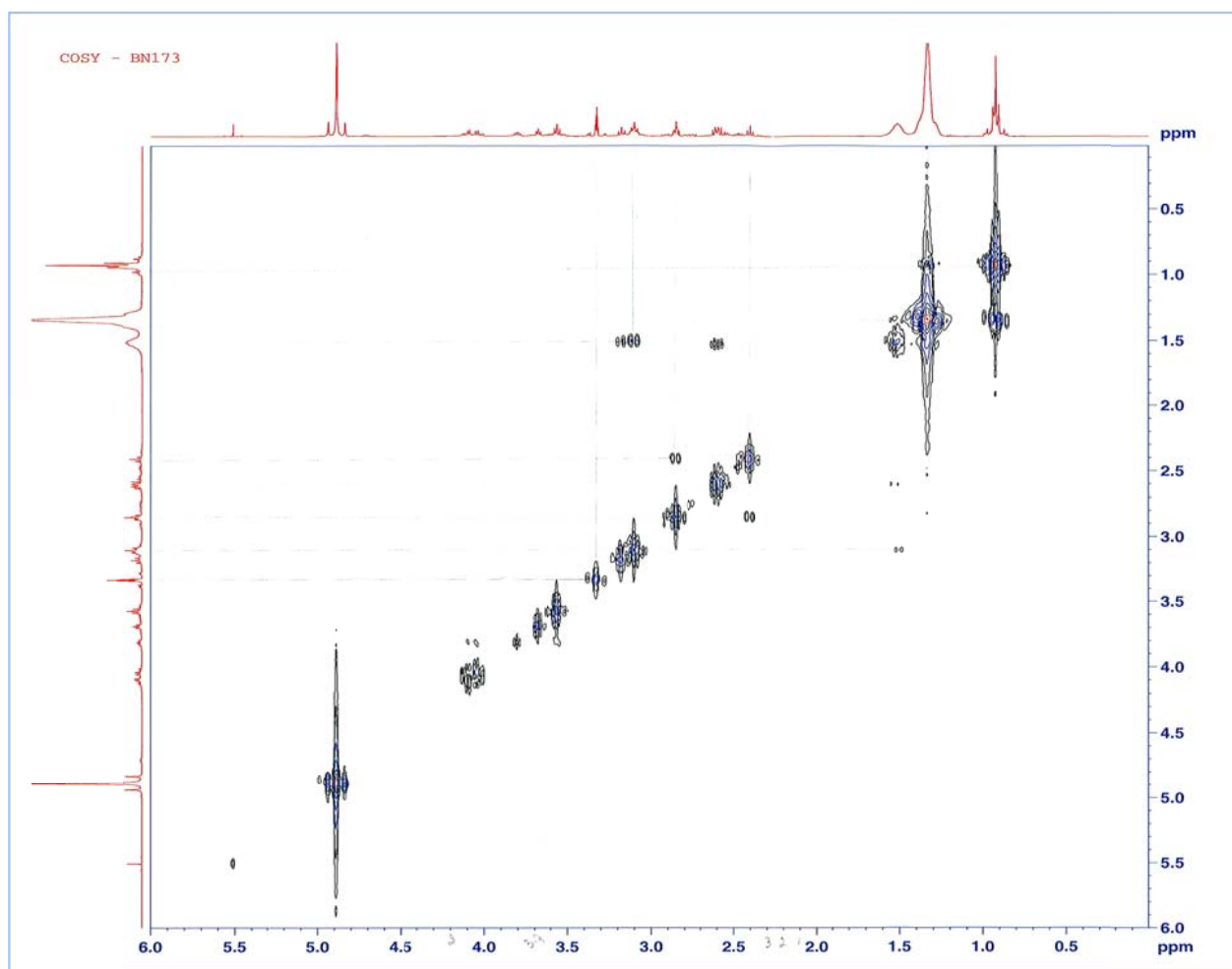
## ANNEXE II : RMN



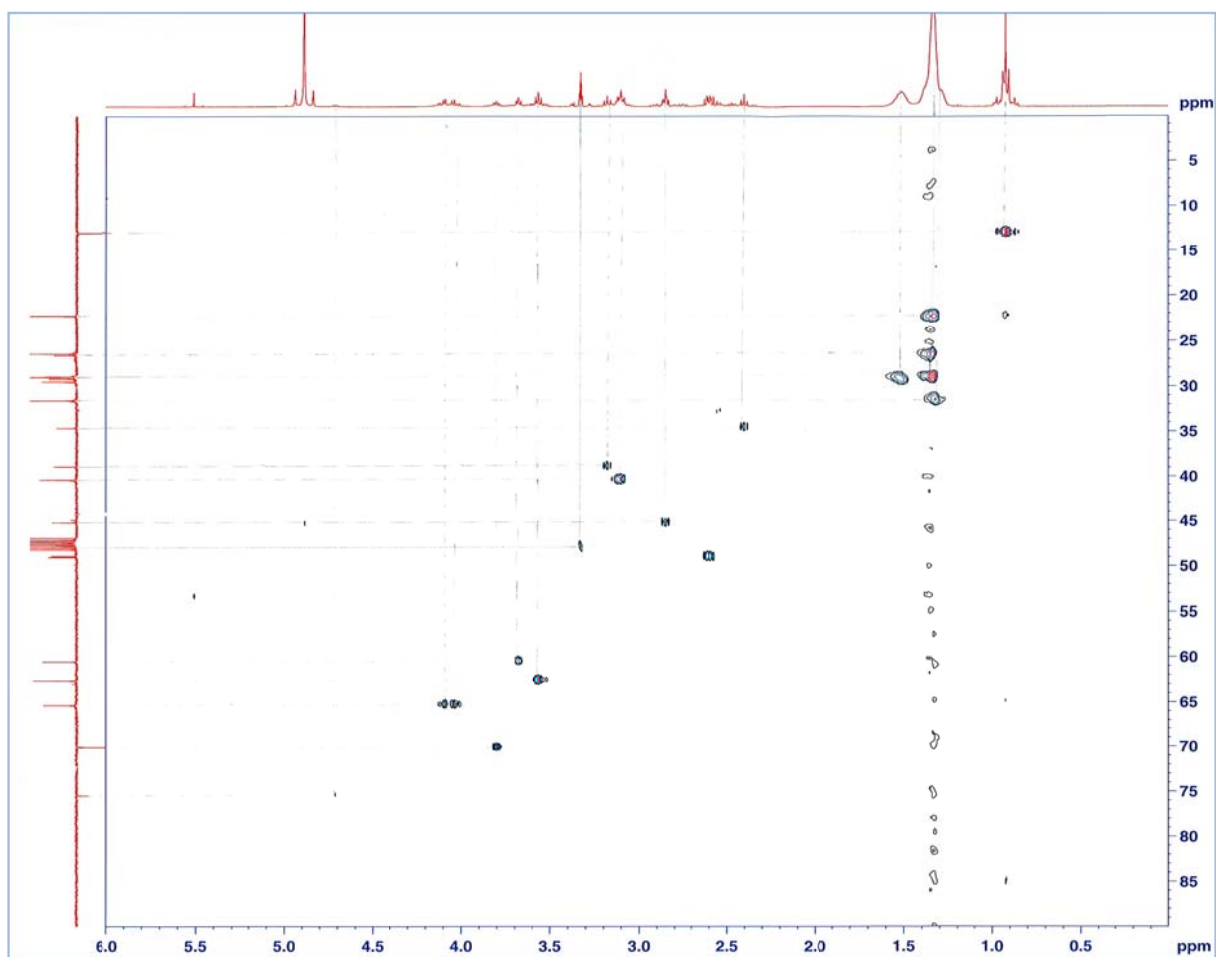
Spectre COSY d'un cycle à 5-chainons issu de la réaction en « 2-étapes » entre les isomères HU et le DMC en présence d'un catalyseur zincique



Spectre HSQC d'un cycle à 5-chainons issus de la réaction en « 2-étapes » entre les isomères HU et le DMC en présence d'un catalyseur zincique



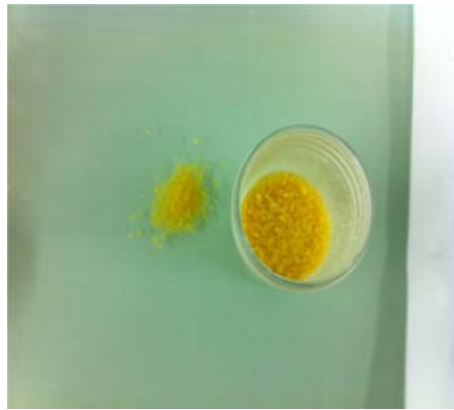
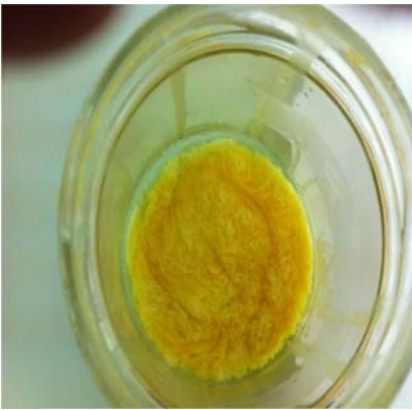
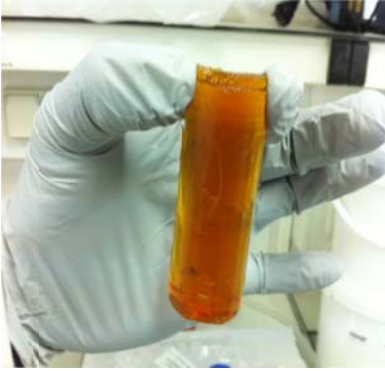
Spectre COSY des molécules N°11 et N°12 obtenus par addition de l'octylamine sur l'ACG.



Spectre HSQC des molécules N°11 et N°12 obtenus par addition de l'octylamine sur l'ACG



ANNEXE III : Quelques photos de polyhydroxyuréthanes glycéroliques



## ANNEXE IV : Publication 1

**Article JAOCS : « Aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic and hydroorganic medium »**

J Am Oil Chem Soc (2012) 89:1125–1133  
(DOI 10.1007/s11746-011-1995-5)

**Aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic and hydroorganic medium**

NOHRA Bassam · CANDY Laure · BLANCO Jean-François · RAOUL Yann · MOULOINGUI Zephirin\*

Received: 4 October 2011 / Revised: 8 December 2011 / Accepted: 12 December 2011 / Published online: 7 January 2012  
AOCS 2012

**Abstract** Aminolysis reaction of glycerol carbonate with primary amine in organic and hydroorganic media leads to the formation of two hydroxyurethanes isomers and a partial decomposition of glycerol carbonate into glycerol. Aminolysis with secondary amine promotes the condensation reaction and limits the formation of glycerol. The ratio of  $\alpha$  versus  $\beta$  was determined by zgig  $^{13}\text{C}$  NMR. This technique permits to compute the yield of  $\alpha$  and  $\beta$  products in the medium. The quantity of glycerol was determined by GC analysis. The ratio of the isomers and the amount of glycerol depends on the amine and the solvent. Kinetic investigations reveal that, in hydroorganic medium, the more the alkyl chain of the amine increased, the less glycerol was formed. On the contrary, in organic medium, the alkyl chain of the amine do not play major role in the formation of glycerol.

**Keywords** Aminolysis · Glycerol carbonate · Organic medium · Hydroorganic medium · Hydroxyurethane · Glycerol

**Introduction**

Urethanes are useful compounds having wide range of applications in chemical industry such as plastic materials and herbicides [1]. To produce urethanes, the most common reagent is isocyanate which is toxic [2-4]. Alternatively, hydroxyurethanes are prepared according to non-isocyanate routes. Hydroxyurethanes are prepared in a reaction via ring-opening of cyclic carbonates. No volatile or non-volatile by-products are produced by this reaction [3].

Cyclic carbonates have been explored to develop various carbonyl compounds and polymers [5-14]. Glycerol carbonate is one of the glycerol derivatives that, at present, capture more academic and industrial attention. Glycerol carbonate is a green substitute for important petro-derivative compounds such as ethylene carbonate or propylene carbonate. It may be prepared using the reaction of

---

Z. Mouloungui\* · B. Nohra · L. Candy  
Université de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle), INRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France  
Tel.: +335 34323520, fax: +335 34323598  
e-mail: [zephirin.mouloungui@ensiacet.fr](mailto:zephirin.mouloungui@ensiacet.fr)

J. F. Blanco  
Université de Toulouse, INP-ENSIACET, LGC (Laboratoire de Génie Chimique), F-31030 Toulouse, France

Y. Raoul  
Onidol, 12 avenue Georges V, 75008, Paris, France

glycerol with carbon dioxide [13-14, 18], with urea [15] or carbonates such as dimethyl carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate [16-17]. Cyclic carbonates undergo number of reactions with various nucleophiles. The most explored reaction of cyclic carbonate has been that of aminolysis, that is the nucleophilic addition of an amine on the cyclocarbonate function. It provides a hydroxyurethane derivative having one hydroxyl group. In the case of glycerol carbonate, aminolysis reaction gives rise to two hydroxyurethane isomers depending on the presence of the urethane function at  $\alpha$  or  $\beta$  position. Each hydroxyurethane isomer has two hydroxyl groups and a urethane unit on the skeleton of glycerol.

Some studies were focused on the effect of the substituent, the temperature and the solvent on the aminolysis of the cyclic carbonates. Several substituted cyclic carbonates were studied and the reaction rate with amine was found to increase as the electron withdrawing character of the substituent increased [6, 9]. This is in contradiction with the conclusions reached by Mikheev et al. [5, 12]. At low temperature aminolysis reaction results in hydroxyurethane whereas at elevated temperatures ( $>100$  °C), another amine molecule is able to react with the hydroxyurethane and yields a substituted urea [19]. In the presence of organic solvents, some authors indicated a somewhat higher ratio of  $\beta$  versus  $\alpha$  hydroxyl [9, 20, 21]. However, the relative isomer ratio is insensitive to the reaction temperature and only slightly dependent on solvent polarity [9-11]. One has studied the condensation reaction of glycerol carbonate with butylamine in the presence and absence of a solvent in stoichiometric amount [22].

The kinetic features of the interaction of cyclocarbonates with amino groups were studied by Garipov et al. [23]. Studies of the kinetics of the reaction indicated that the rate of the reaction of cyclic carbonates with amines depends on the initial concentration of the amine [12, 24] but independent of the substituent on the ring [12, 22]. When using water as a solvent, side reactions must be considered such as hydrolysis that decreases yields of products compared to those obtained when using organic solvents. Malkemus et al. [25] studied the reaction of ethylene carbonate with ammonia at 50°C to form hydroxyalkylurethane; no formation of secondary product has been classified. In contrary, Ochiai et al. [26] described the aminolysis reaction of bicyclic carbonate. The polyaddition of a hydrophobic bifunctional cyclic carbonate and hexamethylenediamine effectively gives polyurethane with hydroxyl groups in aqueous media, although accompanied by hydrolysis of bicyclic carbonates into diols.

In this paper, we report the synthesis of hydroxyalkylurethanes by reaction of glycerol carbonate with several primary ( $\text{NH}_2\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $n=0, 4, 6, 8, 12, 16$  or amine-terminated polypropylene glycol) and secondary amines ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-NH-C}_4\text{H}_9$ ,  $n=1-2$ ).  $\alpha$  and  $\beta$  isomers were evaluated by the classical  $^{13}\text{C}$  or  $^1\text{H}$  NMR methods. We investigated the effects of the solvent, the length of the alkyl chain and the class of the amine (primary or secondary) on the selectivity of  $\alpha$  versus  $\beta$  isomers. No studies have been yet reported in the literature describing the kinetics and the mechanism of the aminolysis reaction and the formation of glycerol as a by-product in organic and hydroorganic medium. We determined the kinetic constants of glycerol formation during the aminolysis of glycerol carbonate by different amines in organic and hydroorganic medium.

## Materials and Methods

### Chemicals

Glycerol carbonate (Huntsman, 99.5%), ammonium hydroxide (Sigma Aldrich, 28% in water), butylamine (Sigma Aldrich, 99.5%), hexylamine (Sigma Aldrich, 99%), octylamine (Sigma Aldrich, 99%), dodecylamine (Fluka, 99%), hexadecylamine (Fluka,  $\geq 92\%$ ), N-

methylbutylamine (Sigma, ≥96%), N-ethylbutylamine (Sigma, ≥98%) and O-(2-aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl) polypropylene glycol (jeffamine® , Aldrich, 99%, Mn=600) were used as received. Methanol and acetonitrile (HPLC grade) were purchased from Merck (Germany).

#### Synthesis of 3a, a'

A solution of ammonium hydroxide (28%) was added at 50°C to an equimolar quantity of glycerol carbonate (25g, 0.2118 mol). After 2 hours under mechanical stirring, a homogeneous clear and colorless solution resulted. The reaction mixture was then distilled under reduced pressure for ammonia and water removal. **<sup>1</sup>H NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>): δ in ppm= 4.13 (m, 1H, -CHOCO), 4.23 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OCO), 3.90 (quint, 1H, -CHOH), 3.77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>OH), 3.68 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OH), **<sup>13</sup>C NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>): δ in ppm= 159.30 (α C=O), 159.26 (β C=O), 78.50 (-CHOCO), 74.10 (-CHOH), 67.40 (-CH<sub>2</sub>OCO), 63.0 (-CH<sub>2</sub>OH), 66.80 (-CH<sub>2</sub>OH). **IR** (KBr): 3342 cm<sup>-1</sup>(ν-OH), 1706 cm<sup>-1</sup> (ν-OC(=O)NH-), 1616 cm<sup>-1</sup> (-OC=ONH-H). **LRMS (CI)**: 136 (M+H<sup>+</sup>), 153 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). **HRMS (CI)**: found M+H<sup>+</sup>, 136.0045. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> requires, 136.0042.

#### Synthesis of 3b, b'

N-butylamine (15.49g, 0.2118 mol) was added at 50°C to an equimolar quantity of glycerol carbonate (25g, 0.2118 mol). The reaction was kept at 50°C under mechanical stirring for 2 hours. **<sup>1</sup>H NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>): δ in ppm= 5.35-5.20 (m, 2H, -NH), 4.65 (m, 1H, -CHO), 4.1 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OCO), 3.85 (quint, 1H, -CHOH), 3.70 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>OH), 3.60 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OH), 3.10 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>N), 1.45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.3 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>): δ in ppm= 157.0 (C=O), 79.2 (-CHOCO), 75.0 (-CHOH), 68.0 (-CH<sub>2</sub>OCO), 65.0 (-CH<sub>2</sub>OH), 45.0 (-CH<sub>2</sub>N), 34.0 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.5 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.2 (-CH<sub>3</sub>). **IR** (KBr): 3342 cm<sup>-1</sup>(ν-OH), 1697 cm<sup>-1</sup> (ν -OC(=O)NH-), 1543 cm<sup>-1</sup> (-OC=ONH-R). **LRMS (CI)**: 192 (M+H<sup>+</sup>), 209 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). **HRMS (CI)**: found M+H<sup>+</sup>, 192.1228. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub> requires, 192.1236.

#### Synthesis of 3c, c'

N-hexylamine (21.43g, 0.2118 mol) was added at 50°C to an equimolar quantity of glycerol carbonate (25g, 0.2118 mol). The reaction was kept at 50°C under mechanical stirring for 2 hours. **<sup>1</sup>H NMR** (MeOD): δ in ppm= 4.69 (m, 1H, -CHOCO), 4.06 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OCO), 3.78 (quint, 1H, -CHOH), 3.66 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>OH), 3.54 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OH), 3.08 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>NH), 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.3 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (MeOD): δ in ppm= 159.18 (α C=O), 158.88 (β C=O), 77.06 (-CHOCO), 71.69 (-CHOH), 66.94 (-CH<sub>2</sub>OCO), 62.12 (β, -CH<sub>2</sub>OH), 64.21 (α, -CH<sub>2</sub>OH), 41.96 (-CH<sub>2</sub>NH), 33.10 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.58 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.03 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.84 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.54 (-CH<sub>3</sub>). **IR** (KBr): 3342 cm<sup>-1</sup>(ν-OH), 1697 cm<sup>-1</sup> (ν -OC(=O)NH-), 1543 cm<sup>-1</sup> (-OC=ONH-R). **LRMS (CI)**: 220 (M+H<sup>+</sup>), 237 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). **HRMS (CI)**: found M+H<sup>+</sup>, 220.1707. C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub> requires, 220.1705.

#### Synthesis of 3d, d'

N-octylamine (27.40g, 0.2118 mol) was added at 50°C to an equimolar quantity of glycerol carbonate (25g, 0.2118 mol). The reaction was kept at 50°C under mechanical stirring for 2 hours. **<sup>1</sup>H NMR** (MeOD): δ in ppm= 4.69 (m, 1H, -CHOCO), 4.06 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OCO), 3.78 (quint, 1H, -CHOH), 3.66 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>OH), 3.54 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>OH), 3.08 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>NH), 1.48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (MeOD): δ in ppm= 159.18 (α C=O), 158.88 (β C=O), 77.06 (-CHOCO), 71.69 (-CHOH), 66.94 (-CH<sub>2</sub>OCO), 64.21 (α, -CH<sub>2</sub>OH), 62.12 (β, -CH<sub>2</sub>OH), 41.96 (-CH<sub>2</sub>NH), 33.15 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 28.02 (-CH<sub>2</sub>-



O-(2-aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl) polypropylene glycol (12.31g, 0.106 mol) was added at 50°C to an equimolar quantity of glycerol carbonate (25g, 0.2118 mol). The reaction was kept at 50°C under mechanical stirring for 4 hours. **<sup>1</sup>H NMR** (MeOD):  $\delta$  in ppm = 4.69 (m, 1H, -CHOCO), 3.60 (quint, 1H, -CHOH), 4.05 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>O), 3.76 (m, 4H,  $\beta$ , -CH<sub>2</sub>OH), 3.36 (m, 2H,  $\alpha$ , -CH<sub>2</sub>OH), 3.20 (m, 4H, -NH-CH-CH<sub>2</sub>), 7.90 (m, 2H, -NH-CH-CH<sub>3</sub>), 1.03 (t, 6H, -NH-CH-CH<sub>3</sub>), 3.47 (m, 4H\*<sub>n</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 3.62 (m, 2H\*<sub>n</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 1.13 (m, 6H\*<sub>n</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 3.60 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.35 (t, 6H, -O-CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (MeOD)  $\delta$  in ppm = 158.53 ( $\alpha$  C=O), 158.17 ( $\beta$  C=O), 77.04 (-CHO), 71.65 (-CHOH), 69.86 (-CH<sub>2</sub>O), 62.10 ( $\beta$ , -CH<sub>2</sub>OH), 64.24 ( $\alpha$ , -CH<sub>2</sub>OH), 77.73 (-NH-CH-CH<sub>2</sub>), 47.79 (-NH-CH-CH<sub>3</sub>), 19.28 (-NH-CH-CH<sub>3</sub>), 74.51 (-O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 76.80 (-O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 17.77 (-O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 72.25 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 76.30 (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 59.50 (-O-CH<sub>3</sub>). **IR** (KBr): 3342 cm<sup>-1</sup>( $\nu$ -OH), 1697 cm<sup>-1</sup>( $\nu$  -OC(=O)NH-), 1543 cm<sup>-1</sup> (-OC(=O)NH-R). **Maldi-TOF**: Mn= 700, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>4</sub>- (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> with n= 7,72.

#### Synthesis of 3h, h'

N-methylbutylamine (18.46g, 0.2118 mol) was added at 50°C to an equimolar quantity of glycerol carbonate (25g, 0.2118 mol). The reaction was kept at 50°C under mechanical stirring for 2 hours. **<sup>1</sup>H NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  in ppm= 4.13( m, 1H, -CHOCO), 4.23(m, 2H, -CH<sub>2</sub>OCO), 3.90(quint, 1H,-CHOH), 3.77(m,4H,-CH<sub>2</sub>OH), 3.68 (m,2H, -CH<sub>2</sub>OH), 2.90 (m, 6H,-CH<sub>3</sub>N), 2.96 (m, 4H,-CH<sub>2</sub>N), 1.55 (m,4H,-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.33 (m, 4H,-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.96 (t, 6H,-CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  in ppm = 156.18 ( $\alpha$  C=O), 156.39 ( $\beta$  C=O), 79.07(-CHOCO), 68.00(-CH<sub>2</sub>OCO), 74.08 (-CHOH), 62.98 (-CH<sub>2</sub>OH), 66.78 (-CH<sub>2</sub>OH), 34.40 (-N-CH<sub>3</sub>), 51.20 (-N-CH<sub>2</sub>-), 31.30 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 20.50 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.7 (-CH<sub>3</sub>). **IR** (KBr): 3401 cm<sup>-1</sup>( $\nu$ -OH), 1684 cm<sup>-1</sup>( $\nu$  -OC(=O)N-). **LRMS (CI)**: 206 (*M+H*<sup>+</sup>), 223 (*M+NH*<sub>4</sub><sup>+</sup>). **HRMS (CI)**: found *M+H*<sup>+</sup>, 206.1493. C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>4</sub> requires, 206.1501.

#### Synthesis of 3i, i'

N-ethylbutylamine (21.43g, 0.2118 mol) was added at 50°C to an equimolar quantity of glycerol carbonate (25g, 0.2118 mol). The reaction was kept at 50°C under mechanical stirring for 2 hours. **<sup>1</sup>H NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  in ppm= 4.13( m, 1H, -CHOCO), 4.23(m, 2H, -CH<sub>2</sub>OCO), 3.90(quint, 1H,-CHOH), 3.77(m,4H,-CH<sub>2</sub>OH), 3.68 (m,2H, -CH<sub>2</sub>OH), 3.00 (m, 4H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.20 (m, 6H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.96 (m, 4H, -N-CH<sub>2</sub>-), 1.55 (m,4H,-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.33 (m, 4H,-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.96 (t, 6H,-CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  in ppm = 156.19 ( $\alpha$  C=O), 156.41 ( $\beta$  C=O), 79.10 (-CHOCO), 68.03(-CH<sub>2</sub>OCO), 74.10 (-CHOH), 63.00 (-CH<sub>2</sub>OH), 66.80(-CH<sub>2</sub>OH), 42.10 (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.10 (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 48.70 (-N-CH<sub>2</sub>-), 31.61 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 20.52 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.70 (-CH<sub>3</sub>). **IR** (KBr): 3401 cm<sup>-1</sup>( $\nu$ -OH), 1684 cm<sup>-1</sup>( $\nu$  -OC(=O)N-). **LRMS (CI)**: 220 (*M+H*<sup>+</sup>), 238 (*M+NH*<sub>4</sub><sup>+</sup>). **HRMS (CI)**: found *M+H*<sup>+</sup>, 220.1545. C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub> requires 220.1549.

#### Characterization

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were achieved on a Bruker Avance® 300 MHz instrument using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard and equipped with QNP probe (<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C). A preliminary study of <sup>1</sup>H (zg30), J-mod, and dept135 signals, completed with 2D studies (COSY, HSQC) lead to the attribution of the NMR signals. The ratio  $\alpha$  /  $\beta$  isomers

is determined at 293.2K, with zgig  $^{13}\text{C}$  pulse program. In the latest experiments, the delay time D1 is greater than or equal to 30 seconds in order to permit the full relaxation of all nuclei concerned in the assay.

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were measured on a PerkinElmer Spectrum 65 spectrometer. Low resolution mass spectrometry analyses were performed on a triple quadrupole instrument TSQ 700 (thermoquest). Mass calibration was conveniently carried out using the precursor ion  $\text{NH}_4^+$  ( $m/z=18$ ). High resolution mass spectrometry were obtained using the ionization method, CI refers to chemical ionization.

GC (Gas Chromatography) analyses were performed with VARIAN 3900 using a BP20 (SGE) column (12m x 0.53 mm x 1  $\mu\text{m}$ ) in a temperature range of 60-230°C at 30°C/min and 20 min at 230°C, with methanol as dilution solvent. The injector and FID detector temperatures were set at 250°C. The injection volume was 1 $\mu\text{l}$ . Chromatograms were treated by Star Chromatography Workstation v.6.4. Software. O-(2-aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl) polypropylene glycolhydroxyurethane MALDI-TOF spectra were recorded on a MicroMX Waters MALDI apparatus equipped with a 337 nm nitrogen laser with 4ns pulse duration. The samples were dissolved in MeOH and mixed with a solution of the MALDI-TOF matrix (2,5-dihydroxybenzoic acid, NaI).

## Results and Discussion

### *Aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic medium*

#### *Aminolysis reaction with primary amine*

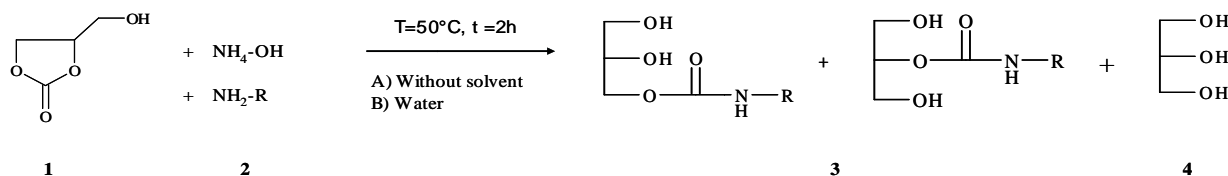
Aminolysis reaction of glycerol carbonate **1** with different amines **2** was carried out at 50 °C for 2h to afford the corresponding  $\alpha$  and  $\beta$  hydroxyurethanes isomers **3** and the secondary product glycerol **4** (**Fig 1**). The reaction was conducted by infrared spectroscopy until the complete disappearance of the  $\mu\text{C}=\text{O}$  bond of the carbonate function (1786  $\text{cm}^{-1}$ ) and the appearance of the  $\mu(\text{OC}(\text{=O})\text{-NHR})$  bond of the urethane unit (1697  $\text{cm}^{-1}$ ). The urethane unit gives also two other bands. The high frequency at 1543  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the ( $\text{-OC}(\text{=O})\text{NH-R}$ ) and the low frequency at 1250  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to  $\mu(\text{C}(\text{=O})\text{-O-C})$  of the glycerol unit.

In the literature, the ratio of  $\alpha$  versus  $\beta$  hydroxyurethanes is generally established in a post reactional phase by spectroscopic methods more particularly by  $^1\text{H}$  NMR [9-10], [22]. The structures of the compounds and the ratio of  $\alpha$  versus  $\beta$  hydroxyurethanes were determined by zgig  $^{13}\text{C}$  NMR (table 2). Figure 2 depicts the zgig  $^{13}\text{C}$  NMR of  $\alpha$  and  $\beta$  N-octylhydroxyurethanes (**3d** and **3d'**) and shows the 65/35 ratio of the former and the latter. We verified the ratio of the selectivity on the signals assignable to the carbonyl carbon signals (**i** and **i'**) that appeared at 159.18 and 158.88 ppm, at the  $\alpha$ -methine carbon signals (**k** and **k'**) at 71.69 and 77.06 ppm but also at the  $\beta$ -methine carbon signals (**l** and **l'**) at 64.21 and 62.12 ppm of the glycerol skeleton. These results were confirmed by HPLC analysis.

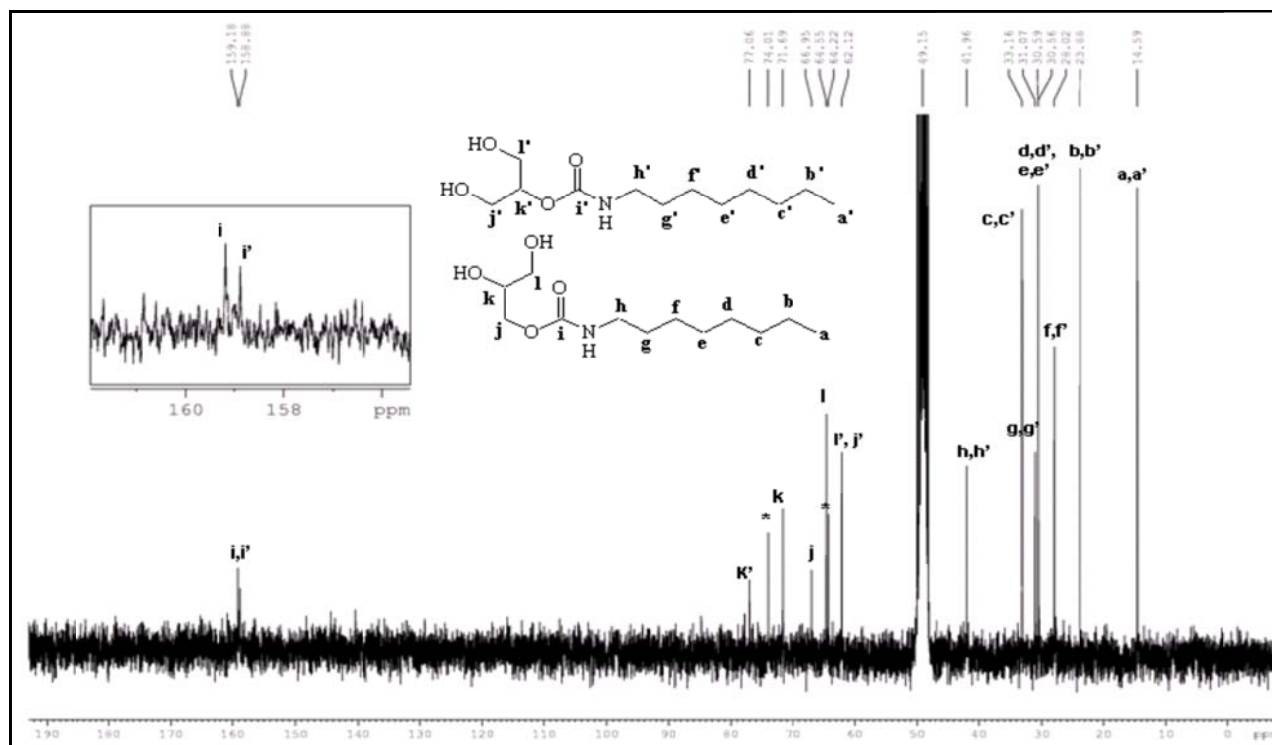
With a 1:1 molar ratio (glycerol carbonate: amine) and a number of carbons of the alkyl chain of the amine inferior or equal to 12, the conversion of glycerol carbonate and the yield of hydroxyurethanes was more than 87%. For longer alkyl chain, the conversion of



glycerol carbonate was weaker and the yield of hydroxyurethanes decreased (runs **12**, **14**). However, increasing the reaction temperature (runs **13**, **15**) and the amine ratio (runs **16-17**) favored the yield of the reaction. The conversion of glycerol carbonate and the yield of hydroxyurethanes were affected by the reaction temperature and the ratio of glycerol carbonate: amine.



**Fig 1** Aminolysis reaction of glycerol carbonate (**3a** and **3a'**:  $\alpha$  and  $\beta$  hydroxyurethane with R= H; **3b** and **3b'**:  $\alpha$  and  $\beta$  N-butylhydroxyurethane with R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **3c** and **3c'**:  $\alpha$  and  $\beta$  N-hexylhydroxyurethane with R= C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **3d** and **3d'**:  $\alpha$  and  $\beta$  N-octylhydroxyurethane with R= C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; **3e** and **3e'**:  $\alpha$  and  $\beta$  N-dodecylhydroxyurethane with R= C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>; **3f** and **3f'**:  $\alpha$  and  $\beta$  N-hexadecylhydroxyurethane R= C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>; **3g** and **3g'**:  $\alpha$  and  $\beta$  O-(2-aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl) polypropylene glycolhydroxyurethane with R= O-(2-aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl) polypropylene glycol.



**Fig. 2** Zgig <sup>13</sup>C NMR (300 MHz, MeOD) of  $\alpha$  and  $\beta$  N-octylhydroxyurethanes (**3d** and **3d'**) obtained from glycerol carbonate and octylamine (\* = glycerol)

The selectivity of the reaction favored  $\alpha$  isomer [7], [11-12]. However, the length of the alkyl chain of the amine affects the regioselectivity of the ring-opening. Herewith, the more the alkyl chain increased, the more the ratio of the  $\beta$  isomer increased (Figure 3). The steric hindrance due to the long alkyl chain of the amine seems to be the main factor responsible for the modification of the rate constants of the ring opening and so the modification of the selectivity of  $\alpha$  versus  $\beta$ . The ratios of  $\alpha$  and  $\beta$  isomers were almost dependent on amines as suggested by prior studies [11] but independent of the reaction temperature (runs **2-3**; **7** and **10**; **12-13**; **14-17**)



A surprising experimental fact is the presence of glycerol. This by-product derives from the aminolysis reaction of glycerol carbonate, more particularly in hydroorganic medium. The presence of glycerol in the medium was conducted by GC analysis. Gas chromatography is an analytical tool that affords simultaneous analysis of the conversion of glycerol carbonate, the formation of hydroxyurethanes and glycerol. Kinetic investigations of the aminolysis reaction were of value in order to evaluate the percentage of glycerol present in the reaction. This type of reaction is fast and the formation of glycerol is significant. As shown in Table 1, in organic medium, the yield of glycerol was stable to be around 10 % whatever the amine used (runs **3**, **5**, **7**, **11**, and **13**). However, this yield decreases depending on the reactivity of the amine (runs **14-17**). A primary amine on a secondary carbon reacts faster than a primary amine on a tertiary carbon. The probable reason of this phenomenon is that the amine plays both roles of catalyst and reagent that affords the ring-opening of the glycerol carbonate to form glycerol and hydroxyurethanes isomers. Moreover, because of forming an intramolecular bond and blockage of carbonyl oxygen, it considerably lowers the susceptibility of the whole hydroxyalkylurethane group to hydrolysis.

**Table 1** Aminolysis reaction of glycerol carbonate with amines

Run	T°C	t (h)	Solvent	Ratio <sup>a)</sup>	Conversion <sup>b)</sup>	$\alpha/\beta$ <sup>c)</sup>	Yield <sup>d)</sup> (%)	Yield of $\alpha$ <sup>e)</sup>	Yield of $\beta$ <sup>f)</sup>	Yield of 4 <sup>g)</sup>	Compounds
<b>1</b>	50	2	water	1:1	100	95/5	69	65	3	31	<b>3a,a'</b>
<b>2</b>	25		-	1:1	78	75/25	73	55	18	5	
<b>3</b>	50	2	-	1:1	100	75/25	91	68	23	9	<b>3b,b'</b>
<b>4</b>	50		water			78/22	79	62	17	21	
<b>5</b>	50	2	-	1:1	100	71/29	90	64	26	9	<b>3c,c'</b>
<b>6</b>			water			75/25	86	65	22	14	
<b>7</b>	50		-		100	65/35	90	63	27	10	
<b>8</b>	50	2	water	1:1	100	70/30	88	62	26	11	<b>3d,d'</b>
<b>9</b>	50		DMSO		95	55/45	83	43	43	12	
<b>10</b>	60		-		100	65/35	89	63	27	11	
<b>11</b>	50	2	-	1:1	98	57/43	87	49	37	11	<b>3e,e'</b>
<b>12</b>	50	2	-	1:1	80	49/51	73	36	37	7	<b>3f,f'</b>
<b>13</b>	80	2	-	1:1	100		90	44	46	10	
<b>14</b>	50	2		1:1	20		18	9	9		
<b>15</b>	80	2		1:1	44		42	21	21		
<b>16</b>	80	2	-	1:1.4	60	51/49	58	29	28	2	<b>3g,g'</b>
<b>17</b>	90	4		1:1.4	100		98	50	48		
<b>18</b>	50	2	-	1:1	50		49	29	21		<b>3h,h'</b>
<b>19</b>	80	4	-	1:1.4	95	58/42	95	58	42	1	
<b>21</b>	50	2		1:1	30		29	15	13		
<b>22</b>	80	4	-	1:1.4	70	52/46	69	36	32	1	<b>3i,i'</b>
<b>23</b>	90	4		1:1.8	95		94	49	43		

<sup>a)</sup>Molar ratio of glycerol carbonate versus amine

<sup>b)</sup>Conversion of glycerol carbonate determined by GC analysis.

<sup>c)</sup>Selectivity of  $\alpha$  versus  $\beta$  by zig <sup>13</sup>C NMR

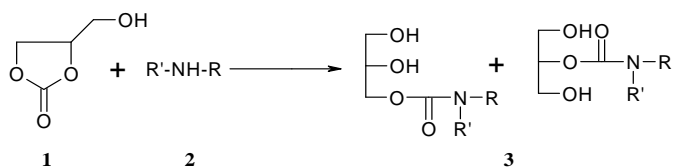
<sup>d)</sup>Yield of hydroxyurethanes

<sup>e)</sup>Yield of  $\alpha$  and  $\beta$  calculated

§Yield of glycerol determined by GC analysis.

### Aminolysis reaction with secondary amine

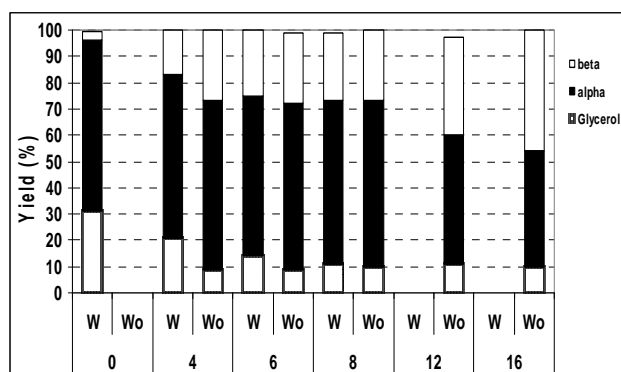
The reaction of **1** with secondary amine **2** (figure 3) was carried out in the same conditions as for primary amines. The reaction was monitored by infrared spectroscopy until the complete disappearance of the  $\mu\text{C}=\text{O}$  bond of the carbonate function ( $1786\text{ cm}^{-1}$ ) and the appearance of the  $\mu(\text{OC}(\text{=O})\text{-N-})$  bond of the carbamoyl unit ( $1684\text{ cm}^{-1}$ ). As summarized in Table I, the conversion reached respectively 50% and 30% with N-methyl (**run 18**) and N-ethylbutylamine (**run 21**). The probable reason of this lower conversion of glycerol carbonate is the weaker nucleophilicity of the secondary amine and the hydrophobic character of the alkyl chain. The conversion of the glycerol carbonate was improved by increasing either the reaction temperature or the reagent concentration. The reaction of glycerol carbonate with secondary amine was dependent on the reaction temperature, the ratio of the reagents and the amine. Furthermore, the use of secondary amine instead of primary amine improved the selectivity towards  $\beta$  isomer and limited the hydrolysis side reaction. This is probably due to the lower basicity ( $\text{pK}_b$  butylamine=3.55;  $\text{pK}_b$  N-methylbutylamine= 3.1) and the higher steric hindrance of the secondary amine.



**Fig 3** Aminolysis reaction of glycerol carbonate with secondary amine (**3 h** and **3h'**:  $\alpha$  and  $\beta$  N-methylbutylhydroxyurethane with R=  $\text{CH}_3$  and R'=  $\text{C}_4\text{H}_9$ ; **3 i** and **3i'**:  $\alpha$  and  $\beta$  N-ethylbutylhydroxyurethane with R=  $\text{C}_2\text{H}_5$  and R'=  $\text{C}_4\text{H}_9$ )

*Aminolysis reaction of glycerol carbonate in hydroorganic medium*

Aminolysis of the glycerol carbonate with several amines **2** in water at 50 °C affords hydroxyurethanes **3** and the by-product glycerol **4** (Figure 1). The hydroorganic medium is initially made of glycerol carbonate, aliphatic amine and water that represent two competitive nucleophiles, the one being weaker than the other. Reagents are miscible with water as much as aliphatic amines have less than 12 carbon atoms. When using water as a solvent, side reactions must be considered such as the decomposition of glycerol carbonate into glycerol that decreases yields of products. Glycerol carbonate is susceptible to glycerol and carbon dioxide formation at low temperature in the presence of 5% water under stirring. This decomposition is favored in the presence of bases [27]. The nucleophilic addition of the amine on the cyclocarbonate competes with the chemical instability of the reagent in the presence of aqueous amines.



**Fig 4** Yield of  $\alpha$ ,  $\beta$  and glycerol in function of the number of carbon atoms of the primary amine determined by GC analysis and  $^{13}\text{C}$  NMR (W=water, Wo= without water).

As shown in Figure 4, the more the alkyl chain increases, the less glycerol is formed. Moreover, the ratio in  $\beta$  isomer increases with the number of carbon atoms. Indeed, the differing hydrophobicity of the amine is a probable reason for this clear difference. Octylamine that contains a considerable degree of hydrophobic structure may have excluded water from the carbonate moieties to prevent its solvation effect and then limiting the decomposition of glycerol carbonate.

The formation of the by-product glycerol as a function of reaction time was investigated for different aminolysis reactions. Its formation was monitored by GC analysis. We have found some differences in the rate of the reaction and the formation of glycerol as a by-product between the different nitrogen nucleophiles. The reaction in the presence of ammonium hydroxide is very fast. It leads to a quick and total conversion of glycerol carbonate in about 15 minutes into glycerol along with the formation of short chain hydroxyurethane. At 5 minutes reaction time, glycerol was calculated to be 15%. After this time, the hydrolysis of urethane function takes place and the percentage of glycerol increases progressively as a function of time. At 2 hours, the hydrolysis product was 30%. For longer alkyl chain primary amines, it is readily apparent that the rate of formation of glycerol is slower. At 15 min reaction time, the decomposition of residual glycerol carbonate started already and the glycerol yield was calculated to be 6.5 % for

butylamine, 5.8% for hexylamine and 5.5% for octylamine. At the end of the reaction time, the glycerol yield was calculated to be 21 % (run **4**), 14 % (run **6**) and 11% (run **8**) for reactions with butylamine, hexylamine and octylamine, respectively. The reaction was complete after 2 hours leading to a total consumption of glycerol carbonate (Figure 5). For short chain amines, the competition between aminolysis and decomposition of glycerol carbonate favored the decomposition as water easily reached the cyclocarbonate which is not the case for longer hydrophobic amines. Even if the nucleophilic addition of amines remains the principal reaction, the presence of water in basic conditions enhances the parallel decomposition reaction of glycerol carbonate into glycerol.

In the progress of the aminolysis reaction of glycerol carbonate, the rates of the reaction were in the order of **2a**>**2b**>**2d**, indicating the less reactivity of **2d** and **2b** toward **2a**. Since the reactivity of **2a** was higher than that of **2b** and **2d**, we calculated the reaction rate constants  $k$  in order to evaluate the difference in reactivity. The kinetic disappearance of the amine and cyclic carbonate (i.e. glycerol carbonate) was studied by several authors [19, 22, 28, 29]. However, the kinetic formation of glycerol as a by-product of the aminolysis reaction has never been demonstrated.

The reaction rates are expressed by Eq. (1).

$$-dC/dt = k C^2 \quad (C: \text{concentration of } \mathbf{1}) \quad (1)$$

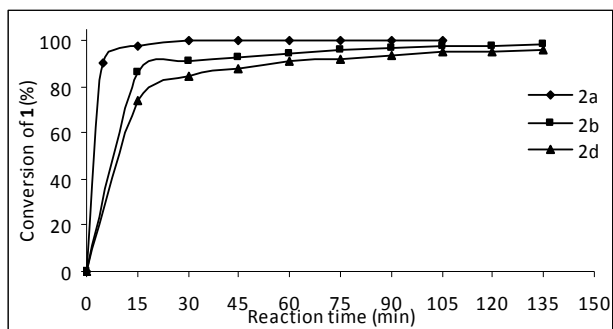
Eq. (1) can be transformed to Eq. (2).

$$1/C - 1/C_0 = kt \quad (2)$$

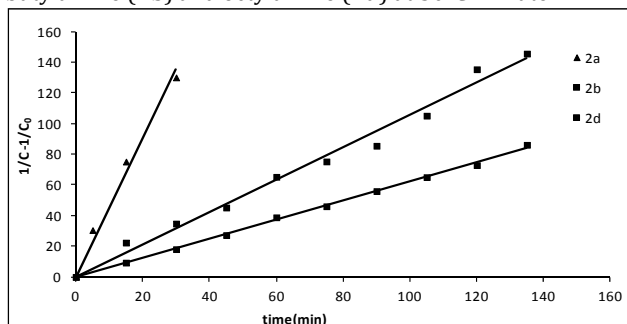
Figure 6 illustrates the correlation between reaction time and  $1/C - 1/C_0$ , where linear relationships through the origin can be observed, demonstrating the validity of the premise above. The slopes of the lines provided the reaction rate constants:  $k_{2a} = 4.5035 \text{ (g.g.min}^{-1}\text{)}$ ,  $k_{2b} = 1.054 \text{ (g.g.min}^{-1}\text{)}$  and  $k_{2d} = 0.6223 \text{ (g.g.min}^{-1}\text{)}$ , respectively. These results confirm the reactivity of every amine used in the aminolysis of glycerol carbonate. In conclusion, the use of water as a solvent enhances the by-product formation significantly, i.e. the decarboxylation of glycerol carbonate, and the rate of formation of glycerol is much faster.

Next, we studied the aminolysis reaction of glycerol carbonate with octylamine in solvent medium (runs 8 and 9) in order to study the effect of the solvent on the ratio of  $\alpha$  versus  $\beta$  and the amount of glycerol formed. We found that the presence of glycerol is affected by the solvent polarity.

In the case of water, the selectivity of  $\alpha$  versus  $\beta$  is affected by water presence (runs **4**, **6**, **8**). However, with organic solvents the selectivity of  $\alpha$  versus  $\beta$  is slightly dependant on solvent polarity [11, 22-21].



**Fig 5** Disappearance of glycerol carbonate in the aminolysis reaction of glycerol carbonate with ammonia (**2a**), butylamine (**2b**) and octylamine (**2d**) at 50°C in water.



**Fig 6** Time-(1/C-1/C<sub>0</sub>) relationships in the aminolysis reaction of glycerol carbonate with ammonia (**2a**), butylamine (**2b**) and octylamine (**2d**) at 50°C in water.

## Conclusion

We have investigated the aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic and hydroorganic media, giving two hydroxyurethanes isomers and a by-product glycerol. We elucidated the ratio and the structures of  $\alpha$  and  $\beta$  hydroxyalkylurethanes isomers obtained by the reaction of **1** with amines. The conversion of glycerol carbonate and the yield of hydroxyurethanes were dependent on the reaction temperature and the ratio of the amine added. The ratio of the isomers was determined by zigzag  $^{13}\text{C}$  NMR giving the same results as those determined by gas chromatography. The ratio in  $\alpha$  hydroxyalkylurethane was higher than that of  $\beta$  isomer using primary amine and approximately the same with secondary amine. Moreover, the selectivity of  $\alpha$  versus  $\beta$  was independent of the reaction temperature but dependent on the solvents and amines structures. We also demonstrated the non negligible formation of glycerol as a by-product. The quantity of glycerol depends on the reactivity of the amine and the presence of water in the medium. The presence of water affects the formation of  $\beta$  isomer and increases the formation of glycerol. This effect is reduced with longer alkyl chain. Finally, aminolysis reaction of glycerol carbonate with secondary amine promotes the condensation reaction and limits the formation of the hydrolysis product.

## References

1. Thomson T (2005), Polyurethanes as specialty chemicals: principles and applications, CRC Press, 208 pages, US.
2. Meier- Westhues U (2007), Polyurethanes: coatings, adhesives and sealants, Vincentz Network GmbH& Co KG, Hannover.

3. Figovsky O (2005), Nonisocyanate Polyurethane: Synthesis, nano-structuring and application. *J of Mendeleev Chem Soc*, 33:31-36.
4. Oertel, G (1993), *Polyurethane Handbook*, 2<sup>nd</sup> edn. Hanser Publishers, 770 pages, Munich.
5. Mikheev VV, Svetlakov NV, Sysoev VA, Gumerova RH (1983), *Z. Org. Khim.*, 19:498-503.
6. Rokicki G, Lazinski R (1987), Epoxy resins modified by carbon dioxide, *Angew Makromol*, 148: 53-66.
7. Kihara N, Endo T (1993), Synthesis and properties of poly (hydroxyurethane) s, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 31:2765-2773.
8. Kihara N, Makabe K, Endo T(1996), Polycondensation of  $\omega$ -hydroxy carboxylic acid derived from L-phenylalanine and ethylene carbonate, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 34:1819-1822
9. Tomita H, Sanda F, Endo T (2001), Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethane from cyclic carbonates with amines: substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 39:3678-3685.
10. Tomita H, Sanda F, Endo T(2001), Self-polyaddition of six-membered cyclic carbonate having Fmoc-protected amino group: novel synthetic method of polyhydroxyurethane, *Macromolecules*, 34:7601-7607.
11. Tomita H, Sanda F, Endo T (2001), Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five cyclic carbonate and diamine based on the model reaction, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 39:851-859.
12. Webster DC, Crain AL(2000), Synthesis and application of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings, *Prog. Org. Coat.*, 40:275-282.
13. Darensbourg DJ, Holtcamp MW(1996), Catalyst for the reaction of epoxides and carbon dioxide, *Coord Chem Rev*, 153:155-174.
14. Aresta M, Dibenedetto A, Nocito F, Pastore C(2006), A study on the carboxylation to glycerol carbonate with carbon dioxide: the role of the catalyst, solvent and reaction conditions, *J. Mol. Catal A.: Chemical*, 257, 149-153.
15. Mouloungui Z, Yoo J-W (2003), Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate, *Stud Surf Sci Cat*, 146:757-760.
16. Takagaki A, Iwatani K, Nishimura S, Kohki E (2010), Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst, *Green Chem*, 12:578-581.
17. Okutsu M, Kitsuki T, method for manufacturing cyclic carbonates, U.S. Patent 6,495,703, 2002.
18. Vieville C, Yoo JW, Pelet S, Mouloungui Z (1998), Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO<sub>2</sub> in the presence of zeolites and ion exchange resins, *Catalysis Letters*, 56:245-247.
19. Burgel T, Fedtke M (1991), Reactions of cyclic carbonates with amines studies for curing process, *Polym Bull*, 27: 171-177.

20. Ubaghs L, Fricke N, Höcker H (2004), Polyurethanes with pendant hydroxyl groups: synthesis and characterization, *Macromol Rapid Commun*, 25:517-521.
21. Rousseau J, Rousseau C, Lynikaite B, Sackus A, De Leon C, Rollin P, Tatibouet A (2009), Tosylated glycerol carbonate, a versatile bis-electrophile to access new functionalized glycidol derivatives, *Tetrahedron*, 65:8571-8581.
22. Couvret D (1990), Acrylic monomers containing a cyclic carbonate function, *Makrom Chem*, 191:1311-1319.
23. Garipov RM, Sysoev VA, Mikheev VV, Zagidullin AI, Deberdeev RY(2003), *Dokl Phys Chem*, 393:289-292.
24. Baizer MM, Clark JR, Smith E (1957), Reaction of 4-methyldioxolone-2 with aqueous ethylamine, *J Org Chem*, 22: 1706-1707.
25. Malkemus JD (1949), Hydroxycarbamates and process of producing same, U.S. Patent 2,627,524.
26. Ochiai B, Satoh Y, Endo T (2005), Nucleophilic addition in water based on chemo-selective reaction of cyclic carbonate with amine, *Green Chem*, 7:765-767.
27. Mateo, S.; Mouloungui, Z.; unpublished results.
28. Tomita H, Sanda F, Endo T(2001), Reactivity comparison of five and six-membered cyclic carbonates with amines: basic evaluation for synthesis of polyhydroxyurethanes, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 39:162-168.
29. Ochiai B, Matsuki M, Miyagawa T, Nagai D, Endo T(2005), Kinetic and computational studies on aminolysis of bicyclic carbonates bearing alicyclic structure giving alicyclic hydroxyurethanes, *Tetrahedron*, 67:1835-1838.

## ANNEXE V : Publication 2

## Article EJLST : « Synthesis of five and six-membered cyclic glycerilic carbonates bearing exocyclic urethane functions »

## Synthesis of Five and Six-membered Cyclic Glycerilic Carbonates bearing Exocyclic Urethane Functions

NOHRA Bassam<sup>1,2</sup>, CANDY Laure<sup>1,2</sup>, BLANCO Jean-François<sup>3</sup>, RAOUL Yann <sup>4</sup>, MOULOINGUI Zephirin <sup>1,2</sup> \*

<sup>1</sup> University of Toulouse; INP-ENSIACET ; LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle); F-31030 Toulouse, France.

<sup>2</sup> INRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France.

<sup>3</sup> University of Toulouse; INP-ENSIACET; LGC (Laboratoire de Génie chimique); F-31030 Toulouse, France.

<sup>4</sup> Proléa, Sofiprotéol, 11 rue de Monceau, 75378, Paris, France.

Five (5CGC) and six (6CGC) membered cyclic glycerilic carbonates having exocyclic urethane functions, as potential monomers for polyurethanes and polycarbonates, were prepared by two different routes: “two-steps” and the “one-pot” synthesis. For the “two-steps” route, based on the consecutive aminolysis and transesterification reactions, a catalyst screening has been performed. Phosphazene showed the best catalytic activity and provided 5CGC and 6CGC in appreciable amounts whereas the other catalysts favored 5CGC formation. An increase in molar ratio of DMC increased the yield and the conversion. In the “one-pot” synthesis, where aminolysis and transesterification were simultaneous, a competition between products formation was demonstrated. In addition to the formation of mono-hydroxyurethanes and glycerilic cyclic carbonates (5CGC and 6CGC), the fast aminolysis of 6CGC and the slower aminolysis of 5CGC was responsible for a partial dihydroxyurethanes production. The controlled and combined effects of catalyst and DMC excess acting as solvent and reagent allowed to selectively controlling the aminolysis and the transesterification reactions. The same reaction conditions were used for the synthesis of bicyclic carbonates. These new molecules enriched with urethane functions, provided novel and more environmentally friendly synthons for the synthesis of polyurethanes without the use of phosgene or isocyanate.

**Keywords:** Glycerol carbonate · Hydroxyurethane · Glycerol · Aminolysis · Transesterification · Five-membered cyclic glycerilic carbonate · Six-membered cyclic glycerilic carbonate·

## 1 Introduction

The synthesis of carbonates, especially five (5CC) and six-membered (6CC) cyclic carbonates, has received much attention lately due to their potential application as polycarbonates and polyurethanes [1-2]. In the past, phosgene, a highly toxic and corrosive reagent, was used to prepare 5CC and 6CC [3-4]. Cyclic carbonates were also available by insertion of carbon dioxide into an epoxide. The literature reports on the catalysed synthesis of alkylene carbonates from oxiranes or oxetanes and CO<sub>2</sub> [5-8].

Actually, 5CC and 6CC are mainly synthesized by transesterification. The synthesis of 5CC can be achieved by the reaction of 1,2-propanediol or ethylene glycol with dialkyl carbonates catalyzed by metal or organo catalysts whereas the synthesis of 6CC was achieved by the reaction of 1,3-propanediol with dialkyl carbonate [9]. This reaction has been described with different substituents [10] or catalysts [11, 12] and the effect of the chain length on whether the formation of cyclic carbonates or polymers has been demonstrated [9, 13]. Endo *et al.*[14] have reported a method of cyclic carbonate synthesis from propane-1,3-diols and ethyl chloroformate in the presence of a stoichiometric amount



of triethylamine. The application of alkylammonium hydrogen carbonate reagents to fatty acid chlorohydrins substrates has been demonstrated to give fatty cyclic carbonates, in 84-90 % purified yields [15]. The lipase catalysed (900% w/w of the diol) transesterification reaction between dialkyl carbonate and diol in an acetonitrile-toluene solvent system for the synthesis of trimethylene carbonate monomer has also been studied [16]. Lately, Pyo et al. showed the possibility to synthesize 6CC with functional groups by lipase-mediated reaction in a solvent free medium [17]. Cyclic carbonates can be also obtained by the polymerization of 1,2 and 1,3 alkylene diols and then the depolymerisation of the respective linear polycarbonates at high temperature and in the presence of catalysts such as Sn (II), Mn (II), Fe (II) and Mg (II) chlorides, carbonates and oxides [14, 18]. The patent literature on the preparation of 5CC and 6CC is then fairly extensive [19-22].

Glycerol is one of the 12 "Top value added chemicals from biomass" [23]. The utilization of glycerol is a theme of great academic and industrial interest because of its large availability as valuable by-product in the manufacturing of biodiesel [24]. Several conversion processes are described in the literature that transforms glycerol into useful materials [24-28]. Among them are essentially the 1st generation chemicals like 1,2- and 1,3-alkylene diols and glycerol carbonate. As already noticed, the transesterification of 1,2- and 1,3-alkylene diols with dialkyl carbonates provides 5CC and 6CC monomers. However, these cyclocarbonates do not present additional chemical functionalities and especially exocyclic urethanes functions that could allow a direct application for the synthesis of polyhydroxyurethanes. As 1st generation derivative, only glycerol carbonate presents an oxygenated potential and a chemical structure permitting to forecast the obtaining of such molecules. In the case of glycerol carbonate, hydrophobic functional 5CC having exocyclic urethane functions were prepared from (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl chloroformate and 3-chloro-1,2-propanediol. These monomers were reacted with polyamine for the synthesis of amphiphilic branched poly (ethyleneimine)s having antibacterial properties [29]. Glycerol carbonate can also be employed as a source to mixed carbonate, which reacted with diamines to obtain polyurethanes without the use of hazardous isocyanates [30-31].

5CC and 6CC undergo number of reactions with various nucleophiles. The most explored reaction of cyclic carbonate has been that of aminolysis. Aminolysis reaction gives rise to two isomers depending on the presence of the urethane function at  $\alpha$  or  $\beta$  position [32]. The reaction rate of the six-membered cyclic carbonates at 30-70 °C is known to be 29 to 62 times larger than those of the five-membered one with hexylamine and the activation energy for the reaction of the six-membered cyclic carbonate with primary amine was smaller than that of the five-membered one [33]. In this paper, we report the influence of medium engineering on the reaction of glycerol carbonate with dimethyl carbonate for the preparation of new five (5CGC) and six (6CGC) membered cyclic glycerylic carbonate molecules bearing exocyclic urethane functions. Two different routes named "two-steps" and "one-pot" were studied. For the first route, 5CGC and 6CGC were obtained by two consecutive reactions: the aminolysis of glycerol carbonate followed by a transesterification reaction of the formed hydroxyurethanes molecules.

More precisely, the nucleophilic addition of several primary amines ( $\text{NH}_2\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $n=4, 8, 16$ ) on glycerol carbonate lead to hydroxyurethanes (HU) isomers which reacted afterwards with DMC in the presence of different catalysts: phosphazene ( $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P=NC}(\text{CH}_3)_3$ ), sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 2,4-pentanedionato zinc ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$ ) and potassium tertiary butoxide ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ). The catalytic activity was evaluated by the  $^{13}\text{C}$  NMR quantitative measurement of reagents conversions and yield of 5CGC and 6CGC. The effect of the length of the alkyl chain of the reacted amine on the selectivity of 5CGC versus 6CGC was also studied. For the second route, all the reactants were mixed at the same time in the medium and the reaction was carried out using phosphazene base. Kinetic investigation was achieved by HPLC to determine the ratio of the products formed in the medium during the course of the reaction. We demonstrated the possible transformation from a 5CC having exocyclic hydroxyl group (glycerol carbonate) to a

mixture of 5CGC and 6CGC having exocyclic urethane functions. The great influence of the medium was also reported. Choosing to work under diluted or concentrated conditions had consequences on conversions, yields and selectivities. Finally, we transposed our results to the synthesis of bicyclic carbonates having two exocyclic urethane functions.

## 2 Materials and Methods

### 2.1. General

Glycerol carbonate (Huntsman, 99.5%), butylamine (Sigma Aldrich, 99.5 %), octylamine (Sigma Aldrich, 99%), hexadecylamine (Fluka,  $\geq$  92%), hexamethylenediamine (Sigma Aldrich, 98%), dimethyl carbonate (Sigma Aldrich, 97%) were used as received. Acetonitrile (HPLC grade) was purchased from Merck (Germany). Phosphazene  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ , (2,4 pentanedionato) zinc ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$ ), sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and potassium tertiary butoxide ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ) were obtained from Sigma Aldrich.

### 2.2. Analytical methods

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were achieved on a Bruker Avance® 300 MHz instrument using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard and equipped with QNP probe ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). A preliminary study of  $^1\text{H}$  (zg30), J-mod, and dept135 signals, completed with 2D studies (COSY, HSQC) lead to the attribution of the NMR signals. The selectivity of  $\alpha$  versus  $\beta$  and 5CGC versus 6CGC isomers, but also the residual reagents (glycerol carbonate and amine), were determined at 293.2K, with zgig  $^{13}\text{C}$  pulse program. In the latest experiments, the delay time D1 is greater than or equal to 30 seconds in order to permit the full relaxation of all nuclei concerned in the assay.

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were achieved on a PerkinElmer Spectrum 65 spectrometer. Low resolution mass spectrometry analyses were performed on a triple quadrupole instrument TSQ 700 (thermofisher). Mass calibration was conveniently carried out using the precursor ion  $\text{NH}_4^+$  ( $m/z=18$ ). High resolution mass spectrometry was performed using the chemical ionization method. HPLC analyses were performed on a Dionex chain using Chromasil® Performance (C18-A,  $250 \times 4.6\text{mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ) column and a precolumn ( $20 \times 4.6 \text{mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ) (Varian, France) at  $30^\circ\text{C}$  with a UVD340U diode-array UV detector ( $\lambda=205 \text{nm}$ ) at a flow rate of  $1 \text{ml/min}$  using acetonitrile/water as elution solvents. The injection volume was  $20 \mu\text{l}$ . Chromatograms were treated by Chromeleon software. GC-MS analyses were recorded on a Hewlett-Packard Agilent HP 6890 GC instrument with a capillary column ( $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ ) and a Thermo-Scientific triple quadrupole TSQ 700 mass detector.

Scans were performed from 80 to 650  $m/z$  at rate of 1.0 scans/s. The oven temperature program was: initial temperature  $95^\circ\text{C}$ , hold for 1 min, ramp at  $15^\circ\text{C/min}$  to  $200^\circ\text{C}$ , hold for 2 min, ramp at  $15^\circ\text{C/min}$  to  $300^\circ\text{C}$ , hold for 5 min. The injector transfer line temperature was set to  $250^\circ\text{C}$ . Measurements were performed in the split-split mode using helium as carrier gas (flow rate  $1.0 \text{mL/min}$ ).

### 2.3. Computational calculations

Computational calculations were performed with Scigress® using DFT-B88LYP functional to optimize the physical properties. The initial conformations and geometries were obtained by molecular mechanics calculations. The Log POE and the dipole moment ( $\mu$ ) were estimated by this method.

### 2.4. Catalytic synthesis of Alkyl-Carbamic acid 2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylmethylester (4) and Alkyl-carbamic acid 2-oxo-[1,3]dioxan-5-yl ester (5)

#### 2.4.1. "Two-steps" synthesis (a)



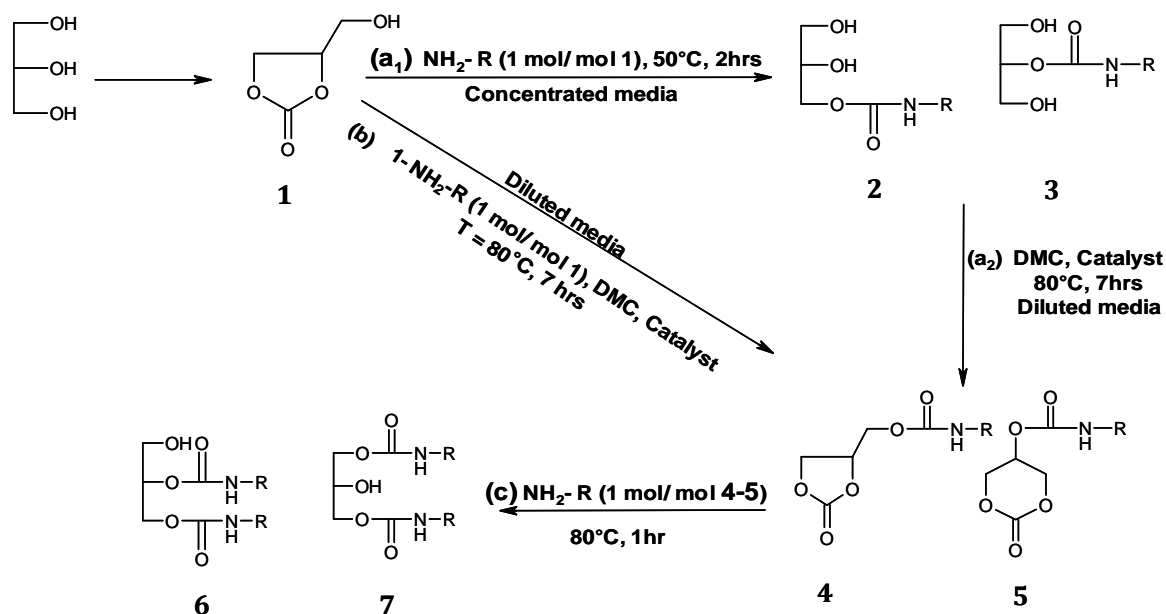
4.27 (m,2H, -CH<sub>2</sub>O-(C=O)-O-CH-), 4.88 (m,1H, -CHO-(C=O)-O-), 4.53 (t,4H, -CH<sub>2</sub>O-(C=O)-O-CH<sub>2</sub>-), 3.89 (m,1H,-CHO-(C=O)-NH-). **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, MeOD): δC (ppm) = 154.90 (**4C** -O-(C=O)-O-), 155.40 (**5C** -O-(C=O)-O-), 158.70 (**4C** -(C=O)-NH-), 158.87 (**5C** -(C=O)-NH-), 14.27 (**CH**<sub>3</sub>), 22.84 (**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.98 (**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.44 (**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.51 (**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.70-29.85 (**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 26.87 (**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-), 32.08 (-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>- NH-), 41.18 (**CH**<sub>2</sub>-NH), 63.48 (**4C** CH<sub>2</sub>O-(C=O)-NH-), 61.58 (**4C** CH<sub>2</sub>O-(C=O)-O-CH-), 74.60 (**4C** CHO-(C=O)-O-), 66.11 (**5C** CH<sub>2</sub>O-(C=O)-O-CH<sub>2</sub>-), 70.72 (**5C** CHO-(C=O)-NH-). **IR** (KBr): 3342 cm<sup>-1</sup>(ν-NH), 1706 cm<sup>-1</sup> (ν-OC(=O)NH-), 1793 and 1814 cm<sup>-1</sup> (-O(C=O)-O-). **LRMS (CI)**: 386 (M+H<sup>+</sup>), 403 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). **HRMS (CI)**: M+H<sup>+</sup>, 386.2906. C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>N<sub>5</sub>O.

## 2.6. Synthesis of Butyl-carbamic acid 1-butylcarbamoxyloxymethyl-2-hydroxy-ethyl ester (**6A**) and Butyl-carbamic acid 3-butylcarbamoxyloxy-2-hydroxy-propylester (**7A**)

N-butylamine (15.49g, 0.212 mol) was added at 80°C to an equimolar quantity of 5CGC and 6CGC (0.212 mol). The reaction was kept at 80°C under mechanical stirring for 1 hour. Residual butylamine was removed by washing the product solution with 1% aqueous HCl. **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, MeOD): δH (ppm) = 0.93 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (m, 4H,-CH<sub>2</sub>), 1.47 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.09 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>-NH), 4.06 (**6A** m, 2H,- CH<sub>2</sub>O-(C=O)-NH-), 4.17 (**7A** m, 2H, -CH<sub>2</sub>O-(C=O)-NH-), 3.95 (**7A** m, 1H, -CHOH), 3.65 (**6A** m, 2H, - CH<sub>2</sub>OH), 4.80 (**6A** m,1H,-CHO-(C=O)-NH-). **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, MeOD): δC (ppm) = 158.94 ((C=O)- NH-), 158.55 ((C=O)-NH-), 14.25 (**CH**<sub>3</sub>), 21.03 (**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 33.10 (**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.62 (**CH**<sub>2</sub>-NH), 64.52 (**CH**<sub>2</sub>O-(C=O)-NH-), 66.60 (**CH**<sub>2</sub>O-(C=O)-NH-), 62.01 (**CH**<sub>2</sub>OH), 69.26 (**CHOH**), 64.52 (**CHO**-(C=O)- NH-). **IR** (KBr): 3342 cm<sup>-1</sup>(ν-NH), 1706 cm<sup>-1</sup> (ν-OC(=O)NH-). **LRMS (CI)**: 291 (M+H<sup>+</sup>), 308 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). **HRMS (CI)**: M+H<sup>+</sup>, 291.1028. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>O.

## 3 Results and discussion

The synthesis of 5CGC and 6CGC was studied by two different routes (**Scheme 1**) that consisted in the combination of an aminolysis and a transesterification reaction. For the first route, the two reactions were consecutive (a) whereas they were simultaneous in the second route (b). The first one is a two steps reaction (a). The aminolysis reaction (a1) of glycerol carbonate **1** with different amines at 50°C for 2 hours affords α and β HU isomers (**2** and **3**) [32] that react in a second step (a2) with DMC in the presence of a catalyst at 80°C for 7 hours to form the corresponding 5CGC (**4**) from α HU and 6CGC (**5**) from β HU. In the two steps process, the medium can be considered as concentrated and free from catalyst during the aminolysis whereas DMC and the methanol generated as a by-product acted as reactants but also as solvents for the catalyzed transesterification reaction. For the one pot synthesis (7 hrs, 80°C), as all the reagents are mixed at the same time with the catalyst, the transesterification can occur as soon as the aminolysis provides HU isomers. The effects of catalyst and dilution of the medium benefit to both aminolysis and transesterification.



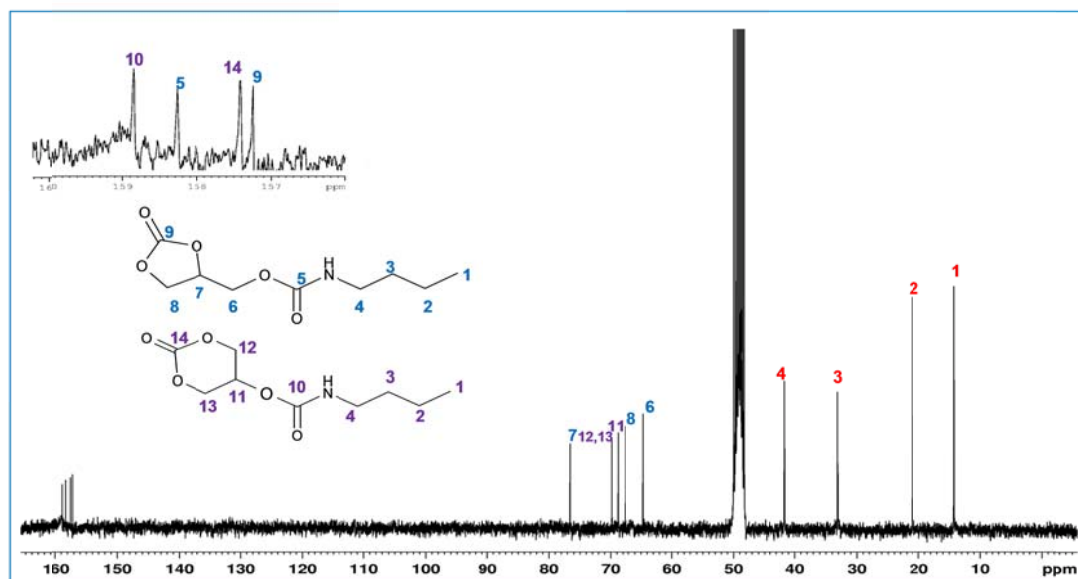
**Figure 1.** “Two-steps” (a<sub>1</sub> and a<sub>2</sub>) and “one-pot” (b) routes for the synthesis of 5CGC and 6CGC (**4A** and **5A**: R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **4B** and **5B**: R= C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; **4C** and **5C**: R= C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) and their aminolysis (**6A** and **7A**: R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) by the route (c).

### 3.1 Characterization of 4, 5, 6 and 7

<sup>13</sup>C NMR was the analytical tool to achieve a complete study of the media. It allowed quantitatively measuring the conversion of  $\alpha$  and  $\beta$  HU and the yield of 5CGC and 6CGC. It then also provided  $\alpha/\beta$  HU and 5CGC/6CGC selectivities. Moreover, the quantitative evaluation of residual reactants and of eventual by-products was also possible. This method was completed by reversed HPLC whose analytical conditions were optimized to separate of  $\alpha$  and  $\beta$  HU from 5CGC and 6CGC. The composition in water/acetonitrile of the eluent varied depending on the length of the alkyl chain. Due to the unavailability of standard compounds, the qualitative HPLC analyses were only performed for the kinetics study in the one-pot process. Assuming identical response factors for HU and CGC, the composition of the raw media may be calculated by area percentages, also leading to a quick evaluation of the  $\alpha/\beta$  HU and 5CGC/6CGC selectivities.

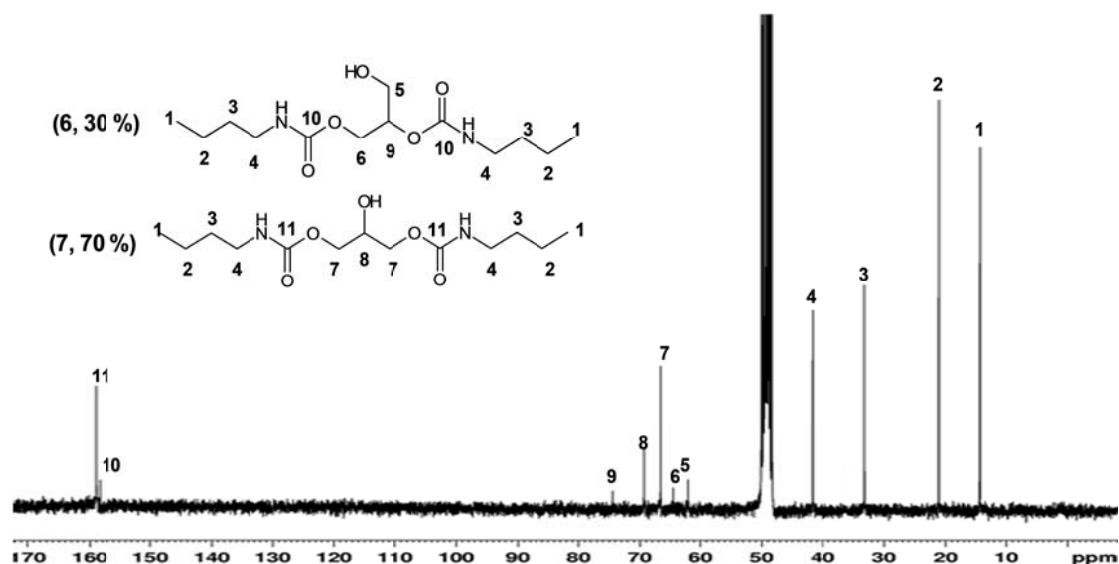
To develop the NMR method, the structural elucidation of 5CGC and 6CGC was needed as the <sup>13</sup>C NMR study of HU has already been performed [32]. At the end of the two-steps synthesis, raw media were concentrated under reduced pressure to remove residual DMC and methanol. Pure 5CGC and 6CGC were obtained by liquid/liquid extraction using chloroform/water (70/30). 5CGC and 6CGC having exocyclic urethane functions are hydrophobic systems and are found in the organic-CHCl<sub>3</sub> phase. The composition of the media was determined by low resolution mass spectrometry and <sup>13</sup>C NMR before and after purification.

As an indicator, infrared spectroscopy showed the presence of two bands at 1785 and 1800 cm<sup>-1</sup> corresponding to the cyclic carbonyl functions of 5CGC and 6CGC. The chemical shifts were elucidated by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR. In the <sup>13</sup>C NMR spectrum (**figure 2**) the carbonyl carbon atom signals **9** and **14** at  $\delta$ = 157.23 ppm and  $\delta$ = 157.41 ppm proved the presence of the two cyclocarbonates in the medium. The carbonyl carbon atom signals of the urethane **5** and **10** at  $\delta$ = 158.24 and  $\delta$ = 158.84 ppm corresponded to the exocyclic urethane carbonyl function.



**Figure 2.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Butyl-Carbamic acid 2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylmethylester (4A) and Butylcarbamic acid 2-oxo-[1,3]dioxan-5-yl ester (5A) in MeOD.

The structural elucidation was completed by the study of the NMR spectrum of the products resulted from the aminolysis reaction on cyclic glyceric carbonates. The characteristic carbon carbonyl signals (9 and 14) of the 5CGC and 6CGC disappeared after reaction with butylamine (**figure 3**). The signals at  $\delta = 69.26$  (carbon 8, figure 3) and  $\delta = 62.01$  ppm (carbon 5, figure 3) are characteristic for isomer 7 and 6, respectively.



**Figure 3.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Butyl-carbamic acid 1-butylcarbamoyloxymethyl-2-hydroxy-ethyl ester (6A) and Butyl-carbamic acid 3-butylcarbamoyloxy-2-hydroxy-propylester (7A) in MeOD.

### 3.2 "Two-steps" synthesis of 5CGC and 6CGC

#### 3.2.1. Aminolysis of glycerol carbonate

The first step is the total aminolysis reaction of glycerol carbonate with primary amines without the use of catalyst and solvent. In a previous publication [32], it was shown that the selectivity of the reaction favored the formation of  $\alpha$  isomer and that the lengths of the alkyl chain of the amine affects the regioselectivity of the ring-opening. A short alkyl

chain favored  $\alpha$  isomer's formation whereas, when the length of the alkyl chain increases, the ratio  $\alpha/\beta$  reaches the 50/50 equilibrium. This result was confirmed as the  $\alpha/\beta$  ratios for the step **a1** were 75/25, 65/35 and 49/51 for C4, C8 and C16 respectively. In addition to  $\alpha$  and  $\beta$  HU, the aminolysis reaction product is made of 10% glycerol whatever the amine used. The presence of glycerol is due to the catalytic role of the amine used as reagent and came from the partial carbonate glycerol's decomposition in basic conditions [32]. This catalytic effect also promotes the aminolysis in concentrated conditions.

### 3.2.2 Transesterification of $\alpha$ and $\beta$ HU

The second step is the transesterification of  $\alpha$  and  $\beta$  HU using DMC as a carbonate source. The reaction was performed for 7 hours at 80°C without shifting the equilibrium by methanol continuous removal. We studied the effects of the catalyst and of the molar ratio of HU to DMC for HU having a C<sub>4</sub> alkyl chain (2A and 3A) but also the effect the alkyl chain's length of the HU. The parameters were the yield in 5CGC and 6CGC and the 5CGC/6CGC selectivity and they were both quantitatively evaluated by <sup>13</sup>C NMR.

#### Effect of the catalyst

The formation of 5CGC and 6CGC from  $\alpha$  and  $\beta$  HU without using any catalyst was negligible (run **1**, table 1). The conversion of  $\alpha$  HU was poor and reached 10% whereas no  $\beta$  HU was converted even if an excess of DMC was used. Different catalysts were evaluated for the transesterification of  $\alpha$  (2A) and  $\beta$  (3A) with DMC to yield 5CGC and 6CGC (Table 1, Figure 4). Using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as catalyst (run **2**); the conversion rate of  $\alpha$  HU reached 35% whereas still no conversion of  $\beta$  HU was detected. Three other catalysts tested demonstrated a good activity towards the transesterification reaction. For (2.4 pentanedionato) zinc and potassium tertiary butoxide, the conversion rates of  $\alpha$  HU reached 71 and 74%, respectively. However, for these catalysts, the conversion of  $\beta$  HU was very weak and the presence of the 5CGC was predominant. For phosphazene, the highest conversion of  $\alpha$  and  $\beta$  HU was observed and reached 86% and 75%, respectively.

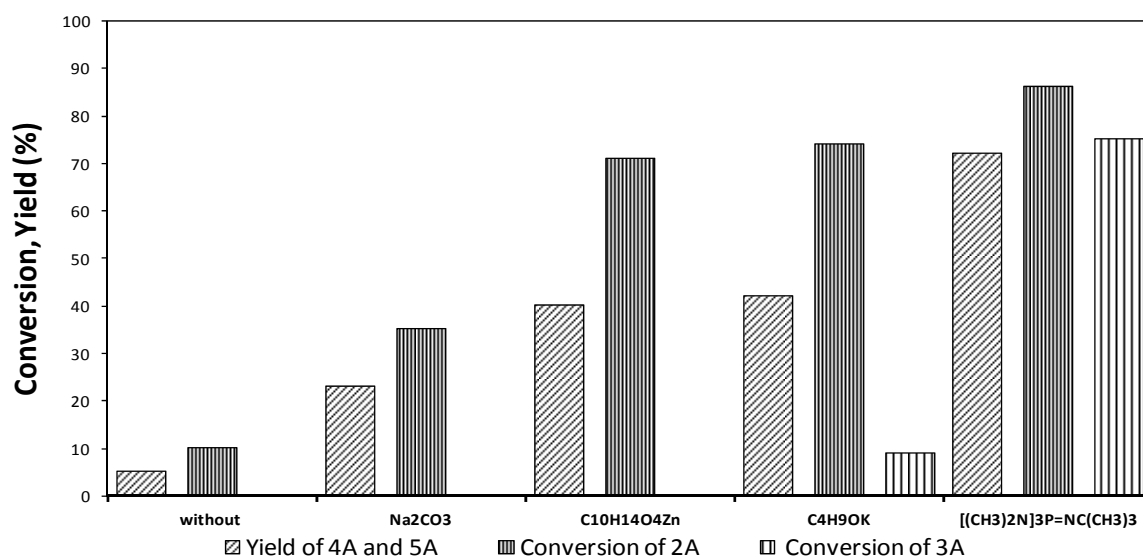
We can classify the catalytic activity in the descending order of: [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]P=NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK > C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Zn >> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The basic phosphazene catalyst promotes the transesterification reaction and also affects the regioselectivity of the ring closure. In contrary to the other catalysts, phosphazene facilitates the transesterification of  $\beta$  isomer. It can be stated that for the synthesis of cyclic carbonates, a higher basicity of the catalysts leads to higher conversion of  $\alpha$  and  $\beta$  HU.

This suggests that the base-catalyzed transesterification shifts the equilibrium and that the reaction mechanism proceeds through an alkoxide anion. The first step is a reaction between the weak acid proton of one of the two primary hydroxyl groups of  $\alpha$  and  $\beta$  isomers and the basic catalyst to yield the corresponding anion plus the conjugated acid (BH) of the base. Taking into account the low acidity of the hydroxyl group, a strong base will be needed in this step. In the second step, the oxide anion attacks the carbonyl carbon of a DMC molecule leading to formation of the methyl hydroxyl urethane carbonate intermediate plus a methoxide anion which reacts with the base conjugated acid (BH) formed in the first step, yielding methanol and regenerating the base (step 3). Finally, in the fourth step the methyl hydroxyl urethane carbonate undergoes a cyclization reaction through a nucleophilic attack of the oxygen from the secondary hydroxyl group to the carbonyl carbon yielding 5CGC and 6CGC plus methanol.

In the base catalyzed transesterification between HU and DMC, it is easily conceivable that the first step for the generation of an active species is the acid-base interaction between a hydroxyl group and the basic catalyst. In this context, the generation of the active species from sodium carbonate and potassium tertiary butoxide seemed to be much more difficult than that from phosphazene.



Moreover, the activity of a catalyst is greatly affected by the dissolution time and the degree of dissolution: the more soluble the catalyst, the higher the catalytic activity, suggesting that the transesterification proceeds mostly in a homogeneous way [35]. Therefore, the significantly lower activity of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  can be ascribed in part to its lower solubility in the reaction mixture. Liquid phosphazene has the highest solubility in the system and acts as a homogeneous catalyst. Although the competition between  $\alpha$  and  $\beta$  HU isomers demonstrated the preference for the formation of 5CGC using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$  and  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ;  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$  catalyst proved its efficiency for the transesterification of  $\beta$  isomer to give 6CGC. Hereupon, the use of phosphazene affects the conversion of the HU and the regioselectivity of the ring closure. Indeed, the reactivity of  $\alpha$  HU is higher than that of  $\beta$  HU. This is due to the accessibility of the two hydroxyl groups in the transesterification reaction. The highest conversion of  $\beta$  isomer gives the highest selectivity of the 6CGC and the highest yield of the cyclic carbonates. Observations with Zsig 13C NMR spectroscopy showed no or poor conversion of the  $\beta$  HU to 6CGC with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$  and  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  whereas it showed a good conversion using  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ . With this catalyst, after one hour reaction, HPLC analyses showed that the conversion of  $\alpha$  HU has started while no conversion of  $\beta$  isomer has occurred. Three conditions are necessary for an optimal activity of the catalyst used in the transesterification reaction between HU and DMC: i) close contact between basic catalytic sites and HU isomers, ii) catalyst base strength must be high enough to abstract a proton from the primary hydroxyl group of the HU and iii) the dissolution time and the degree of dissolution of the catalyst, the transesterification reaction proceeds mostly in a homogeneous way.



**Figure 4.** Influence of the catalyst on the transesterification of  $\alpha$  and  $\beta$  N-butylHU (2A, 3A) with DMC (DMC/HU=2, 7 hrs, 80°C); Conversions (%) of  $\alpha/\beta$  N-butylHU and yield (%) of 5CGC and 6CGC calculated by Zsig 13C NMR.

#### Effect of molar ratio DMC/HU

The transesterification has been achieved with an excess of DMC reactant to shift the equilibrium. Ratios of 2 or 3 moles DMC/mole HU were tested with the 4 different catalysts. The molar ratio DMC/HU affects the conversion of HU to CGC and the selectivity 5CGC/6CGC. The GC-MS analysis of the post-reaction mixture indicated the presence of the 5CGC and 6CGC (4-5) as well as  $\alpha$  and  $\beta$  isomers (2-3).

For a ratio DMC/HU of 2 (runs 2, 4, 6, 8), the reaction product still contained significant amount of HU molecules. Using a higher excess of DMC (runs 3, 5, 7, 9), the conversion of  $\alpha$  and  $\beta$  HU increased and the yield of 5CGC/6CGC was improved. More precisely, with a threefold excess of DMC, the conversion of  $\beta$  HU significantly increased whereas the



conversion of  $\alpha$  HU was only slightly higher (**table 1**, runs **3**, **5**, **7** and **9**). Using phosphazene with a threefold excess of DMC, 5CGC and 6CGC were formed in significant amount. The probable reason is that the solubility of the system increased with the increase of DMC concentration [35]. It is likely that the increased concentration of DMC in the reaction solution improved the interaction of the catalyst with HU isomers and so the better accessibility to  $\beta$  isomer. Therefore, no additional solvent was needed as the excess of DMC works as both reactant and solvent. As reactant, DMC in excess shifts the equilibrium to the products. As a solvent, DMC is an inexpensive, environmentally benign chemical having interesting solvating properties, low toxicity and high biodegradability. It can be easily removed as an azeotropic mixture with methanol at the end of the reaction.

**Table 1.** Catalytic transesterification synthesis of 5CGC and 6CGC by route **a2**.

Run	DMC/HU	Catalyst	Conv. $\alpha^a$	Conv. $\beta^b$	5CGC/6CGC <sup>c</sup>	Yield 5CGC+6CGC
1	2	-	10	0	100/0	5
2	2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35	0	100/0	23
3	3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	52	27	85/15	39
4	2	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Zn	71	0	100/0	40
5	3	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Zn	76	17	90/10	49
6	2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	74	9	93/7	42
7	3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	78	30	81/19	50
8	2	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> P=NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	86	75	63/37	72
9	3	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> P=NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	92	78	68/32	76

#### Effect of the length of the HU alkyl chain

The effect of the alkyl chain length of the HU on this reaction was studied using phosphazene as catalyst, with a DMC/HU ratio of 2. The series include molecules substituted with alkyl chains of different length (with  $n=4, 8, 16$ ). At 7 hours, the conversion of  $\alpha$  versus the length of the alkyl chain was in order of C4 (86%) > C8 (79%) > C16 (71%). The more the length of the alkyl chain of the HU increases, the more the conversion and the yield decreases. This result suggests that the transesterification of HU closely correlates to their Log POE parameter that increases with the length of the alkyl chain. Log POE C4 HU (0.231) < Log POE C8 HU (1.816) << Log POE C16 HU (4.986). Indeed, the differing hydrophobicity of the HU is a probable reason for this clear difference. C16 HU that contains a considerable degree of hydrophobic structure may have rejected dimethyl carbonate and then limited the transesterification of hydroxyl groups.

**Table 2.** Catalytic transesterification synthesis of 5CGC and 6CGC by route a2: effect of the alkyl chain's length.

Run	Alkyl chain	Initial $\alpha/\beta^a$	Conv. $\alpha^b$	Conv. $\beta^c$	Yield 5CGC+6CGC <sup>d</sup>
8	C <sub>4</sub>	75/25	86	75	72
10	C <sub>8</sub>	65/35	79	68	64
11	C <sub>16</sub>	49/51	71	62	57

a) Initial selectivity of  $\alpha/\beta$  obtained by route a1 calculated by zgig 13C NMR

b,c) Conversions (%) of  $\alpha$  and  $\beta$  HU calculated by zgig 13C NMR (7 hrs, 80°C, DMC/HU=2, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]P=NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

d) Yield (%) of 5CGC and 6CGC calculated by zgig 13C NMR

### Other reaction products

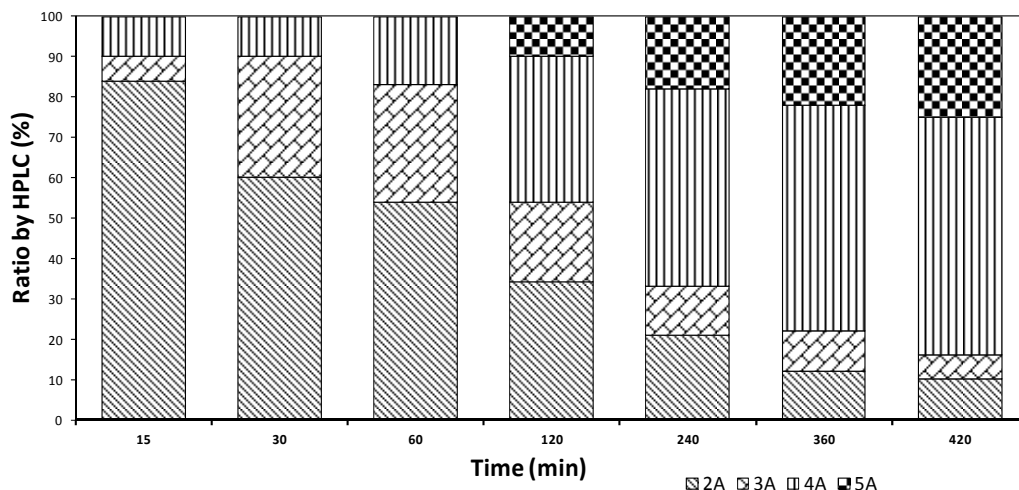
Glycerol is the secondary product from the reaction of glycerol carbonate **1** with amine [32]. The presence of glycerol carbonate (**1**) in the reaction medium was due to the transesterification of glycerol with DMC in the presence of basic catalysts such as phosphazene [35, 36].

### 3.3. "One-pot" synthesis of 5CGC and 6CGC

For an industrial purpose, achieving simultaneously both reactions (aminolysis and transesterification) may represent an improvement of the productivity of the process by decreasing the total reaction time and reactant's handling. Nevertheless, the effects of this strategy on conversions, yields and selectivities of the products had to be studied before to conclude on its interest. This route describes an in-situ reaction, coupling of the total aminolysis and the catalytic transesterification reaction. All the reagents were mixed in the medium at the same time and the reaction was held at 80°C for 7 hours under reflux. We studied the "one-pot" synthesis of 5CGC and 6CGC using phosphazene base and DMC/GC ratio of 3. The reaction was carried out under equilibrium conditions without methanol removing.

#### 3.3.1. Ratio of products formation versus time

In order to illustrate the evolution of the reaction versus time, kinetic investigations were of value. We firstly focus only on HU isomers and CGC products. **Figure. 5** show the ratios of **2**, **3**, **4** and **5** in function of time determined by HPLC analysis. The results reported herein account for the both consecutive reactions: i) aminolysis of glycerol carbonate with N-butylamine and ii) the transesterification of  $\alpha$  and  $\beta$  HU. At 15 minutes reaction, the aminolysis of glycerol carbonate (**1**) formed 84% of  $\alpha$  isomer (**2**) and only 5% of  $\beta$  isomer (**3**). Consecutively, the transesterification of  $\alpha$  isomer (**2**) was also shown to form 5CGC (**4**) in an amount of 10% approximately from the whole ratio of the products. At 30 min, more  $\beta$  isomer (**3**) was formed ( $\approx 30\%$ ) and the quantity of 5CGC (**4**) remains stable. At 1 hour reaction, the formed quantity of  $\beta$  isomer (**3**) remains stable and the consumption of  $\alpha$  isomers went on to form 5CGC (**4**). At 2 hours reaction, 6CGC (**5**) was obtained and the consumption of  $\beta$  isomer (**3**) went on. After that, a competition between the consumption of **2** and **3** and the formation of **4** and **5** was demonstrated. At 7 hours, 59% of **4** and 25 % of **5** were formed. This first approach of the raw media demonstrated the competition between aminolysis and transesterification and the differing reactivities of each HU isomer.



**Figure 5.** Kinetic study of the one pot synthesis of 5CGC and 6CGC (phosphazene, 80°C, DMC/HU=3). Ratios of **2A**, **3A**, **4A** and **5A** determined by HPLC analysis.

### 3.3.2. Other reaction products

In the “one-pot” route (**b**), other reactions must be considered like the formation of N-dibutylurea (**8**) that results from the reaction of butylamine with DMC at 80°C in the presence of phosphazene. Interestingly, the presence of glycerol in the aminolysis reaction and the presence of side reactions in the transesterification reaction of the “one-pot” route could be explained by the catalytic activity of the amine [32].

Increasing the DMC/GC ratio increases the percentage of **4A** and **5A** in the medium. At a molar ratio of 2, a competition between the products formation will be held like the consumption of  $\beta$  isomer (**3A**) to form 6CGC (**5A**) and its aminolysis to form 1,2-hydroxyldiurethane (**6A**). As already known, the reactivity of 6CC is higher than that of 5CC due to the larger ring-strain in six-membered carbonate rings [33]. That explains the higher amount of **6** instead of **7** in the medium. An excess of DMC will promote the transesterification reaction and limit the aminolysis of the 6CGC.

### 3.4. Comparison of “two-steps” versus “one-pot” routes

The “two-steps” synthesis affords the highest yields whatever the molar ratio DMC/HU in the medium. However, the yield of 5CGC (**4A**) and 6CGC (**5A**) decreases with the “one-pot” synthesis due to the presence of secondary products (**6**, **7** and **8**), consuming these molecules. In the “one-pot”, the selectivity 5CGC/6CGC was displaced towards 6CGC formation thanks to the easier dissolution of  $\beta$  isomer in the system. The dissolution of  $\beta$  isomer was afforded by the presence of a system GC (**1**)/ DMC/ liquid catalyst in the medium. Working with the “two-steps” route which is 2 hours longer than the “one-pot” process, allowed reaching higher yields of CGC but the final media was poorer in 6CGC.

Economically, an improvement of the productivity of the process by decreasing the total reaction time and reactant’s handling is a very important parameter. By engineering the medium, it is possible to select experimental conditions according to the objective: high yields in CGC or a well-targeted selectivity.

**Table 3.** Composition (%) of the final media, yield and selectivity in CGC determined by zgig 13C NMR (amine= NH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, phosphazene, 80°C).

Run	Process	DMC/CG	Composition (%)								Yield (%)	Selectivity
			4A	5A	2A	3A	1	6	7	8	4A+5A	4A/5A
8	a	2	45	33	7	9	4	0	0	0	72	63/37
9	a	3	59	20	5	11	5	0	0	0	76	68/32
10	b	2	31	21	15	9	7	11	2	4	51	59/41
11	b	3	44	24	10	8	7	0	0	5	64	64/35

### 3.5. Reactivity comparison of 5CGC and 6CGC

An aminolysis reaction, at 80°C for 1 hour, of 5CGC and 6CGC with a 1.0 eq of butylamine (**4** and **5**) was studied. As aforementioned, the reactivity of 6CC is higher than that of 5CC [33]. The aminolysis reaction of 5CGC and 6CGC shows a faster ring-opening for the 6CGC as, after 20 min, a total consumption of this molecule was observed. The results were in agreement with those obtained by Keul et al. [37]. Due to the asymmetry of the substituted 5CGC, two regioisomers **6** and **7** are expected (**Figure 1**) whereas only regioisomer **6** is obtained from 6CGC.

### 3.5. Effect of the urethane function on the cyclic carbonate

We deliberately focused our work toward hydrophobic exocyclic urethane functions since these are widely used to turn the hydrophilic properties of the glycerol carbonate afforded by the presence of intramolecular hydrogen bonds between the hydroxyl and carbonyl groups. As aforementioned, a CHCl<sub>3</sub>/water liquid/liquid extraction leads to the separation of glycerol carbonate in the aqueous phase from 5CGC and 6CGC in the organic phase. This could be explained by the Log POE value (**Table 4**) of glycerol carbonate and 5CGC having exocyclic urethane function, determined by computational calculation. Log POE increases by adding urethane functions, Log POE GC (-0.061) < Log POE HU (0.231) < Log POE CGC (1.251). Aminolysis of glycerol carbonate affords an increase of the Log POE from -0.061 to 0.231 even in the presence of hydroxyl groups, and so on the transesterification of hydroxyurethanes affording 5CGC and 6CGC increases the log POE to 1.251. Indeed, the differing hydrophobicity is a probable reason for this clear increase of Log POE. Moreover, the dipole moment ( $\mu$ ) increases by passing from GC ( $\mu$ = 4.411 Debye) to 5CGC ( $\mu$ = 5.607 Debye).

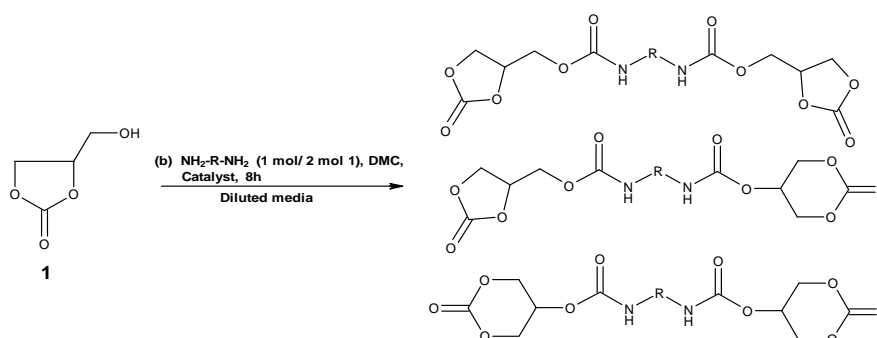
**Table 4.** Log POE and dipole moment ( $\mu$ ) of **1** and **2A**, **3A** and **4A**, **5A**.

Properties	GC ( <b>1</b> )	$\alpha$ and $\beta$		5CGC and 6CGC	
		( <b>2A</b> )	( <b>3A</b> )	( <b>4A</b> )	( <b>5A</b> )
Log POE	-0.061	0.231		1.251	
$\mu$ (debye)	4.411	4.502	3.949	5.607	6.474

### 3.6. Extension on the synthesis of Bis5CGC, Bis6CGC and Bis56CGC

The synthesis of bicyclic carbonates was carried out using the “one-pot” route (**b**) at 90°C for 8 hours without methanol removal. A DMC/GC ratio of 4 was necessary for a total conversion of hydroxyl groups. The final medium was a homogeneous liquid. The control of the medium engineering achieved by the implementation of the solubilizing properties of DMC and methanol, combined to the use of a strong basic liquid catalyst also provided optimal conditions for the synthesis of biscyclocarbonates. The selectivity 5CGC/6CGC was calculated to be 70/30. Statistically, three different bicyclic carbonates forms could be obtained: bis5CGC, Bis6CGC and Bis56CGC

corresponding to respective conversions of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\alpha\beta$  HU isomers (intermediate reaction) (**Figure 6**). The selectivity of the bis5CGC/bis6CGC was not affected by the use of diamine [30, 34]. The same 5CGC/6CGC ratio was obtained for primary mono or diamine having short alkyl chain length.



**Figure 6.** “One-pot” (b) scheme for the synthesis of Bis5CGC, Bis6CGC and Bis56CGC with R= C6H12.

## 4 Conclusion

New 5CGC and 6CGC were successfully synthesized by “two-steps” and “one-pot” routes and characterized. The results obtained provide the following conclusions:

- The two-steps route consisted in two consecutive reactions. The total aminolysis of glycerol carbonate in a concentrated medium without the use of a catalyst was carried out at 50°C for 2 hours. It afforded 2 HU isomers in a ratio  $\alpha/\beta$  varying versus the length of the alkyl chain. The isomers were transesterified in a second step using different catalysts at 80°C for 7 hours.
- Good yields and conversions were obtained using phosphazene.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$  and  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  afforded mostly 5CGC whereas phosphazene proved its efficiency for the both transesterification of  $\alpha$  and  $\beta$  isomers to provide 5CGC and 6CGC respectively. The activity of a catalyst is greatly affected by the dissolution time and the degree of dissolution. As phosphazene was the more soluble catalyst, it presented the higher catalytic activity and promoted the homogeneous transesterification process.
- Higher yields and conversions were obtained for DMC/HU ratios higher than 2. DMC playing both a role of reagent and solvent increased the system compatibility. The reaction was also affected by increasing the length of the alkyl chain. The best conversion of HU isomer was given with the shorter alkyl chains of the HU.
- For the “one-pot” synthesis that is an in-situ reaction coupling of the aminolysis and transesterification reactions, a competition of the products was shown during the course of the reaction. Moreover, this route favored the formation of side reactions like the aminolysis of 6CGC and the formation of dialkyl urea.
- The “two-steps” synthesis affords the highest yield of 5CGC/6CGC and the “one-pot” synthesis gives a better conversion of  $\beta$  isomer and a better selectivity of the 6CGC. By medium engineering, it is possible to select experimental conditions according to the objectives: high yields in CGC or a well- targeted selectivity.

- The transesterification of glycerol to glycerol carbonate was also possible using phosphazene base.
- Cyclic carbonates having exocyclic urethane functions are hydrophobic systems widely used to switch the hydrophilic properties, Log POE and the dipole moment of glycerol carbonate.

Finally, results used for the synthesis of monofunctional cyclic carbonates were transposed to the synthesis of bifunctional cyclic carbonates. In the future, Bis5CGC, Bis6CGC and Bis56CGC will be used for the synthesis of polycarbonates and poly (hydroxyl urethanes) having terminal urethane functions.

## 5 References

- [1] J.Guan, Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao, Q. Zheng, Progress in study of non-isocyanate Polyurethane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 6517– 6527.
- [2] G.T. Howard, Biodegradation of Polyurethane : a review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2002, 49, 245-252.
- [3] G. Rokicki, R. Lazinski, Epoxy resins modified by carbon dioxide, *Angew. Makromol.* 1987, 148, 53-66.
- [4] R.M. Burk, M.B. Roof, A safe and efficient method for conversion of 1,2- and 1,3- diols to cyclic carbonates utilizing triphosgene, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 395-398.
- [5] R. Nomura, A. Ninagawa, H. Matsuda, Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides in the presence of organoantimony compounds as novel catalysts, *J. Org.Chem.* 1980, 45, 3735-3738.
- [6] Calo, V., A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts, *Organic Letters* 2002, 4, 2561-2563.
- [7] W. Kuran, Active sites, nature and mechanism of carbon dioxide-propylene oxide copolymerization and cyclization reactions employing organozinc-oxygen catalysts, *Appl. Organomet Chem.* 1991, 5, 191-194.
- [8] D.J. Darensbourg, P. Ganguly, W. Choi, Metal salen derivatives as catalysts for the alternating copolymerization of oxetanes and carbon dioxide To afford polycarbonates, *Inorg. Chem.* 2006, 45, 3831-3833.
- [9] WH. Carothers, FJ. Van Natta, Studies on polymerization and ring formation. III. Glycol esters of carbonic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 1930, 52, 314-318.
- [10] (a) S. Sarel, LA. Pohoryles, The stereochemistry and mechanism of reversible polymerization of 2,2-disubstituted 1,3- propanediol carbonates, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 4596-4599. (b) S. Sarel, LA. Pohoryles, R. Ben Shoshan, Organic Carbonates. IV.1a,b,c Factors Affecting Formation of Homologous Cyclic Carbonates., *J. Org. Chem.* 1959, 24, 1873-1880.
- [11] A-C. Albertson, M. Sjoeling, Homopolymerization of 1,8-Dioxan-2-one to High Molecular Weight Poly(Trimethylene Carbonate), *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1992, 29, 43-54.

- [12] B. Hu, RX. Zhuo, CL. Fan, Synthesis of copolymer of 1,3-dioxan-2-one and 2-hydroxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinane, *Polym. Adv. Technol.* 1998, 9, 145-149.
- [13] G. Rokicki, Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers, *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 259-342.
- [14] J. Matsuo, K. Aoki, F. Sanda, T. Endo, Substituent Effect on the Anionic Equilibrium Polymerization of Six-Membered Cyclic Carbonates. *Macromolecules*, 1998, 31, 4432-4438.
- [15] J.A. Kenar, I.D. Tevis, Convenient preparation of fatty acid ester carbonates, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2005, 107, 135-137.
- [16] H. Tasaki, K. Toshima, S. Matsumura, Enzymatic Synthesis and Polymerization of Cyclic Trimethylene Carbonate Monomer with/without Methyl Substituent, *Macromol. Biosci.* 2003, 3, 436-441.
- [17] S-H. Pyo, P. Persson, S. Lundmark, R. Hatti-Kaul, Solvent-free lipase-mediated synthesis of six-membered cyclic carbonates from trimethylolpropane and dialkyl carbonates, *Green. Chem.* 2011, 13, 976-982.
- [18] E.W. Spanagel, W.H. Carothers, Macrocyclic Esters, *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 929- 934.
- [19] H. Krimm, HJ. Buysh, Cyclic carbonic acids and derivatives, *US patent* 4, 501, 905, 1983.
- [20] Y.M. Kiso, Preparation of cyclic carbonate, Mitsui Petrochemical industries Ind., *US patent* 0, 300, 794, 1988.
- [21] J.H. Clements, 6-membered cyclic carbonates, *US patent* 03, 089, 424, 2003.
- [22] H-J. Buysh, Process for the preparation of cyclic carbonates having 6-membered, *US patent* 5, 861, 107, 1997.
- [23] T.Werpy, G. Peterson, Top value added Chemicals from biomass, U.S. department of Energy 2004, Vol. 1, 67 pages.
- [24] C-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y-X. Fan, G.Q. Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 527-549.
- [25] M. Roice, K.P. Subhashchandran, A.V. Gean, J. Franklin, V.N. Rajasekharan Pillai, Synthesis and characterization of glycerol dimethacrylate cross-linked polymethyl methacrylate: a resin for solid phase peptide synthesis, *Polymer* 2003, 44, 911-922.
- [26] P. Wittlich, A. Themann, K.D. Vorlop, Conversion of glycerol to 1,3-propanediol by a newly isolated thermophilic strain, *Biotechnol. Lett.* 2001, 23, 463-466.
- [27] J.M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts, *Appl. Catal. A : Gen.*, 2000, 227, 181-190.
- [28] C. Vieville, J.W. Yoo, S. Pelet, Z. Mouloungui, Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation in supercritical CO<sub>2</sub> in the presence of zeolites and ion exchange resins, *Catal. Lett.* 1998, 56, 245-247.

- [29] N. Pasquier, H. Keul, E. Heine, M. Moeller, B. Angelov, S. Linser, R. Willumeit, Amphiphilic branched Polymers as Antimicrobial agents, *Macromol. Biosci.* 2008, *8*, 903-915.
- [30] L. Ubaghs, N. Fricke, H. Keul, H. Hocker, Polyurethanes with pendant hydroxyl groups: synthesis and characterization, *H. Macromol. Rapid Commun.* 2004, *25*, 517-521.
- [31] J.M. Bernard, Process for the preparation of Polyhydroxy-urethanes, *FR patent*, 2, 911, 878, 2008.
- [32] B. Nohra, L. Candy, J.F. Blanco, Y. Raoul, Z. Mouloungui, Aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic and hydroorganic medium, *JAOCs* 2012, DOI: 10.1007/s11746-011-1995-5.
- [33] H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amine, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, *39*, 162-168.
- [34] H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonates and diamine based on model reaction, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, *39*, 851-859.
- [35] F.S. Simanjuntak, T.K. Kim, T. Lee, B.S. Ahn, H.S. Kim, H. Lee, CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: isolation and characterization of an active Ca species, *Applied Catalysis A: General* 2011, *401*, 220-225.
- [36] J.R. Ochoa-Gomez, O. Gomez-Jimenez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodriguez, C. Ramirez-Lopez, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M.C. Villaran-Velasco, Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: catalyst screening and reaction optimization, *Applied Catalysis A: General* 2009, *366*, 315-324.
- [37] Y. He, H. Keul, M. Moller, Synthesis, characterization, and application of a bifunctional coupler containing a five- and six-membered ring carbonate, *Reactive & functional polymers* 2011, *71*, 175-186.





## **Synthèse et caractérisation de polyhydroxyuréthanes glycéroliques à haut poids moléculaires**

Des nouvelles voies de synthèse sont proposées pour la préparation des hydroxyuréthanes et polyhydroxyuréthanes glycéroliques, sans isocyanate, à partir de composés biosourcés fournisseurs de groupements cyclocarbonates hautement réactifs vis-à-vis des amines, diamines, polyamines. Les fournisseurs de groupement cyclocarbonate sont le carbonate de glycérol et le nouveau synthoon bifonctionnel l'acrylate de carbonate de glycérol. Des hydroxyuréthanes ou polyhydroxyuréthanes glycéroliques polyoxygénés et polyazotés ont été ainsi élaborés via ces nouveaux intermédiaires cyclocarbonates glycéroliques en substitution des carbonates cycliques d'origine fossile comme les carbonates d'alkylènes.

La stratégie d'élaboration des polyhydroxyuréthanes glycéroliques à haut poids moléculaire s'appuie sur la réactivité séquencée de l'acrylate de carbonate de glycérol : réaction d'Aza-Michaël sur le groupement éthylénique de l'acrylate et réaction d'aminolyse par ouverture de cycles carbonates à 5- chaînons. Selon la nature des polyamines, on prépare des polymères de poids moléculaire supérieur à 40000 g/mol, d'aspects gel, mousse ou résine selon que les pontages linéaires ou interchaînes prédominent. Des réseaux chimiques intramoléculaires sont constitués par l'établissement des liaisons hydrogène entre les sites O-H ou N-H et l'oxygène du groupement carbamoyle du squelette glycérolique avec comme conséquence la réduction de la susceptibilité du groupe carbamoyle à l'hydrolyse et l'amélioration des propriétés de résistance chimique et mécanique des polyhydroxyuréthanes glycéroliques.

### **Mots clés :**

Glycérol, carbonate de glycérol, acrylate de carbonate de glycérol, polyhydroxyuréthanes glycéroliques, aminolyse, transestérification, réaction d'Aza-Michaël.

## **Synthesis and characterization of high molecular weight glycerilic polyhydroxyurethanes**

New synthesis routes have been developed for the preparation of glycerilic hydroxyurethanes and polyhydroxyurethanes without the use of isocyanates. They were prepared from biosourced cyclocarbonates, highly reactive towards amines, diamines and polyamines. The providers of cyclocarbonate function are glycerol carbonate and glycerol acrylate carbonate which is a bifunctional reactive. Glycerilic hydroxyurethanes and polyhydroxyurethanes with high oxygenated and nitrogenated potential were then designed via these new glycerilic cyclocarbonates' intermediates, substitutes of fossil cyclic carbonates such as ethylene or propylene carbonates.

The strategy development of high molecular weights glycerilic polyhydroxyurethanes is based on the sequenced reactivity of the glycerol acrylate carbonate: Aza-Michaël reaction on the ethylenic function of the acrylate and aminolysis reaction of the 5-membered cyclic carbonate function. According to the nature of the amine, polyhydroxyurethanes up to 40,000 g/mol were obtained. They can be obtained as foams, gels, resins, depending on the predominance of linear or cross-linked bridges. Intramolecular chemical networks were elaborated by hydrogen bonding between O-H or N-H sites with the oxygen atom of the carbamoyl function of the glycerilic skeleton. That is the reason why carbamoyl functions are less susceptible to hydrolysis and why the chemical and mechanical resistance properties of the glycerilic polyhydroxyurethanes are increased.

### **Keywords:**

Glycerol, glycerol carbonate, acrylate of glycerol carbonate, glycerilic polyhydroxyurethanes, aminolysis, transesterification, Aza-Michaël reaction.