



HAL
open science

Généralisation de la carbonatation aux substrats polyhydroxylés

Christelle Vriet

► **To cite this version:**

Christelle Vriet. Généralisation de la carbonatation aux substrats polyhydroxylés. Agronomie. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2005. Français. ⟨NNT : 2005INPT026G⟩. ⟨tel-04595983⟩

HAL Id: tel-04595983

<https://hal.science/tel-04595983v1>

Submitted on 31 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

N° d'ordre : 2268

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Ecole doctorale : Sciences des procédés

Spécialité : Sciences des agro-ressources

par

Christelle VRIET

GÉNÉRALISATION DE LA CARBONATATION

AUX SUBSTRATS POLYHYDROXYLÉS.

SYNTHÈSE DE CARBONATES CYCLIQUES, LINÉAIRES, ET MIXTES,

À PARTIR D'ÉRYTHRITOL, DE XYLITOL, ET DE SORBITOL.

Soutenue le 21 octobre 2005 devant le jury composé de :

M. Pierre ROUGÉ

Professeur à l'Université Paul Sabatier - Toulouse 3

Rapporteur

M. Laurent DEBRAUWER

Ingénieur de recherche INRA, HDR

Rapporteur

Mme Marie-Elisabeth BORREDON

Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse

Présidente du jury

M. Gérard VILAREM

Directeur du CRITT Agro-ressources

Examineur

M. Zéphirin MOULOUNGUI

Directeur de recherche INRA

Directeur de thèse

A mes parents,
à ma sœur,
pour leur soutien
et la sérénité que m'apporte leur amour sans faille,
ainsi qu'à toute ma famille.

Les travaux de recherches qui font l'objet du présent mémoire ont été menés en qualité d'allocataire de recherche au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, dirigé par les Professeurs Antoine GASET, puis Marie-Elisabeth BORREDON.

Avant tout, j'adresse au Professeur Antoine GASET mes plus fervents remerciements, pour la confiance et la sympathie qu'il m'a toujours accordées.

Ces travaux de thèse ont été réalisés sous la direction de Zéphirin MOULOINGUI, qui m'a accueillie dans son équipe. Zeph, je tiens à vous exprimer toute ma gratitude pour avoir encadré ce travail, et plus particulièrement pour votre contribution scientifique toujours plus féconde et votre enthousiasme communicatif.

Merci au Professeur Elisabeth BORREDON pour avoir accepté de participer à ce jury et fait l'honneur de le présider, avec ma sincère considération pour son dévouement, tant dans ses activités d'enseignement qu'au sein du laboratoire.

Messieurs Pierre ROUGÉ et Laurent DEBRAUWER ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Qu'ils soient assurés de ma sincère reconnaissance pour avoir examiné ces travaux de recherche, et pour l'avoir fait avec ardeur et bienveillance.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Gérard VILAREM pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens enfin à exprimer ma gratitude à Mireille, Thérèse, Marie-Christine, Isabelle, Karine, Michel, et Didier, pour leur aide toujours précieuse. Merci également à Sylvia, Max, Eric et Jean-Jacques.

J'adresse de chaleureux remerciements aux membres du laboratoire, actuels ou passés, et tout particulièrement à Sophie et à Géraldine, ainsi qu'à Nadine, Nicolas, Urbain, Anne, Muriel, Carlos, Pierre-Yves, et Thierry, pour leur amitié, leurs compétences, leurs conseils. Merci également à mes compagnons de thèse, docteurs ou doctorants : Luïcita, Leon, Philippe, Abraham, Yao, Marie, Sam, Laure, et Samedy.

Je dédie également ce travail à tous ceux avec qui j'ai partagé des moments aussi agréables qu'enrichissants à travers mes activités d'enseignement : Patricia Taillandier, Odile Dechy-Cabaret, Marie-Line Délia, Martine Urrutigoity, Patrick Cognet, Yves Roques, Yves le Bigot, sans oublier l'équipe de Jean-François Blanco : Stéphanie,

Jérôme, David et Olivier, ainsi que Claude, Marina, et Françoise, et bien sûr tous les étudiants, et plus particulièrement David et Xavier, stagiaires à mes côtés pendant quelques semaines.

Mes plus profonds remerciements vont évidemment à mes amis : Thierry, Sév, Laurianne, mais aussi Jeep, Steph, et Youx. Un grand merci à mon intimiste club de supporters Marianne, Damien, et Aymeric, ainsi qu'à Clémentine et Guillaume, Maga, Fanny, Bat, Andreu, Bertrand, Jérôme, et Jayne. Un mot à tous mes voisins du 12 rue Pouzonville, actuels et de passage : Palesa ou The Caribbean Princess, Amber, les deux Barbara – Minor and “Major”, Michele, David, Seb, Chris, Tapan (et les pizzas aussi grandes que des roues de camion !):

Thanks

Gracias

Eskerrik

Merci!

Je remercie également mes amis de sINPThèse, en particulier ses membres fondateurs, pour les moments chaleureux et passionnés partagés pendant le doctorat : Lolotte, Jane, Pauline, Marion, Boris, Patoch, François, David, et Ludo.

Enfin, en témoignage de ma reconnaissance, je dédie ce travail à tous ceux qui savent susciter la curiosité et partager leur savoir avec passion, pour le plaisir insatiable éprouvé à les écouter, ou à les lire.

La chimie crée son objet. Cette faculté créatrice, semblable à celle de l'art lui-même, la distingue [...] les sciences expérimentales ont le pouvoir de réaliser leurs conjectures. Ces conjectures servent elles-mêmes de point de départ pour la recherche de phénomènes propres à les confirmer ou à les détruire [...] les sciences expérimentales créent leur objet, en conduisant à découvrir par la pensée et à vérifier par l'expérience les lois générales des phénomènes.

Les sciences expérimentales arrivent à soumettre toutes leurs opinions, toutes leurs hypothèses, à un contrôle décisif, en cherchant à les réaliser. Ce qu'elles ont rêvé, elles le manifestent en acte. [...]

La chimie possède cette faculté créatrice à un degré plus éminent encore que toutes les autres sciences, parce qu'elle pénètre plus profondément et atteint jusqu'aux éléments naturels des êtres. Non seulement elle crée des phénomènes, mais elle a la puissance de refaire ce qu'elle a détruit [...].

Marcelin Berthelot

La Synthèse chimique, Félix Alcan, éditeur, Paris, **1897**

Table des matières

INTRODUCTION.....	23
-------------------	----

PARTIE I :

LES CARBONATES ORGANIQUES	23
--	-----------

I - 1. PRESENTATION GENERALE	25
------------------------------------	----

I - 2. SYNTHESE DES CARBONATES ORGANIQUES	27
---	----

2.1. <i>Le phosgène et ses dérivés</i>	29
--	----

2.1.1. La réaction de phosgénéation.....	29
--	----

2.1.2. Le phosgène.....	30
-------------------------	----

a) Synthèse des carbonates de dialkyle	30
--	----

b) Synthèse des carbonates de diaryles	31
--	----

c) Synthèse des carbonates d'alkylène	32
---	----

d) Conclusion	33
---------------------	----

2.1.3. Les alkylhalogénoformiates	33
---	----

2.1.4. Les succédanés du phosgène	34
---	----

2.2. <i>Le monoxyde de carbone</i>	35
--	----

2.2.1. Synthèse de carbonates de dialkyle.....	36
--	----

a) Catalyse homogène	36
----------------------------	----

b) Catalyse hétérogène	37
------------------------------	----

c) Carbonylation électrochimique	37
--	----

2.2.2. Synthèse de carbonates de diaryle.....	37
---	----

2.2.3. Conclusion.....	38
------------------------	----

2.3. <i>Les oxydes d'azote</i>	38
--------------------------------------	----

2.4. <i>L'urée</i>	39
--------------------------	----

2.4.1. Réaction avec les alcools aliphatiques	39
---	----

2.4.2. Réaction avec les phénols	40
--	----

2.4.3. Conclusion.....	41
------------------------	----

2.5. <i>Le dioxyde de carbone</i>	41
---	----

2.5.1. Insertion du CO ₂	42
---	----

2.5.2. Réactions entre le CO ₂ et les alcools.....	44
---	----

a) Synthèse de carbonates de dialkyle.....	44
--	----

b) Synthèse de carbonates cycliques	46
---	----

2.5.3. Réaction avec le dioxyde de carbone et les halogénures d'alkyle et d'aryle	47
2.5.4. Cocyclisation entre le dioxyde de carbone et les alcènes (et alcynes)	48
2.5.5. Autres réactions de synthèse de carbonates organiques impliquant le dioxyde de carbone	48
2.5.6. Conclusion.....	48
2.6. <i>La transcarbonatation</i>	49
2.6.1. Conversion de carbonates de dialkyle en d'autres carbonates de dialkyle	50
2.6.2. Conversion de carbonates de dialkyle en carbonates d'alkylène	52
2.6.3. Conversion de carbonates d'alkylène en carbonates de dialkyle	52
2.6.4. Conversion de carbonates d'alkylène en autres carbonates d'alkylène	53
2.6.5. Conclusion.....	54
2.7. <i>La transcarbonatation à partir de carbonates inorganiques</i>	54
2.8. <i>Les polymères et décomposition thermique de carbonates</i>	56
2.9. <i>Conclusion</i>	57
I - 3. REACTIVITE DES CARBONATES ORGANIQUES.....	58
3.1. <i>Présentation générale</i>	58
3.2. <i>Réactions particulières aux carbonates cycliques</i>	62
3.3. <i>Photochimie</i>	62
3.4. <i>Hydrolyse</i>	63
3.5. <i>Les métaux de transition</i>	63
I - 4. DOMAINES D'APPLICATIONS DES CARBONATES ORGANIQUES.....	64
4.1. <i>Les groupements protecteurs</i>	64
4.2. <i>Les polymères</i>	64
4.3. <i>Solvant</i>	65
4.4. <i>Additifs</i>	66
4.5. <i>Synthon</i>	67
I - 5. CONCLUSION.....	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	71

PARTIE II :

REACTIONS D'ÉCHANGES DE CARBONATES ENTRE CARBONATES D'ALKYLENE ET COMPOSES POLYHYDROXYLES 101

INTRODUCTION..... 103

1. ANTERIORITE ET SAVOIR-FAIRE 103

2. PROPRIETES DES CARBONATES D'ALKYLENE 108

 2.1. *Lipophilie versus hydrophilie*..... 108

 2.2. *Constante diélectrique*..... 109

 2.3. *Paramètres de solubilité de Hansen*..... 109

3. OLEOCHIMIE ET VALORISATION DU GLYCEROL 110

4. SUCROCHIMIE ET VALORISATION DES COMPOSES POLYHYDROXYLES 111

ANALYSE ET CARACTERISATION DES CARBONATES DE POLYOLS..... 112

5. DESCRIPTION DES MILIEUX REACTIONNELS 112

6. STRATEGIE ANALYTIQUE 113

 6.1. *Séparation par chromatographie en phase liquide*..... 114

 6.1.1. Essais préliminaires 114

 6.1.2. Mise au point analytique de conditions compatibles avec le couplage
 HPLC-MS..... 118

 6.2. *Caractérisation par spectrométrie de masse* 121

 6.2.1. Spectrométrie de masse par ionisation chimique 122

 6.2.2. Spectrométrie de masse tandem (MS-MS)..... 123

LES REACTIONS D'ÉCHANGE DE CARBONATES ENTRE LES CARBONATES D'ALKYLENE ET LES POLYOLS 125

7. LES POLYOLS : DONNEES GENERALES ET PRESENTATION DES TROIS POLYOLS CHOISIS COMME REACTIFS	125
7.1. <i>Présentation générale des polyols</i>	125
7.2. <i>Intérêt économique des polyols</i>	126
7.3. <i>Le sorbitol</i>	128
7.3.1. Abondance et propriétés physico-chimiques.....	128
7.3.2. Applications	129
7.3.3. Production	130
7.4. <i>Le xylitol</i>	131
7.4.1. Abondance et propriétés physico-chimiques.....	131
7.4.2. Applications	132
7.4.3. Production	133
7.5. <i>L'érythritol</i>	134
7.5.1. Propriétés physico-chimiques et abondance	134
7.5.2. Applications	135
7.5.3. Production	135
7.6. <i>Conclusion</i>	136
8. LES ECHANGES DE CARBONATES PAR TRANSESTERIFICATION DE POLYOLS.....	137
8.1. <i>Conditions opératoires</i>	137
8.2. <i>Réactions de transcarbonatation avec l'éthylène glycol</i>	138
8.2.1. Système réactif éthylène glycol/carbonate d'éthylène	138
8.2.2. Système réactif éthylène glycol/carbonate de glycérol	144
8.3. <i>Transcarbonatation à partir du sorbitol</i>	146
8.3.1. Système réactif sorbitol/carbonate d'éthylène	146
8.3.2. Système réactif sorbitol/carbonate de glycérol	155
8.4. <i>Transcarbonatation à partir du xylitol</i>	158
8.4.1. Système réactif xylitol/carbonate d'éthylène	158
8.4.2. Système réactif xylitol/carbonate de glycérol	163
8.5. <i>Transcarbonatation à partir de l'érythritol</i>	166
8.5.1. Système réactif érythritol/carbonate d'éthylène.....	166
8.5.2. Système réactif érythritol/carbonate de glycérol.....	171
8.6. <i>Commentaires</i>	177

LES REACTIONS D'ÉCHANGE DE CARBONATES AVEC LES MONO- ET DISACCHARIDES 179

9. DE LA DIVERSITE DES STRUCTURES ISSUES DE LA FONCTIONNALISATION DES MONO- ET DISACCHARIDES : REACTIVITE ET CONTRAINTES STEREOCHIMIQUES 179

10. LES ECHANGES DE CARBONATES PAR TRANSESTERIFICATION DES MONOSACCHARIDES 181

10.1. Carbonatation du mannose 181

10.1.1. Carbonatation du mannose par le carbonate d'éthylène..... 182

a) Analyse par spectroscopie IR..... 184

b) Analyse par HPLC 186

c) Analyse par spectrométrie de masse 187

d) Conclusion 189

10.1.2. Carbonatation du mannose par le carbonate de glycérol..... 189

10.1.3. Efficacité des catalyseurs 190

10.2. Etude complémentaire..... 192

10.2.1. Polyol en C4 : l'érythritol..... 193

10.2.2. Monosaccharide en C5 : le xylose..... 194

10.2.3. Monosaccharides en C6 et dérivé..... 195

a) Le galactose..... 195

b) Le glucose 196

c) Le fructose..... 198

d) Le rhamnose..... 199

10.2.4. Polyols en C6 200

a) Le mannitol 200

b) Le sorbitol 201

11. ESSAIS DE CARBONATATION DES DISACCHARIDES 202

11.1. Le saccharose (ou sucrose)..... 202

11.2. Le maltose 203

11.3. Le lactose..... 204

11.4. Le cellobiose..... 205

12. COMMENTAIRES 206

<u>DISCUSSION</u>	208
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	210
CONCLUSION GENERALE	219
PARTIE EXPERIMENTALE	225
REACTIFS ET SOLVANTS	227
<i>Composés polyhydroxylés</i>	227
<i>Sources de carbonates</i>	227
<i>Catalyseurs</i>	228
<i>Pour l'analyse</i>	228
MODES OPERATOIRES	228
<i>Synthèse des dérivés carbonatés</i>	228
<i>Préparation du catalyseur</i>	231
<i>Séparation et purification</i>	232
OUTILS ANALYTIQUES	232
<i>Spectroscopie infrarouge</i>	232
<i>HPLC-RI</i>	232
<i>Spectrométrie de masse par ionisation chimique</i>	233
<i>Couplage HPLC-MS et spectrométrie de masse tandem (MS-MS)</i>	233
EXEMPLE : CARBONATATION DU SORBITOL	234
<i>Informations complémentaires : carbonatation de l'érythritol par le carbonate de propylène</i>	237

Abréviations

APG : alkylpolyglucoside

CE : carbonate d'éthylène

CG : carbonate de glycérol

DDL : détecteur à diffraction de lumière

EG : éthylène glycol

Ery : érythritol

Gly : glycérol

HPLC : chromatographie liquide haute performance (High Performance Liquid Chromatography)

CI : ionisation chimique (Chemical Ionization)

IR : infrarouge

LC-MS : chromatographie en phase liquide – spectrométrie de masse (Liquid Chromatography – Mass Spectrometry)

MS : spectrométrie de masse (Mass Spectrometry)

MS-MS : spectrométrie de masse tandem

PG : propylène glycol

RI : indice de réfraction

Sor : sorbitol

t° : température

t_R : temps de rétention

Introduction générale



L'accroissement du taux d'extinction des espèces vivantes, le réchauffement de la planète et l'ensemble des perturbations climatiques sont autant de phénomènes pour lesquels l'influence de l'activité humaine est désormais admise. Ainsi, les émissions de dioxyde de carbone, mais aussi d'autres gaz issus de la combustion du pétrole, du charbon et du gaz naturel, participent à l'effet de serre, par delà les cycles de glaciation et de réchauffement et les autres effets naturels (variations du rayonnement cosmique et du champ magnétique solaire) [1]. La séquestration du CO₂ constitue désormais un enjeu essentiel, afin d'éviter son accumulation dans l'atmosphère.

De plus, les ressources fossiles ne sont pas infinies ; d'après les prévisions – certes toujours discutables – concernant l'évolution de la demande en énergie à l'échelle planétaire, les réserves de pétrole et de gaz naturel seront épuisées avant la fin du siècle [1].

C'est face à ces considérations que la biomasse, déjà utilisée comme ressource énergétique, s'impose comme une alternative d'une richesse infinie, intarissable source de matière première par sa diversité et son caractère renouvelable intrinsèque.

Par ailleurs, les dégâts causés par certains produits chimiques tristement célèbres, tant à l'Homme qu'à l'environnement, ont fait du principe de précaution et des notions d'écotoxicité et de biodégradabilité des paramètres fondamentaux.

Les préoccupations environnementalistes ont largement dépassé les cercles écologistes, parce qu'intimement liées à l'avenir de l'espèce humaine et de la Terre en général, à travers les développements économique et démographique, et plus particulièrement leurs conséquences sur la santé. Ainsi a émergé le concept de développement durable, désormais devenu un enjeu à l'échelle planétaire. En témoignent les rencontres et autres sommets internationaux des dernières décennies, de la déclaration de la Conférence mondiale de l'environnement de Stockholm en 1972, visant à protéger la nature pour les générations futures, au sommet de la Terre à Johannesburg en 2002 [1]. De nouvelles réglementations ont peu à peu vu le jour, de plus en plus fermes, intégrant à la fois le principe de précaution et le souci de la pérennité « d'un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs »*, jusqu'à la récente entrée en vigueur du protocole de Kyoto.

* Propos de Mme Gro Harlem Bruntland, 1987 (ancienne Premier Ministre de Norvège).

C'est avec l'objectif de trouver des solutions durables, en accord avec les considérations sociétales exposées, tant pour la gestion des ressources naturelles et la préservation de l'environnement que pour la santé, que se développent la chimie dite « verte » et les VANA (Valorisations Agricoles Non Alimentaires), dont l'objet est l'exploitation des substances chimiques que recèle la matière végétale. La chimie « verte » a pour but de concevoir des produits et des procédés permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ; de façon plus générale, il s'agit de minimiser l'impact sur l'environnement. Quant à la matière végétale, elle possède deux atouts essentiels : non seulement c'est une source de matière première renouvelable et inépuisable, mais elle participe aussi, de manière intrinsèque, au recyclage du CO₂. Voici donc défini le cadre de recherches nouvelles, basées sur la biomasse et catalysées par des réalités sociales et économiques.

Les recherches présentées ici sont consacrées aux carbonates de polyols et font suite aux résultats concluants de Yoo concernant la synthèse de carbonate de glycérol, et plus particulièrement via la réaction de transcarbonatation [2]. Ces travaux ont permis de définir des systèmes réactionnels performants [3, 4], qui ont orienté ces nouvelles recherches. Nous avons ainsi poursuivi ces travaux, en développant la carbonatation du glycérol avec d'autres polyols, en particulier les polyols à chaîne carbonée linéaire, non ramifiée, présents naturellement dans la matière végétale (et animale).

Non seulement la synthèse de carbonates présente un intérêt économique grandissant eu égard à leur utilisation croissante dans des domaines de plus en plus variés ; mais elle revêt aussi un atout essentiel en intégrant le concept de synthèse « verte », et plus particulièrement la chimie du carbone « végétal », par l'utilisation volontaire, logique, et encouragée, de matières premières renouvelables : les polyols issus de la biomasse.

Dans une première partie seront présentés les carbonates organiques : leurs voies de synthèse et leurs applications, des plus traditionnelles, bien établies dans les procédés industriels, aux plus prometteuses, en plein essor.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la réaction de carbonatation des polyols par échange de carbonates avec les carbonates d'alkylène. Nous examinerons tout d'abord l'intérêt économique des polyols et les raisons qui nous ont amenés à choisir le sorbitol, le xylitol et l'érythritol. Ensuite seront exposées les démarches analytiques permettant l'étude de des mélanges complexes que sont les milieux réactionnels obtenus, et menant à la caractérisation des nombreuses structures à carbonates cycliques, linéaires, et mixtes.

Les expériences de carbonatation réalisées sur l'érythritol, le xylitol et le sorbitol seront d'abord présentées et les produits obtenus étudiés en détail. Ensuite, seront examinés les essais effectués avec les mono- et les disaccharides.

Références bibliographiques

1. **Reeves H.** *Mal de Terre*. Paris: Editions du Seuil, **2003**.
2. **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 de doctorat : Sciences des Agroressources, Institut National Polytechnique, **1998**.
3. **Mouloungui Z., Yoo J.-W., Gachen C.A., Gaset A., G. V.** (ONIDOL) *Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and a cyclic organic carbonate, especially ethylene or propylene carbonate*. EP 0739888, **1996**.
4. **Claude S., Mouloungui Z., Gaset A., Yoo J.W.** (Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux (ONIDOL)) *Method for preparing glycerol carbonate*. US 6025504, **2000**.

Partie I :
Les carbonates organiques



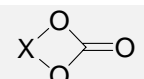
1. Présentation générale

Les carbonates organiques ont depuis quelques décennies franchi les enceintes expérimentales des laboratoires et bénéficient désormais de leur propre section dans l'encyclopédie de chimie industrielle Ullmann (*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*), témoin de leur vaste utilisation à l'échelle industrielle. Les groupements carbonates sont en revanche encore absents des ouvrages de chimie organique, et le groupement -O-CO-O- n'est pas référencé parmi les groupements fonctionnels de l'IUPAC, bien que largement usité en nomenclature.

Dans un premier temps, les publications sur les carbonates organiques, bien qu'en nombre non négligeable, n'ont traité que d'aspects plutôt ténus, faisant généralement état de nouvelles voies de synthèse, souvent inattendues.

En 1960, s'intéressant aux dérivés carbonatés des glucides, ce sont Hough, Priddle et Theobald [1] qui ont ensemencé la spécification de la famille des carbonates organiques en établissant les bases d'une nomenclature déjà devenue nécessaire. Cette nomenclature, valable pour les carbonates de glucides, fut définie comme suit (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Nomenclature des carbonates de glucides selon Hough, Priddle et Theobald [1]

Formule	Nom
$\text{XO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	n-O-(alkyloxycarbonyl)... X
$\text{XO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OX}'$	X X' n, n'-carbonate
	X n ₁ , n ₂ -carbonate

X : résidu glucidique

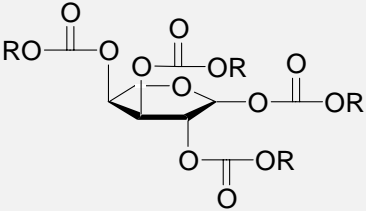
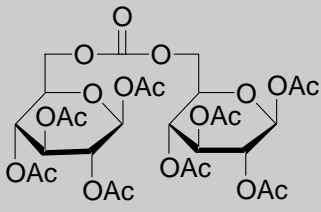
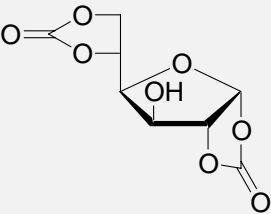
R : groupement alkyle ou aryle

n : numéro de l'atome de carbone impliqué

Des exemples concrets sont indiqués ci-après (tableau I-2).

D'ores et déjà coexistent deux terminologies, carbonate et *O*-alkyloxycarbonyle, dont l'emploi est moins déterminé par l'ordre de préséance du groupe -O-CO-O- que par la facilité d'utilisation d'une nomenclature additive, selon que le carbonate est cyclisé et/ou symétrique.

Tableau I-2 : Exemples de dérivé de carbonates de glucides et leur nom (en anglais) [1]

Formule	Nom
	tetra- <i>O</i> -(methoxycarbonyl)-L-arabinose
	bis (1,2,3,4-tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-glucose) 6,6'-carbonate
	D-glucofuranose 1,2:5,6-dicarbonate

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 [2]. 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 éparses 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 [3]. La figure I-1 représente la classification établie.

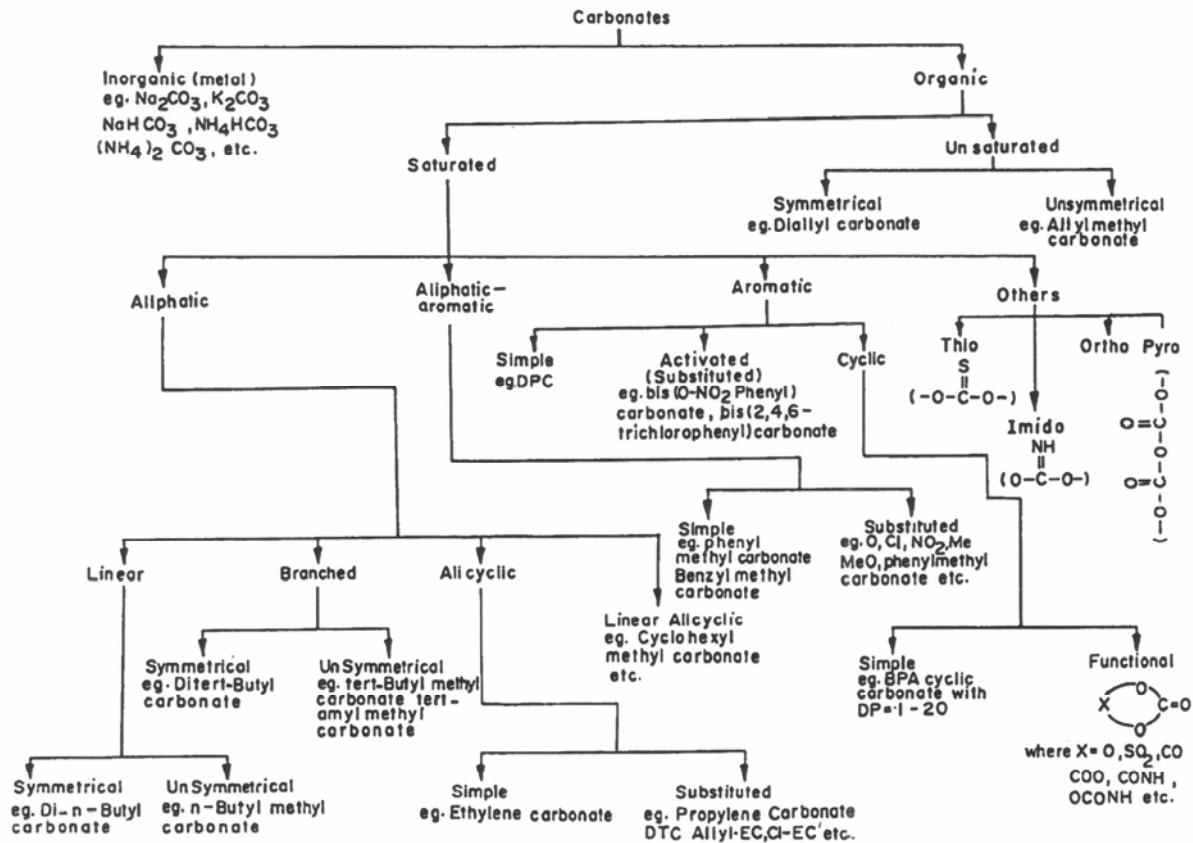


Figure I-1 : Classification des carbonates [3]

2. Synthèse des carbonates organiques

Les voies de synthèse des carbonates organiques ont été exposées en 1996 par Shaikh et Sivaram [3], plus récemment dans l'encyclopédie *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* et surtout, de façon détaillée, dans l'encyclopédie *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; les mises à jour datant respectivement de 2001 et 2000 [4, 5]. Les différentes méthodes de synthèse ne seront ici que sommairement décrites, l'objectif étant surtout d'appréhender leurs évolutions. Cette présentation sera complétée par les résultats de

Ce schéma met en évidence deux sources de carbonates : le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO₂. Le premier est à l'origine de nombreuses voies de synthèse, plus ou moins alambiquées, via notamment les réactions de phosgénation et de carbonylation oxydante, incluant systématiquement des alcools. En revanche, le dioxyde de carbone intervient soit par réaction avec des alcools, générant des carbonates linéaires, soit avec des éthers cycliques menant alors directement à des carbonates cycliques ; ces derniers pouvant être ensuite transformés en carbonates linéaires par transcarbonatation.

2.1. Le phosgène et ses dérivés

2.1.1. La réaction de phosgénation

Le phosgène intervient en synthèse organique principalement par réaction entre son centre électrophile, l'atome de carbone, et les atomes d'azote, d'oxygène, ou de soufre. L'accessibilité des doublets électroniques et l'encombrement stérique du centre nucléophile sont déterminants quant à la réactivité des groupements fonctionnels correspondants.

La réaction du phosgène COCl₂ (ou chlorure de carbonyle) avec les alcools fut découverte en 1833 par Dumas [4, 6] ; les produits obtenus sont les chloroformiates et les carbonates, respectivement en une et deux étapes, comme indiqué figure I-3. Ensuite, en 1883 Nemirowsky décrivit la synthèse d'un carbonate cyclique, le carbonate d'éthylène, issu de la réaction entre l'éthylène glycol et le phosgène [1].

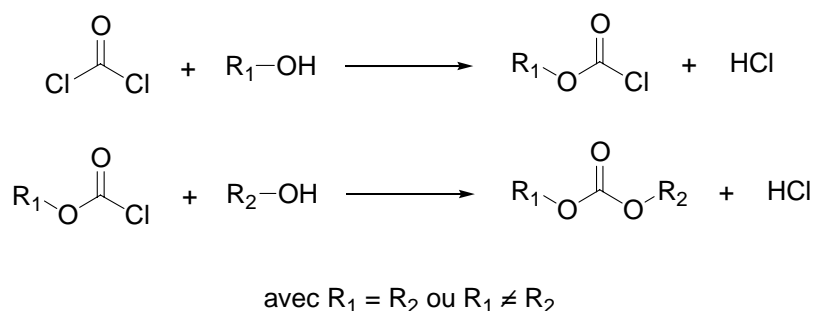


Figure I-3 : Réactions de phosgénation des alcools

Nombre de molécules ont depuis été soumises à la phosgénation. S'il est trivial de rappeler que le choix des réactifs influence la structure du (ou des) produit(s), cela perd

néanmoins toute pertinence avec la réaction de phosgénéation qui s'avère d'une efficacité quasi universelle pour transformer les groupes hydroxyles en carbonates. Cette voie de synthèse bénéficie ainsi d'atouts incontestables, tant par les rendements élevés que par sa simplicité [7].

2.1.2. Le phosgène

a) Synthèse des carbonates de dialkyle

A l'échelle industrielle, le phosgène demeure la source de carbonyle la plus employée, soit dans 80 % des applications [7]. Le carbonate de diéthyle, un des carbonates les plus utilisés, est ainsi produit par phosgénéation de l'éthanol avec un rendement supérieur à 99 % [5]. Dans ce cas, l'éthanol porté à ébullition est balayé par un courant de phosgène, avec un ratio d'une mole de phosgène pour 2,5 à 4 moles d'éthanol. Le carbonate de diéthyle est ensuite purifié par distillation ; la pureté obtenue est supérieure à 99,8 % [5].

Les exemples de réaction entre le phosgène et les fonctions alcools sont nombreux [3, 8-15]. De façon générale, le composé hydroxylé est dissous dans un solvant ou un mélange de solvants anhydres tels que le dichlorométhane, le chloroforme, le benzène ou le toluène. La réaction a lieu à température ambiante ou à une température inférieure en présence d'une base, principalement la pyridine [16, 17], qui joue le rôle de catalyseur nucléophile (fig. I-4) [18].

Ensuite la purification est effectuée par lavages (neutralisation de la pyridine et élimination des sels formés) puis distillation ou recristallisation [3, 4]. Un procédé de production continue existe [19].

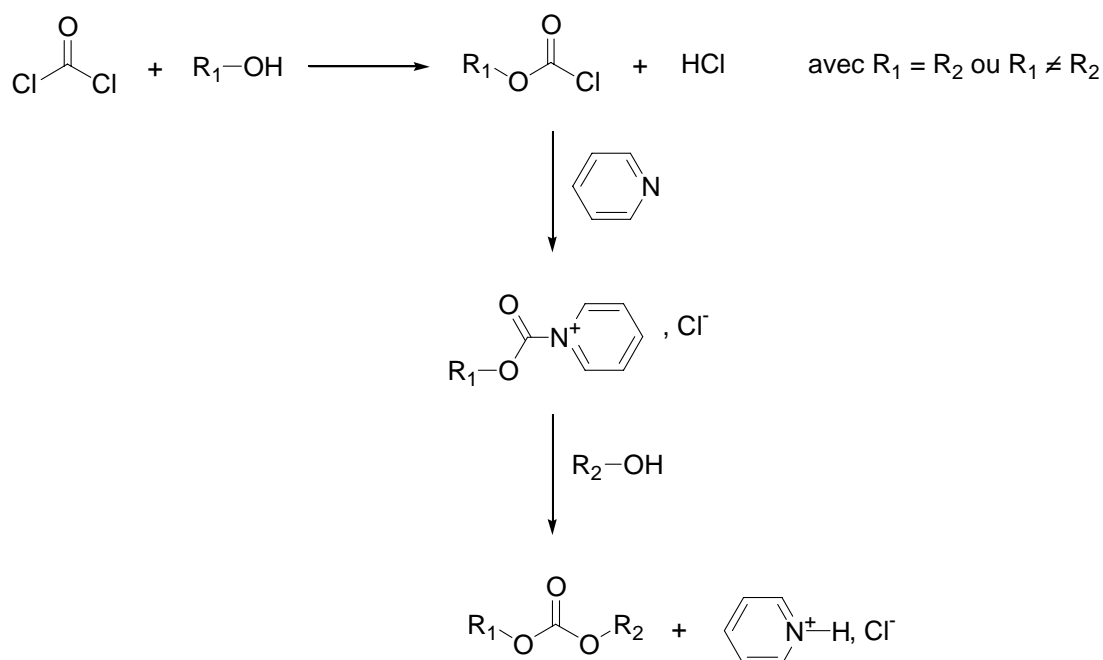


Figure I-4 : Mécanisme de la réaction de phosgénation catalysée par la pyridine [3, 11]

En outre, lorsque le composé hydroxylé présente plusieurs fonctions sensibles à la phosgénation, la carbonatation peut être effectuée de façon sélective via la réaction avec un alcoolate de sodium [20] (fig. I-5), les alkoxydes étant d'excellents nucléophiles.

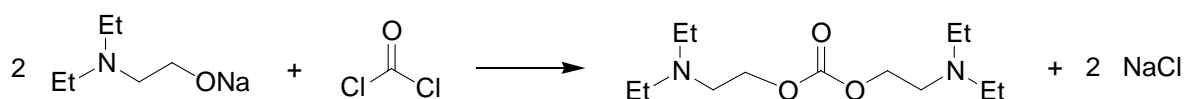


Figure I-5 : Synthèse de carbonate par phosgénation d'alcoolate

b) Synthèse des carbonates de diaryles

Les carbonates de diaryles sont aussi préparés par phosgénation d'alcools. Cependant la réaction du phosgène avec les dérivés phénoliques est plus lente qu'avec les alcools aliphatiques [3]. L'intérêt économique du carbonate de diphényle a néanmoins motivé l'optimisation de procédés. La phosgénation de phénols est effectuée à haute température avec un catalyseur tels que :

- les sels métalliques, à partir d'aluminium, de titane, d'étain, de zinc et de fer [21-26]

- les bases azotées hétérocycliques [27-30] telles que la pyridine [31-33] et des hydroxypyridines [34, 35]
- les sels d'ammonium quaternaires [36, 37]
- les composés phosphorés [24, 25, 37-41]
- les alumino-silicates [42].

Des procédés de production continue ont été mis au point et brevetés [42-44].

c) Synthèse des carbonates d'alkylène

Enfin, il est possible d'obtenir des carbonates cycliques par phosgénation de composés dihydroxylés [12, 45, 46]. Ceci est valable à partir du phosgène ou de chloroformiates avec, en particulier, des 1,2-diols [47-52], mais aussi avec des 1,3- ou 1,4-diols qui engendrent des carbonates cycliques respectivement à cinq, six ou sept chaîons [53]. Néanmoins, l'action du phosgène avec les 1,4-diols ne donne que de très faibles rendements en monomère cyclique [53].

Lorsque le diol appartient à un cycle, comme par exemple dans le cas des glucides, les carbonates cycliques à cinq chaîons sont obtenus à partir de deux hydroxyles vicinaux, qu'ils soient en position *cis* ou *trans* [54, 55]. Les carbonates cycliques à six chaîons sont plus rares, mais peuvent être obtenus avec de bons rendements. Quant aux monomères cycliques issus de la carbonatation en 1,4, ils sont minoritaires par rapport aux autres produits formés, en particulier des polymères [53].

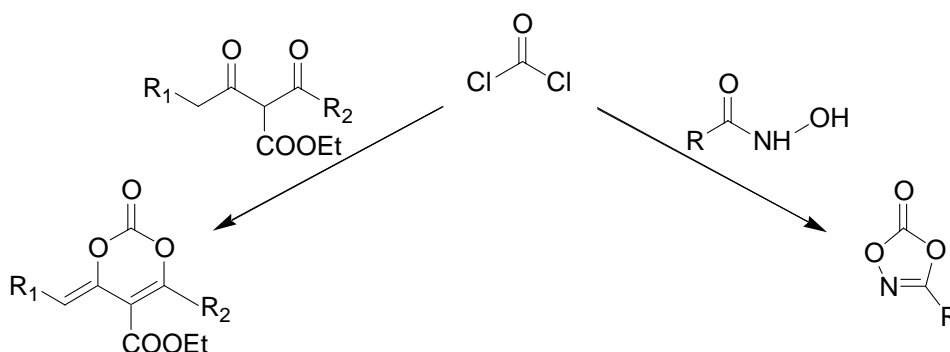


Figure I-6 : Synthèses de carbonates cycliques à partir d'une dicétone et d'une hydroxylamide

Parmi les réactions du phosgène avec les atomes d'oxygène, outre les réactions avec des groupes hydroxyles, il existe quelques exemples de phosgénation d'autres groupements fonctionnels susceptibles de conduire à la formation de carbonates cycliques. Ils sont indiqués figure I-6 [11, 56-58].

d) Conclusion

Les procédés de phosgénation présentent certes des avantages par leurs hauts rendements en carbonates et le caractère quasi universel de la réaction sur les groupes hydroxyles ; ce qui explique que le phosgène soit longtemps resté le réactif traditionnel pour l'obtention des carbonates. Néanmoins, la toxicité des substances chimiques impliquées, du phosgène mais aussi des solvants utilisés et de l'acide chlorhydrique co-produit, ainsi que les conditions opératoires drastiques relatives à la manipulation du phosgène, demeurent des inconvénients majeurs. Malgré leur efficacité, les réactions de phosgénation sont donc des voies de synthèse en sursis, jusqu'au développement d'alternatives compétitives.

2.1.3. Les alkylhalogénoformiates

Les alkylchloroformiates apparaissent lors de la phosgénation des alcools, comme intermédiaires, précurseurs de carbonates organiques. Ils sont aussi très utilisés « directement » comme réactifs [11]. Les réactions sont analogues à celles décrites précédemment pour la phosgénation.

Les alkylchloroformiates fournissent aussi des carbonates linéaires par *O*-acylation de cétones [11, 59-61], comme illustré figure I-7.

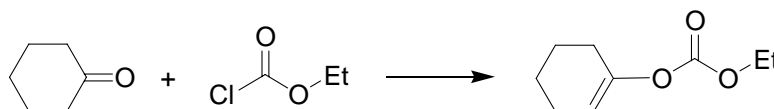


Figure I-7 : Obtention de carbonate par réaction entre l'éthylchloroformiates et la cyclohexanone

La synthèse de carbonates a également été réalisée par réaction avec un époxyde, catalysée par un acide ou une base [62] (fig. I-8), et à partir de nitrite [63] (fig. I-9).

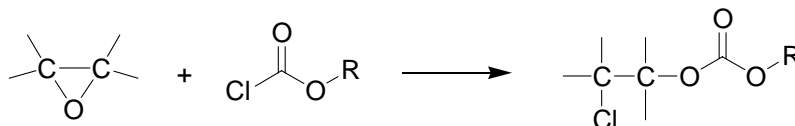


Figure I-8 : Obtention de carbonate par la réaction d'un alkylchloroformiate sur un époxyde

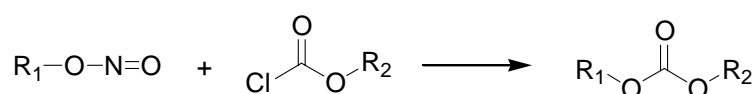


Figure I-9 : Obtention de carbonate par réaction d'un alkylchloroformiate sur un nitrite

Par ailleurs, la synthèse du carbonate de diéthyle a été réalisée par condensation de deux molécules d'alkylchloroformiates, en présence de métaux alcalins ou de leurs dérivés soufrés, notamment le sodium ou les sulfure de sodium Na_2S_x (fig. I-10) [11, 64, 65].

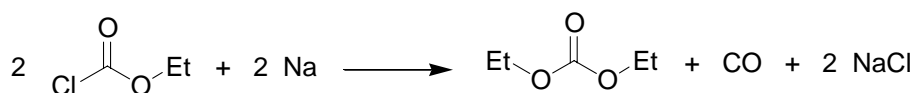


Figure I-10 : Obtention de carbonate de diéthyle par condensation d'éthylchloroformiates

Des synthèses de carbonates ont été effectuées avec des fluorocarbonates, mais leur utilisation reste marginale [66].

2.1.4. Les succédanés du phosgène

Pour transformer les hydroxyles en carbonates, et afin de pallier les difficultés de mise en œuvre d'un gaz, des substitués sont parfois préférés au phosgène. Les composés exploités sont le diphosgène ou chloroformiate de trichlorométhyle, liquide, et le triphosgène ou bis(trichlorométhyl)carbonate, solide (fig. I-11). Comme le phosgène, ils réagissent avec les composés hydroxylés, menant aux alkylchloroformiates et aux carbonates [11]. Le triphosgène est notamment utilisé pour convertir les 1,2-diols en carbonates cycliques [67], de

même que les 1,3-diols dans le dichlorométhane en présence de pyridine [68], ce qui n'est pas sans rappeler les conditions expérimentales de phosgénation.

L'intérêt de ces deux molécules, comme leur utilisation, restent limités car non seulement elles présentent nombre des inconvénients de la réaction de phosgénation traditionnelle [11], mais surtout, elles dérivent du phosgène [7]. Ce qui finalement ne fait que déplacer en amont les problèmes liés à l'emploi du phosgène.

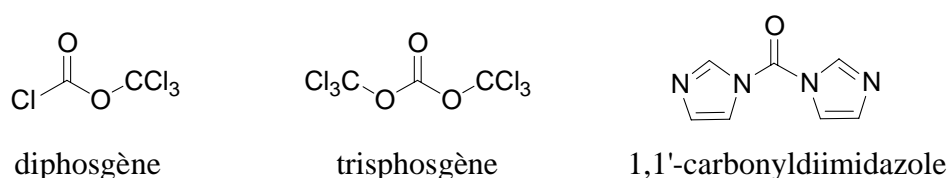


Figure I-11 : les succédanés du phosgène

Le CDI, ou 1,1'-carbonyldiimidazole (fig. I-11), est également un remplaçant efficace du phosgène [7], moins toxique et solide à température ambiante [69]. Comme avec le phosgène, la synthèse se déroule en deux étapes menant à des carbonates de dialkyles, symétriques ou dissymétriques [70]. Il a notamment été utilisé pour synthétiser le 4,6-carbonate de *myo*-inositol, en quelques heures à 65-70 °C [71]. En outre, Rannard et Davis ont mis en évidence la carbonatation sélective des hydroxyles primaires de polyols grâce à des dérivés de CDI : les esters d'imidazole [69].

Néanmoins le CDI est aussi issu du phosgène [7] et son coût élevé est un frein supplémentaire à son utilisation.

2.2. Le monoxyde de carbone

La carbonylation oxydante a permis de s'affranchir du phosgène pour transformer les groupements hydroxyles en carbonates. C'est le monoxyde de carbone CO qui est alors utilisé comme source de carbonates.

2.2.1. Synthèse de carbonates de dialkyle

a) Catalyse homogène

Depuis les années 1960, de nombreuses recherches ont été menées, en particulier afin de développer des sels métalliques pouvant jouer le rôle de ligand avec le monoxyde de carbone [72-76]. Les principaux catalyseurs sont des composés à base de cuivre, de mercure et de palladium [3, 5]. Cependant, les systèmes réactionnels à base de cuivre ont été privilégiés car ils sont les seuls utilisés comme véritables catalyseurs. En effet, les autres composés, une fois réduits, sont difficilement réoxydés. Les complexes de cuivre font donc l'objet de nombreux brevets.

De plus, l'optimisation de la carbonylation oxydante est surtout motivée par la production de carbonate de diméthyle. Au début des années 1980, Romano et coll. ont développé un procédé de carbonylation oxydante du méthanol par un processus catalytique d'oxydoréduction avec le chlorure cuivreux [77, 78], via les réactions indiquées figure I-12 : oxydation du chlorure cuivreux en méthoxychlorure de cuivre puis réduction du méthoxychlorure de cuivre par le monoxyde de carbone (et régénération du catalyseur).

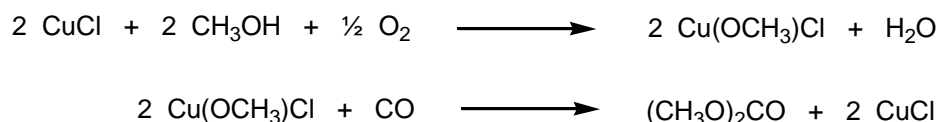


Figure I-12 : Synthèse du carbonate de diméthyle par carbonylation oxydante du méthanol avec le chlorure cuivreux

La formation d'eau est un inconvénient car cela entraîne l'inefficacité de nombreux systèmes catalytiques. Cette voie de synthèse a été améliorée, notamment afin de limiter ou de contrer l'apparition de produits secondaires, et depuis le milieu des années 1980, la carbonylation oxydante remplace la phosgénation pour la production industrielle de carbonate de diméthyle [79-90]. La purification est effectuée par distillation et extraction de mélanges azéotropiques d'eau, de méthanol et de carbonate de diméthyle, puis par séparation par membranes [91-98].

De façon plus anecdotique, la synthèse de carbonates a été réalisée par carbonylation d'alcools par le monoxyde de carbone. Dans un premier temps, le composé hydroxylé et le monoxyde de carbone, en présence de soufre, forment un sel de *O*-alkylthiocarbonate, qui réagit ensuite avec un autre groupe hydroxyle en présence de CuCl_2 et forme le carbonate [99].

b) Catalyse hétérogène

Des procédés de carbonylation oxydante par catalyse hétérogène existent également. Ils font intervenir des substrats composés de silicates, de zéolites, de carbone, et d'oxydes métalliques, associés à des ligands en présence de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de bases, ou de borates [100-118].

c) Carbonylation électrochimique

Un procédé de carbonylation directe a été développé par Cipris et Mador pour la production de carbonate de diméthyle. Les réactions mises en jeu sont indiquées figure I-13 [119].

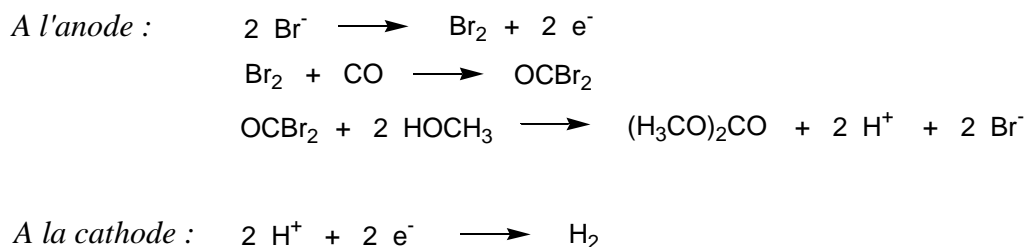


Figure I-13 : Carbonylation électrochimique du méthanol

Ce procédé a toutefois été amélioré depuis, par Bell grâce à l'ajout d'un catalyseur métallique [120, 121], notamment [122, 123].

2.2.2. Synthèse de carbonates de diaryle

Des procédés analogues de carbonylation oxydante ont été expérimentés afin de synthétiser des carbonates de diaryle, en particulier le carbonate de diphényle, pour son intérêt économique évoqué précédemment.

La réaction entre le monoxyde de carbone et le phénol a été effectuée en présence de sel métallique en quantités stoechiométriques et, éventuellement, avec une base [124, 125]. La synthèse en conditions catalytiques est possible [126], avec des complexes de palladium et un co-catalyseur, tels que les sels de cuivre, de vanadium, de cobalt, et de manganèse [3]. Certains systèmes réactionnels ont été brevetés [127-138].

Néanmoins, avec des rendements faibles, des systèmes catalytiques complexes, et la formation de produits secondaires, aucun procédé de carbonylation de composé aromatique hydroxylé n'a encore atteint une maturité technologique suffisante pour être exploité [4].

2.2.3. Conclusion

Certes des procédés efficaces de carbonylation oxydante du méthanol ont été développés et sont exploités pour la production industrielle de carbonate de diméthyle mais, de façon générale, les procédés les plus achevés ne permettent d'accéder qu'à certains carbonates économiquement intéressants. La synthèse d'autres carbonates à chaîne ouverte et cycliques reste encore à développer, puisqu'un seul brevet concerne l'obtention de carbonate cyclique par carbonylation oxydante [139].

2.3. Les oxydes d'azote

Les réactions de type carbonylation oxydante peuvent aussi être mises en œuvre à partir de nitrites d'alkyle (fig. I-14) et de monoxyde de carbone (fig. I-15).

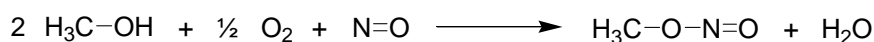


Figure I-14 : Synthèse du nitrite de méthyle

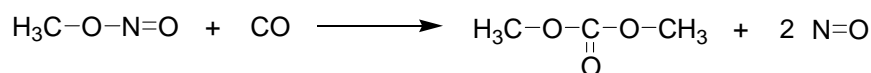


Figure I-15 : Obtention de carbonate par carbonylation oxydante avec le nitrite de méthyle

Cette méthode, réalisée en phase gazeuse en présence d'un système catalytique supporté à base de palladium, est utilisée à l'échelle industrielle [84, 140-142]. La réoxydation du catalyseur est plus facile avec les nitrites qu'avec l'oxygène [5]. De plus, les catalyseurs sont mieux préservés car il n'y a pas formation d'eau.

Cette voie de synthèse a été plus spécialement développée pour la production de carbonate de diméthyle [143-146] via notamment des procédés continus [142, 147-157]. Les catalyseurs utilisés sont :

- les métaux lourds
- les complexes de palladium [158-160], de fer, de nickel et de cobalt [79]
- les alcalins
- les alcalino-terreux
- des composés non métalliques

[5, 161, 162], généralement supportés sur :

- charbon actif [79]
- des oxydes d'aluminium
- des phosphates métalliques
- des zéolites [5, 163-167].

2.4. L'urée

2.4.1. Réaction avec les alcools aliphatiques

La réaction entre l'urée et les alcools conduit à des carbamates. Cette réaction a été découverte par Paquin en 1946 [168]. Si l'on prolonge la réaction, l'alcool réagit alors avec le carbamate et forme des carbonates [169-171]. Cette réaction en deux étapes est indiquée figure I-16.

Les deux étapes peuvent être effectuées séparément ; les carbamates comme les carbonates sont obtenus avec de hauts rendements, soit 98-99 % [172-175].

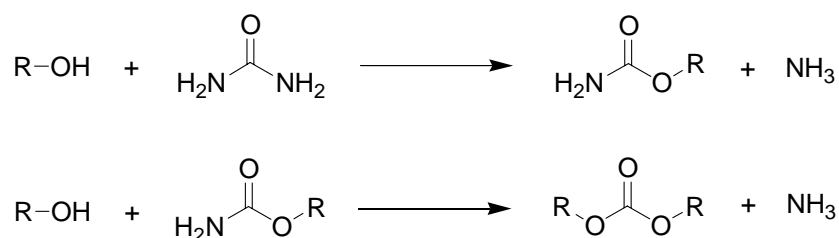


Figure I-16 : Synthèse de carbonates par alcoolyse de l'urée

Les catalyseurs utilisés sont :

- les bases et sels azotés
- les oxydes et hydroxydes métalliques à partir notamment de zinc, de cuivre, de plomb, d'étain, de titane, de gallium, et d'indium
- les halogénures
- les alkoxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux et de métaux lourds, en particulier l'étain [5].

Ils sont choisis afin de minimiser, voire d'éviter, la décomposition des carbamates en acide isocyanique (fig. I-17) [3, 176, 177]. Selon le système catalytique mis en œuvre, la réaction se déroule soit à 150-195 °C pendant 4,5 heures, soit à 195-220 °C pendant 14 heures [3].

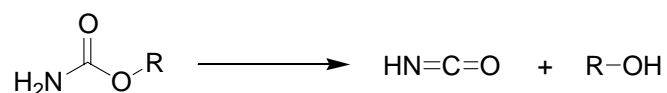


Figure I-17 : Décomposition des carbamates

La synthèse de carbonates cycliques est possible à partir de 1,2- et 1,3-diols [5, 178, 179].

2.4.2. Réaction avec les phénols

La synthèse de carbonates à partir de composés aromatiques et d'urée, en revanche, n'a fourni aucun résultat concluant. Comme précédemment, la réaction produit des carbamates mais, du fait du caractère nucléophile insuffisant du phénol, les carbamates d'aryle formés se décomposent en phénol et acide isocyanique, selon la réaction indiquée figure I-18.

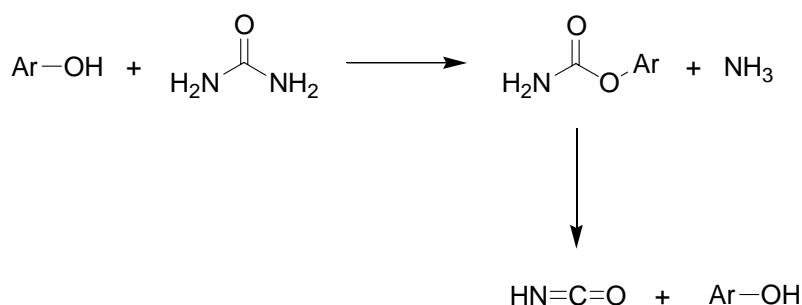


Figure I-18 : Réaction entre l'urée et les alcools aromatiques

La décomposition peut être atténuée ou ralentie par certains catalyseurs et par l'emploi de solvants apolaires. La nature des substituants joue également un rôle. En effet, plus le groupement est électrodonneur, plus la formation de carbonate est rapide. Néanmoins, le rendement obtenu par ce type de réaction n'est que de 1 % en carbonate de diphenyle [3].

Plus efficaces, des dérivés de l'urée ont aussi été utilisés pour transformer le phénol en carbonate [180].

2.4.3. Conclusion

L'urée est un réactif donneur de carbonyle efficace pour la production de carbonate à partir des composés hydroxylés, à l'exclusion des alcools aromatiques. De surcroît, dans cet exposé sur les sources de carbonates, et les atouts et les inconvénients de chacune, il est important de préciser que l'urée est produite par réaction entre l'ammonium NH_3 et le dioxyde de carbone CO_2 . Dans ce cas, le CO_2 intervient donc comme matière première dont est issue l'urée. La consommation de CO_2 constitue donc un atout supplémentaire pour cette voie d'accès aux carbonates organiques. De plus, l'ammoniac co-produit par l'alcoolyse de l'urée peut être exploité en l'intégrant au procédé de synthèse de l'urée.

2.5. Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone fait logiquement partie des sources majeures de carbonates organiques (fig. I-2). De façon générale, c'est une matière première disponible en abondance et de plus en plus utilisée [181]. 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 CO_2 .

2.5.1. Insertion du CO₂

La réaction entre le dioxyde de carbone et les éthers cycliques produit des carbonates par extension du cycle. L'exemple le plus achevé est celui de la réaction catalytique entre le CO₂ et les oxiranes, également appelée cycloaddition, qui conduit directement à des carbonates cycliques à cinq chaînons (fig. I-19). La synthèse du carbonate d'éthylène fût ainsi réalisée et brevetée par Vierling en 1943 [182].

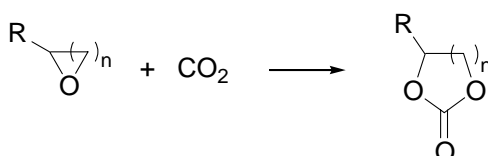


Figure I-19 : Réaction entre les oxiranes (n=1) ou les oxétanes (n=2) et le dioxyde de carbone

La réaction entre les oxydes d'éthylène et de propylène a lieu sous pression à 150-175 °C en présence de sel d'ammonium quaternaire, et génère le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène, respectivement [84, 140, 183-185]. Les principaux travaux effectués sur l'insertion du CO₂ dans les oxiranes et les oxétanes visent à modérer les conditions opératoires et à développer des catalyseurs efficaces. Les autres catalyseurs exploités sont :

- les bases inorganiques, telles que l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium
- les bases organiques azotées : notamment les trialkylamines et la pyridine [186, 187], et les ammoniums quaternaires [187]
- les sels de sulfonium [188] et de phosphonium [189]
- les complexes métalliques [190-194], notamment les halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux [195, 196], ainsi que les oxydes métalliques, en particulier MgO [197, 198]
- les composés organométalliques : avec l'antimoine [199-201], le nickel [202, 203], le palladium [204], le molybdène [203, 205], le tungstène [203, 205], l'aluminium [203], le fer [203], le titane [203] et le cobalt [203]
- des échangeurs d'ions portant des groupements ammonium ou phosphonium
- des halogénures métalliques sur support polysiloxane

avec des rendements pouvant souvent dépasser 90 % [206-215], ainsi que des catalyseurs bifonctionnels tels que KI-ZnO [216], et un mélange d'oxydes de magnésium et d'aluminium [217].

Des conditions plus douces ont été brevetées, en présence de catalyseurs bifonctionnels tels que :

- les métaux alcalins couplés aux halogénures de zinc [184, 185, 218-221] (la réaction entre le CO₂ et l'oxyde d'éthylène étant réversible, ces catalyseurs sont aussi utilisés pour réaliser la réaction inverse [5, 222]) ;
- les halogénures d'organo-étain avec les sels d'ammonium ou de phosphonium quaternaires, à pression atmosphérique entre 40 et 100 °C [223].

Enfin, les sels d'onium quaternaires ont aussi été utilisés sur support solide : polystyrène « beads » (Shaikh) et résines échangeuses d'ions [224], facilitant ainsi la récupération du catalyseur [225]. De même, en 2001, Gao et Zhong ont proposé l'utilisation d'un catalyseur bifonctionnel greffé sur silice [226]. Le catalyseur associe un ion métallique, accepteur d'oxygène, et un halogénure, pour l'activation des oxiranes.

Outre l'oxyde d'éthylène, d'autres époxydes ont été convertis en 1,3-dioxolan-2-ones [227-229].

Plus récemment, le carbonate de propylène a été synthétisé à partir de CO₂ en conditions supercritiques [230]. Le chlorure de phtalocyaninatoaluminium et le bromure de tétrabutylammonium sont utilisés comme catalyseurs. Néanmoins cette méthode implique de travailler à haute pression en CO₂ et en large accès de CO₂ par rapport à l'oxyde de propylène.

Enfin, l'utilisation d'électrolyte a été développée par Peng et Deng en 2001, avec des sels d'imidazolium et de pyridinium, en particulier le tétrafluoroborate d'imidazolium [231]. La réaction est effectuée pendant 6 heures à température ambiante, mais l'activité catalytique de l'électrolyte augmente avec la température, et le rendement peut atteindre 100 %. Le produit est isolé par distillation sous pression réduite, et l'électrolyte peut être réutilisé. Les halogénures (bromure et iodure) de tétrabutylammonium ont aussi été proposés par Calo et coll. en 2002 [232]. La réaction a lieu à 120 °C avec le bromure ou à 60 °C avec l'iodure, à

pression atmosphérique. Les carbonates produits sont isolés par distillation ou extraction avec l'acétate d'éthyle. De nombreux époxydes ont été transformés en carbonates cycliques à cinq chaînons, avec des rendements obtenus variant de 80 à 90 % après quelques heures de réaction. Le mécanisme proposé est indiqué fig. I-20.

Par ailleurs, un procédé de purification des carbonates d'alkylène obtenus par réaction entre les oxydes d'alkylène et le CO₂ a été breveté [233]. Il s'agit d'éliminer les impuretés azotées et halogénées liées à l'emploi de catalyseurs, en utilisant l'alumine ou à la silice comme absorbant.

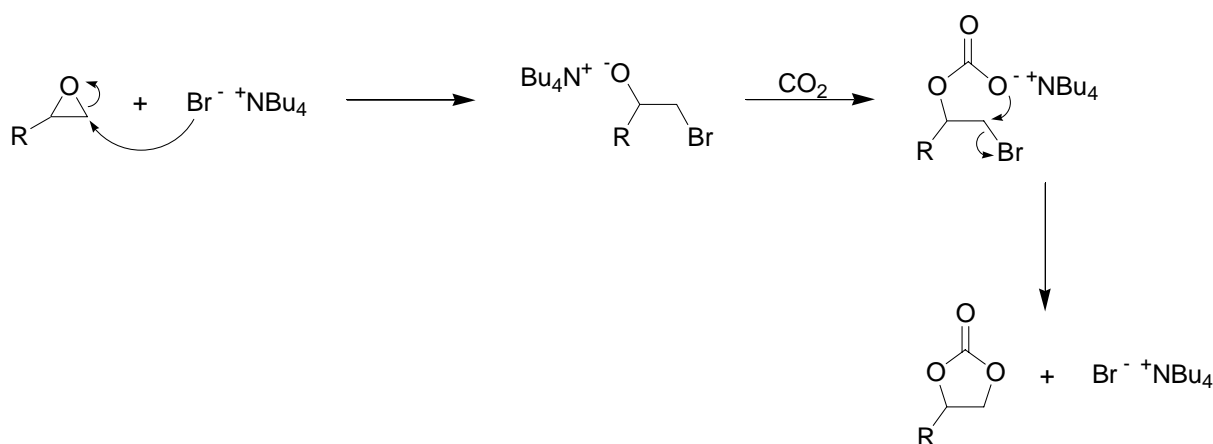


Figure I-20 : Mécanisme proposé pour la formation de carbonate cyclique à partir de CO₂ catalysée par les halogénures d'alkyle [232]

Les différentes méthodes exposées offrent des possibilités de synthèse intéressantes. Cependant, elles demeurent encore limitées car difficilement applicables à la synthèse de carbonates complexes.

2.5.2. Réactions entre le CO₂ et les alcools

a) Synthèse de carbonates de dialkyle

Le dioxyde de carbone peut également fournir des carbonates organiques par réaction avec les groupements hydroxyles. Les réactions entre le CO₂ et les alcools, catalysées par un dialcoxyde de dibutylétain, ont été étudiées par Sakai et coll. [234] et Yamakazi, Nakahama et

Higashi [235]. La réaction indiquée figure I-21 se déroule sous pression de CO₂, entre 100 et 170 °C, pendant 24 heures.

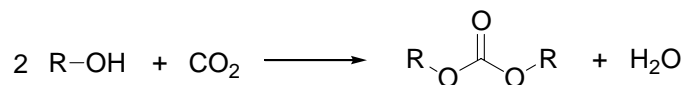


Figure I-21 : Obtention de carbonates de dialkyle à partir d'un composé hydroxylé et de CO₂

Plus récemment, la synthèse directe de carbonate de diméthyle à partir de dioxyde de carbone et de méthanol a été accomplie en présence de complexes organométalliques, notamment d'étain [234-236] et de titane [237], de bases [238], et d'oxyde de zirconium [239-244]. Cependant, les rendements obtenus sont faibles, et les réactions mises en œuvre sont peu sélectives [79, 198].

De même, le carbonate de diéthyle a été synthétisé par réaction entre l'éthanol et le dioxyde de carbone. La réaction, catalysée par le diacétate de mercure Hg(OAc)₂ produit le carbonate de diéthyle avec un rendement de 58 % [3].

Une autre voie de synthèse en deux étapes permet d'obtenir des carbonates symétriques ou dissymétriques. Comme indiqué figure I-22, le dioxyde de carbone réagit tout d'abord avec un composé hydroxylé formant un acide carbonique monoalkylé, qui réagit à son tour avec un halogénure d'alkyle, en présence d'une base [245]. La réaction est efficace avec les alcools primaires et secondaires, et le catalyseur basique utilisé est K₂CO₃ [3].

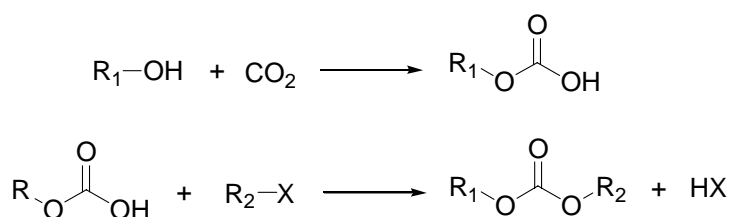


Figure I-22 : Obtention de carbonates à partir d'un alcool via le dioxyde de carbone et les halogénures d'alkyle

La deuxième étape a également été réalisée par estérification de l'acide carbonique monoalkylé [246].

D'autres carbonates dissymétriques ont été obtenus par réaction entre le dioxyde de carbone et un mélange d'alcools [3]. Une variante proposée récemment par Verdecchia et coll. consiste à faire réagir le CO₂ avec le méthoxyde ou l'éthoxyde de tétrabutylammonium. La nature de l'anion est d'autant plus importante qu'il permet la solubilisation du carbonate d'alkyle dans la phase organique. Ce dernier réagit ensuite avec un halogénure d'alkyle, formant un carbonate de méthyle alkyle ou d'éthyle alkyle [247]. La réaction est effectuée pendant 18 heures à température ambiante, dans l'acétonitrile. Les rendements obtenus varient entre 45 et 91 % (fig. I-23).

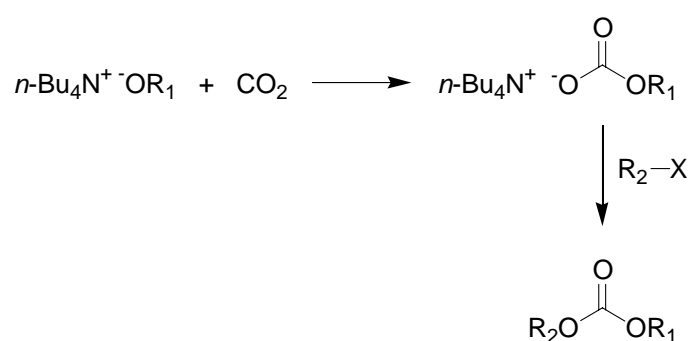


Figure I-23 : Synthèse de carbonate à partir de CO₂ via un carbonate d'alkyle de tétrabutylammonium et un halogénure d'alkyle

b) Synthèse de carbonates cycliques

Deux voies d'accès, appelées cocyclisations, ont été exploitées : les réactions d'une part entre le dioxyde de carbone et les alcools propargyliques (fig. I-24), étudiées notamment par Fournier, Dixneuf, et Bruneau [248-251], et d'autre part entre le dioxyde de carbone et les alcools allyliques (fig. I-25), proposées par Cardillo et coll. [252-254].

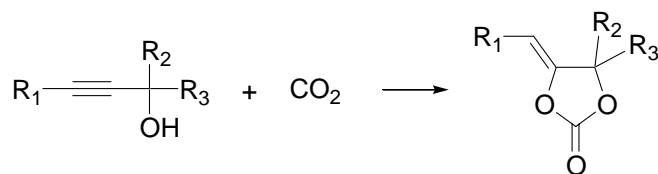


Figure I-24 : Obtention de carbonates cycliques par réaction entre le dioxyde de carbone et les alcools propargyliques

La synthèse de carbonates cycliques à partir d'alcools propargyliques est catalysée par les complexes métalliques et organométalliques, à base de palladium, de cuivre, de cobalt et de ruthénium, parfois associés à des amines tertiaires ou à des sels d'ammonium quaternaires [255-260]. Les rendements sont compris entre 18 et 90 %. L'incorporation catalytique de CO₂ a également été réalisée en présence de phosphines ; les rendements peuvent alors atteindre 98 % [249, 261, 262].

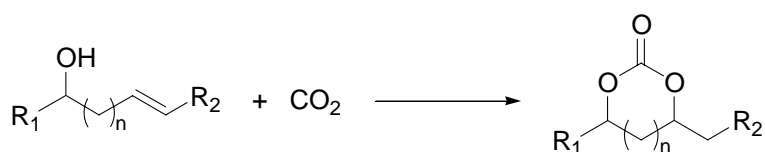


Figure I-25 : Obtention de carbonates cycliques par réaction entre le dioxyde de carbone et les alcools allyliques

La cyclisation des alcools allyliques est effectuée à pression atmosphérique, entre 0 et 25 °C, avec des rendements satisfaisants.

2.5.3. Réaction avec le dioxyde de carbone et les halogénures d'alkyle et d'aryle

Le dioxyde de carbone réagit également avec le méthoxyde de sodium, lequel permet alors la synthèse de carbonates par réaction avec les halogénures d'alkyles ou d'aryles (fig. I-26) [263, 264]. La réaction brevetée par Sherpherd est illustrée figure I-27 [76]. Il s'agit d'une réaction apparentée au procédé de synthèse des éthers de Williamson.

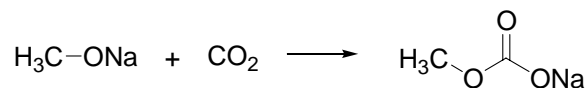


Figure I-26 : Synthèse de méthylcarbonate de sodium via le dioxyde de carbone

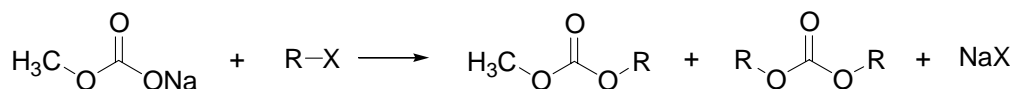


Figure I-27 : Obtention de carbonates par réaction entre le méthylcarbonate de sodium et les halogénures d'alkyle ou d'aryle

La réaction est catalysée par la triéthylamine. Un mélange de carbonates symétriques et dissymétriques est obtenu avec un bon rendement, après seulement 2 heures de réaction.

2.5.4. Cocyclisation entre le dioxyde de carbone et les alcènes (et alcynes)

Kao a breveté la synthèse de carbonates cycliques à partir d'alcènes, sous pression de dioxyde de carbone et de dioxygène, catalysée par un système complexe [265]. Le carbonate de propylène est obtenu avec un rendement moyen.

Peu de travaux ont été effectués sur la réaction du CO₂ avec les alcènes. Les catalyseurs employés sont des ions métalliques d'or et de thallium [266-268]. D'autres catalyseurs, plus ou moins efficaces ont été testés [268, 269].

Un carbonate cyclique à cinq chaînons a aussi été obtenu à partir de dérivés de prop-1-yn-3-ol [260].

2.5.5. Autres réactions de synthèse de carbonates organiques impliquant le dioxyde de carbone

Les orthoesters ont été utilisés avec le dioxyde de carbone pour la préparation de carbonate de diméthyle catalysée par des composés organiques d'étain [270-272] et des iodures d'ammonium quaternaire sur résines [237]. Cependant, cette méthode est coûteuse et peu sélective [181].

Enfin le carbonate de diméthyle a été obtenu récemment par réaction entre des acétals et le dioxyde de carbone en conditions supercritiques, en présence d'organoétain [181].

2.5.6. Conclusion

L'incorporation catalytique du dioxyde de carbone offre des possibilités intéressantes pour la synthèse de carbonates organiques. C'est aussi une méthode de fixation chimique du CO₂, ce qui lui confère un intérêt environnemental particulier, en matière d'utilisation des ressources en carbone et de réduction de la pollution due au dioxyde de carbone.

De plus, bien que cette méthode n'ait été utilisée qu'avec un nombre restreint de réactifs, principalement les époxydes et les alcools monohydroxylés, c'est aussi une voie d'accès à de nombreux carbonates via les réactions de transcarbonatation.

2.6. La transcarbonatation

Analogue à la réaction avec un ester, la transcarbonatation est une réaction d'échanges de groupements entre un carbonate organique et un composé hydroxylé. La conversion d'un carbonate en un autre carbonate résulte de l'attaque nucléophile de l'atome de carbone du groupement carbonate par l'atome d'oxygène de la fonction alcool.

La réaction d'échange obéit à deux règles [4, 5]. Premièrement, l'alcool le plus nucléophile remplace le composé moins nucléophile. Ainsi, la réaction entre un carbonate de diaryle et un alcool entraîne la formation de carbonate de dialkyle et de phénol, moins nucléophile. Deuxièmement, lorsque les caractères nucléophiles sont équivalents, le composé le plus volatile est remplacé par le composé hydroxylé moins volatile. Un carbonate de dialkyle se formera donc à la place du carbonate de dialkyle de moindre masse molaire présent initialement. L'alcool libéré, de point d'ébullition inférieur à l'alcool utilisé comme réactif, est éliminé par distillation.

Néanmoins, s'agissant de réactions réversibles, l'utilisation de systèmes catalytiques permet d'orienter la réaction. Par conséquent, un carbonate de dialkyle peut être transformé en carbonate de diaryle par réaction avec un composé phénolique au moyen de catalyseurs. De plus, en soutirant l'alcool libéré, de point d'ébullition plus faible, l'équilibre peut être déplacé en faveur de la production du carbonate désiré.

Les réactions d'échange de carbonates avec les composés hydroxylés peuvent être classées en quatre catégories, en fonction de la nature des carbonates donneurs, ou réactifs, et des carbonates formés (fig. I-28). Cette classification est inspirée des travaux de Yoo [273].

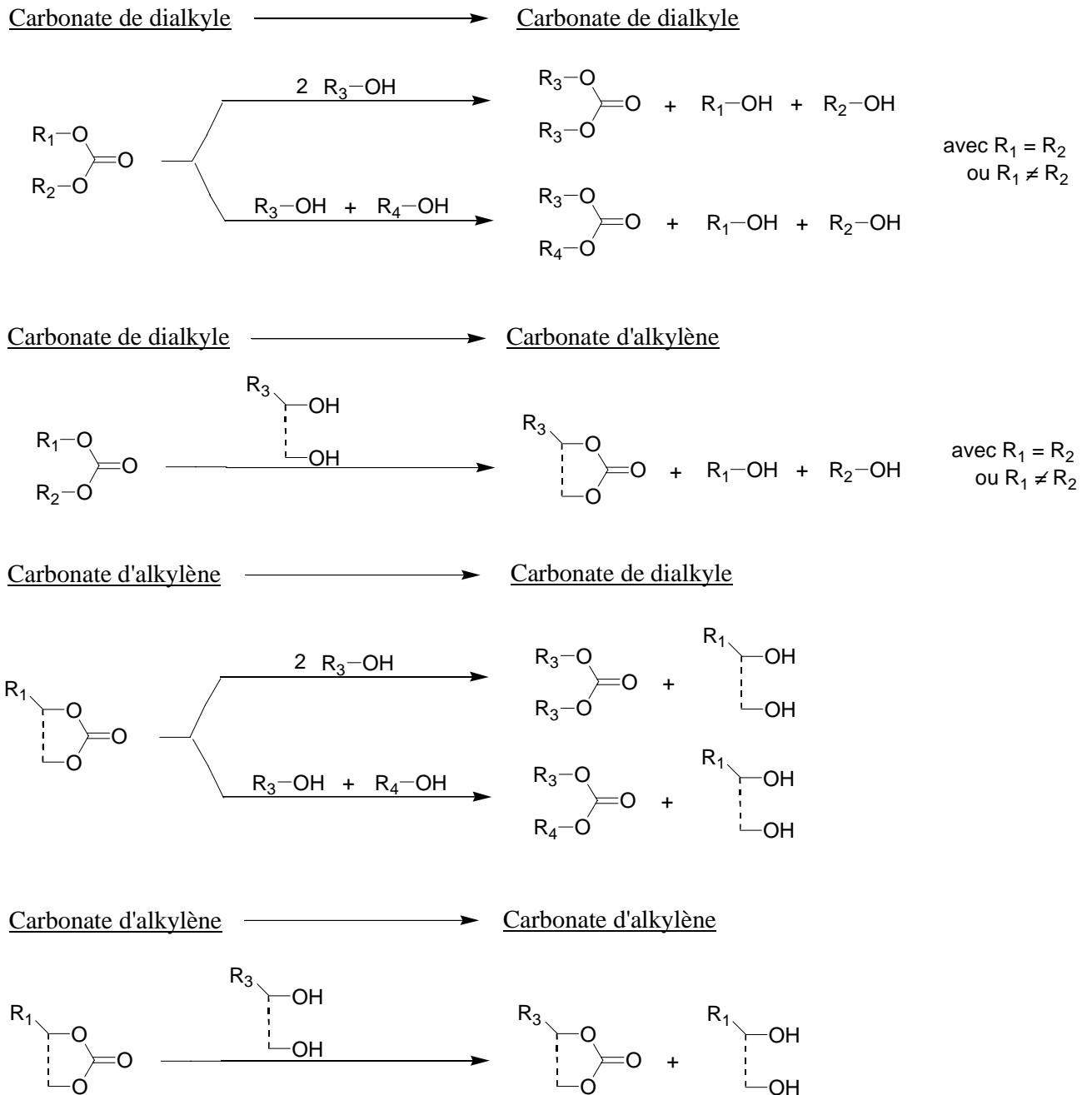


Figure I-28 : Réactions d'échange entre carbonates de dialkyle et carbonates d'alkylène

2.6.1. Conversion de carbonates de dialkyle en d'autres carbonates de dialkyle

Des réactions d'échange entre des carbonates de dialkyle et des monoalcools à chaînes courtes ont été effectuées par Frevel, Gilpin et Emmons, avec les carbonates de diméthyle, de diéthyle et de diphényle [274, 275]. Les réactions sont réalisées sous pression à 170-250 ° C, en présence de catalyseurs basiques. Les rendements sont inférieurs à 50 %, du fait de la

polymérisation des carbonates. La transcarbonatation entre le carbonate de diéthyle et des alcools simples possédant de 4 à 10 atomes de carbone a été étudiée par Bondav et coll. [276]. Les rendements obtenus varient de 66 à 84 %, en présence de catalyseurs basiques tels que les hydroxydes métalliques. La transcarbonatation s'applique à la synthèse de carbonates simples mais aussi substitués et allyliques notamment, par l'échange de carbonates entre les carbonates de diméthyle ou de diéthyle et les composés hydroxylés correspondants [3, 277-282].

La catalyse par transfert de phase est utilisée pour l'échange de carbonates surtout à partir du carbonate de diméthyle [83]. Les rendements en carbonates de dialkyle varient de 27 à 47 % en fonction du caractère nucléophile de l'alcool et de l'encombrement stérique des chaînes alkyles [283]. La synthèse de carbonates de dialkyle dissymétriques est également possible, en présence d'une base, sous pression pendant 5 heures. Le carbonate de *tert*-butyle méthyle est ainsi obtenu avec un rendement de 43 % à partir de carbonate de diméthyle et de *tert*-butanol [284]. D'après Shaikh et Sivaram, la réaction effectuée à pression atmosphérique permet également l'accès à des carbonates dissymétriques, mais en mélange avec des carbonates symétriques [3, 285].

Concernant les carbonates de diaryle, leur synthèse est lente et très défavorisée, à cause du caractère faiblement nucléophile du phénol. La réaction doit donc être accomplie le plus rapidement possible, mais une température supérieure à 200 °C environ, entraîne une importante diminution de la sélectivité via les réactions d'étherification et de carboxylation. Les conditions ont donc été ajustées [286-288], et les catalyseurs utilisés sont :

- les acides de Lewis [5]
- les composés à base de lithium [289], d'aluminium [290], de plomb [291, 292], d'étain et de titane [287, 288, 293-299], de zirconium, de vanadium, de zinc, de fer [300-303],
- les sels alcalins et alcalino-terreux d'acides silicique, borique, phosphorique, et tungstique [304].

D'autres catalyseurs, tels que les oxydes, les silicates, et les phosphates de nombreux métaux ont aussi été testés, mais peu exploités [287, 288, 305-307]. De plus, de nombreux brevets ont pour principal objet des procédés conçus afin de surmonter les conditions cinétiques et thermodynamiques défavorables. Il s'agit souvent d'associer au réacteur une ou plusieurs colonnes de distillation continue ou des étapes supplémentaires de séparation [308-329].

2.6.2. Conversion de carbonates de dialkyle en carbonates d'alkylène

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 [330, 331]. Les carbonates obtenus sont le carbonate d'éthylène, à partir de l'éthylène glycol, et le carbonate de triméthylène, à partir de 1,3-triméthylène glycol. La réaction est effectuée entre 120 et 160 °C et catalysée par des alcoolates de sodium. Néanmoins, lorsque les hydroxyles du réactif sont séparés par plus de trois groupements - CH₂ -, cela entraîne majoritairement la formation de polycarbonates.

La formation de carbonates cycliques à partir de composés dihydroxylés aliphatiques a aussi été étudiée par Sarel, Pohoryles et Ben-Shoshan [53, 332], ainsi que par Peterson [333]. La présence de catalyseur semble nécessaire. La synthèse de carbonate d'éthylène a été réussie par Morgan et Cretcher à partir d'éthylène glycol et de carbonate de diéthyle en présence de carbonate de potassium anhydre [334]. La synthèse de carbonate d'alkylène a ensuite été développée par Grey [335]. Les carbonates d'éthylène et de propylène ont été obtenus respectivement à partir d'éthylène glycol et de propan-1,2-diol, en présence de catalyseurs tels que les amines tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires, éventuellement fixés à une résine échangeuse d'anions. La synthèse de carbonate de glycérol à partir de carbonate de diméthyle et de glycérol est également mentionnée. Le rendement est de 85 % après 6 heures de réaction à 120 °C.

Dans ce type de réactions d'échanges de carbonates, une des principales difficultés consiste à faire réagir des composés hydrophiles, en l'occurrence les polyols, avec des composés lipophiles, tels que les carbonates de dialkyle. La nature du catalyseur joue donc un rôle crucial dans l'efficacité du système réactionnel. Comme indiqué précédemment (2.5.2.a)), l'utilisation d'un anion tétrabutylammonium permet la mise en contact des réactifs.

2.6.3. Conversion de carbonates d'alkylène en carbonates de dialkyle

Dans le cas de transcarbonatation à partir de carbonate cycliques, les carbonates d'éthylène et le carbonate de propylène sont les sources de carbonates principalement employées. Les réactions utilisant le carbonate d'éthylène ont le double avantage d'être rapides et de se dérouler en conditions douces [336, 337].

La production de carbonate de diméthyle a été un moteur du développement de ce type de réactions. Les résultats sont certes applicables à la réaction avec le méthanol [79], mais également à d'autres alcools pour la synthèse de divers carbonates de dialkyle [5]. Les catalyseurs proposés sont :

- les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment les hydroxydes [338, 339], les alkoxydes [274], les hydrures [3], les acétates [336], les carbonates et bicarbonates [3], les oxydes, liés à des échangeurs d'ions [340-348]
- le cyanure de potassium, éventuellement associé à la 2-hydroxypyridine [261]
- les complexes de métaux lourds [349-355]
- les composés à base de lanthanides (ou terres rares) [356-358]
- les bases azotées [261] et phosphorées [336, 359] et leurs sels quaternaires [360]
- des échangeurs d'anions avec notamment pour contre-ions des acides faibles [361-369], et les dérivés de titane, zirconium et étain [348, 370, 371].

Les catalyseurs composés de sels de deux métaux différents, ou d'un sel métallique associé à un sel d'oniums, utilisés pour catalyser la réaction entre l'oxyde d'éthylène et le dioxyde de carbone, sont également efficaces dans le cas de la transcarbonatation [185, 218].

Des procédés de production continue ont été mis au point. Ils permettent notamment de réaliser simultanément les étapes de réaction et de séparation [339, 372-375]. La principale difficulté consiste à séparer les azéotropes formés. Dans le cas de la synthèse du carbonate de diméthyle par exemple, il se forme un azéotrope d'une part entre le carbonate d'éthylène et l'éthylène glycol produit, et d'autre part entre le méthanol restant et le carbonate de diméthyle [5, 91-98, 376-378]. De nombreux procédés de séparation ont été développés et certains sont également employés avec les réactions de carbonylation oxydante des alcools.

Peu de carbonates d'alkylène sont disponibles, ce qui explique que seuls les carbonates d'éthylène et de propylène soient utilisés comme sources de carbonates.

2.6.4. Conversion de carbonates d'alkylène en autres carbonates d'alkylène

Le carbonate d'éthylène permet également la synthèse de carbonates cycliques, par carbonatation de composés polyhydroxylés. La transcarbonatation a notamment été réalisée

avec des dérivés de mannitol [379]. Les dérivés cycliques sont obtenus après 15 à 40 minutes de réaction à 140 – 160 °C à 30 mmHg avec des rendements de 65 à 90 %.

L'état de l'art en matière de carbonatation des polyols par transcarbonatation à partir de carbonates d'alkylène sera détaillé dans la seconde partie. Nombre des réactions d'échanges de carbonates entre carbonates d'alkylène et polyols entraînent en effet la formation de carbonates cycliques.

2.6.5. Conclusion

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

2.7. La transcarbonatation à partir de carbonates inorganiques

La transformation de carbonates métalliques en carbonates organiques a été relativement peu étudiée. Certaines réactions ont toutefois été effectuées à partir de carbonates et d'hydrogencarbonates de métaux alcalins et d'argent [380-385]. L'alkylation des carbonates métalliques est principalement réalisée avec des halogénures d'alkyle, à température élevée, dans un solvant aprotique polaire, avec différents catalyseurs [386-392].

Des agents de transferts de phase tels que les éthers-couronnes sont également utilisés. Ils permettent de surmonter les problèmes de solubilité des carbonates inorganiques dans les solvants organiques. Les rendements obtenus par Lissel et Dehmlow dans des solvants apolaires varient de 67 à 86 % [393]. La réaction est illustrée figure I-29.

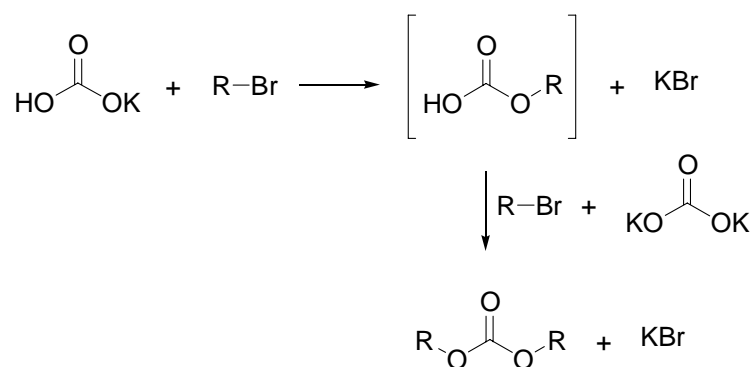


Figure I-29 : Réaction de transcarbonatation à partir de carbonates inorganiques

Les dérivés organostanniques agissent également comme agent de transfert de phase solide-liquide [394]. Le catalyseur réagit avec l'anion carbonate et forme un intermédiaire organique soluble dans le solvant organique, dans lequel se déroule alors la substitution nucléophile avec un bromure d'alkyle (fig. I-30). On obtient ainsi des carbonates de dialkyle avec des résultats probants.

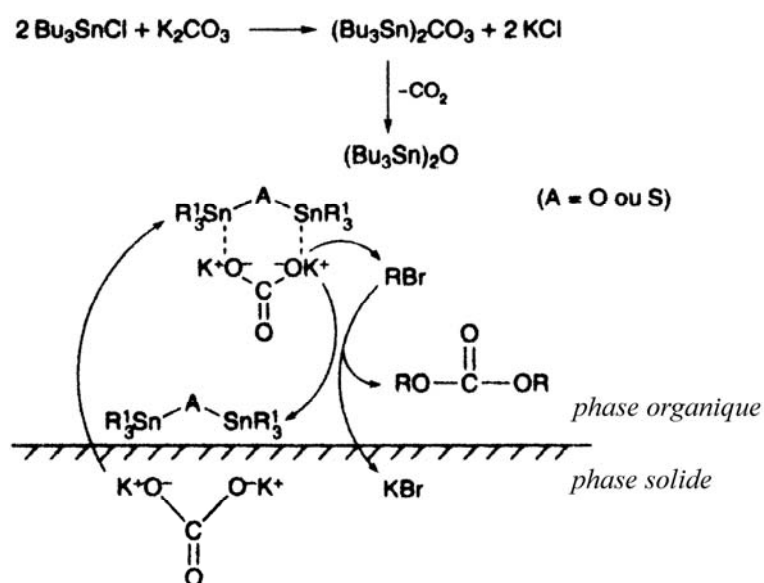


Figure I-30 : Formation de carbonate de dialkyle à partir de carbonate de potassium et de bromure d'alkyle [3]

Les carbonates synthétisés par réaction entre les carbonates de métaux alcalins et les dérivés halogénés sont symétriques de formule générale $(\text{RCH}_2\text{O})_2\text{CO}$, avec R :

– CH_3

- CH₂ - CH₃
- CH = CH₂
- C₃H₇
- C₅H₁₁
- Ph.

Les agents d'activation utilisés sont les éthers-couronnes, les polyéthers diméthyliques de l'éthylène glycol (« polyglymes »), les polyamines et le chlorure de triéthylbenzylammonium. La réaction a été étudiée par Rokicki, Pawlicki et Kuran [395]. Les rendements peuvent dépasser 90 %, après 24 heures à 70-80 °C.

En conclusion, bien que des rendements intéressants puissent être atteints, la transformation de carbonates métalliques en carbonates organiques présente de nombreux désavantages : il s'agit de réactions lentes, même à température élevée, et il est difficile de solubiliser les carbonates métalliques. De plus, cette méthode n'est pas applicable à la synthèse de carbonates de diaryle.

2.8. Les polymères et décomposition thermique de carbonates

Les polymères à motifs carbonates sont également une source de carbonates. Les premiers exemples décrits dans les années 1930 par Carothers, Hill et Spanagel, concernent l'obtention des carbonates cycliques par des réactions de dépolymérisation [331, 396, 397]. Les monomères cycliques sont obtenus par chauffage de polycarbonates en présence de catalyseurs [398], parmi lesquels on cite :

- les chlorures d'étain, de manganèse, de fer, de magnésium, de cobalt
- le carbonate de manganèse ou de magnésium
- l'oxyde de magnésium
- le magnésium en poudre.

Les réactions de dépolymérisation libèrent en général, les composés utilisés pour la préparation du polymère. Ainsi par exemple, un copolymère dioxyde de carbone - époxyde se décompose en carbonates cycliques, avec des rendements élevés et, si l'on poursuit la décomposition à plus haute température, le carbonate se décompose à son tour en libérant principalement du dioxyde de carbone et des époxydes [399] (fig. I-31).

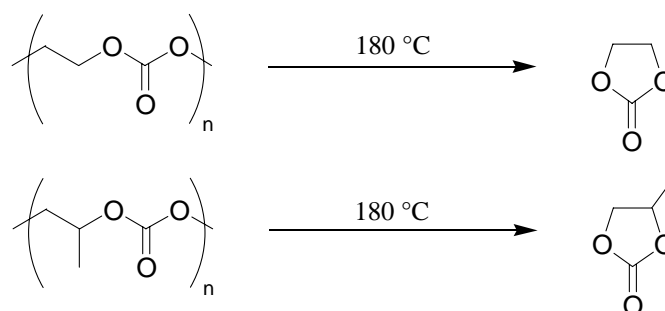


Figure I-31 : Décomposition thermique de polycarbonates

La décomposition thermique est aussi utilisée pour transformer des carbonates linéaires en carbonates cycliques. C'est le cas par exemple de carbonates aliphatiques β -halogénés transformés en 1,3-dioxolan-2-ones [400, 401].

2.9. Conclusion

Le tableau I-3 indique pour chaque voie de synthèse les types de carbonates organiques obtenus, ainsi que la maturité technologique des procédés associés.

Tableau I-3 : Approche comparée des principales réactions de synthèse des carbonates organiques

Procédé	Obtention de carbonates linéaires	Obtention de carbonates cycliques	Applications industrielles – maturité technologique
Phosgénéation	***	**	***
Carbonylation oxydante	**	-	*
Insertion du CO ₂	**	***	**
Transcarbonatation	***	***	***

* = anecdotique, ** = effective, *** = maîtrisée

L'exposé des voies de synthèse des carbonates organiques amène aux conclusions suivantes. Les composés hydroxylés apparaissent comme les principaux substrats transformés en carbonates, à l'exception de la réaction entre les éthers cycliques et le dioxyde de carbone.

Parmi les réactions les plus utilisées, la phosgénéation des alcools tend logiquement à disparaître au profit de réactions catalytiques faisant intervenir d'une part ces mêmes alcools et d'autre part le monoxyde de carbone, l'oxygène ou les oxydes d'azote. Par ailleurs, les réactions entre le CO₂ et les oxiranes, devenues économiquement compétitives, s'avèrent d'autant plus prometteuses qu'elles sont consommatrices de dioxyde de carbone, ce qui devrait contribuer encore davantage à leur essor. Enfin, la transcarbonatation est une voie d'accès aux carbonates organiques intéressante du fait de relative simplicité et de son caractère universel. Elle peut de surcroît être utilisée pour transformer des carbonates obtenus par les autres méthodes de synthèse.

3. Réactivité des carbonates organiques

3.1. Présentation générale

L'utilisation des carbonates organiques en synthèse a été décrite par :

- Shaikh et Sivaram en 1996, dans une présentation générale des carbonates organiques [3]
- Parrish, Salvatore et Jung en 2000, dans une publication intitulée « *Perspectives on alkyl carbonates in organic synthesis* » [402]
- Rokicki, exclusivement dans le cas des carbonates cycliques aliphatiques [403]
- Buysch en 2000 dans l'encyclopédie : *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [5]
- Kreutzberger en 2001 dans l'encyclopédie : *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [4].

La chimie des carbonates organiques est dominée par les attaques nucléophiles, soit sur les atomes de carbone de la fonction carbonyle, soit en α du groupement carbonate, selon les mécanismes B_{AC}2 (substitution nucléophile bimoléculaire, clivage acyle) et B_{AL}2 (substitution bimoléculaire, clivage alkyle) indiqués figure I-32. Néanmoins, contrairement à ce que suggèrent ces schémas réactionnels, la distinction n'est pas aussi rigoureuse, et l'alkylation a souvent lieu via un intermédiaire alkoxy-carbonylé [83]. De plus, il a été montré récemment que des éthers peuvent aussi être obtenus par décarboxylation de carbonates [404].

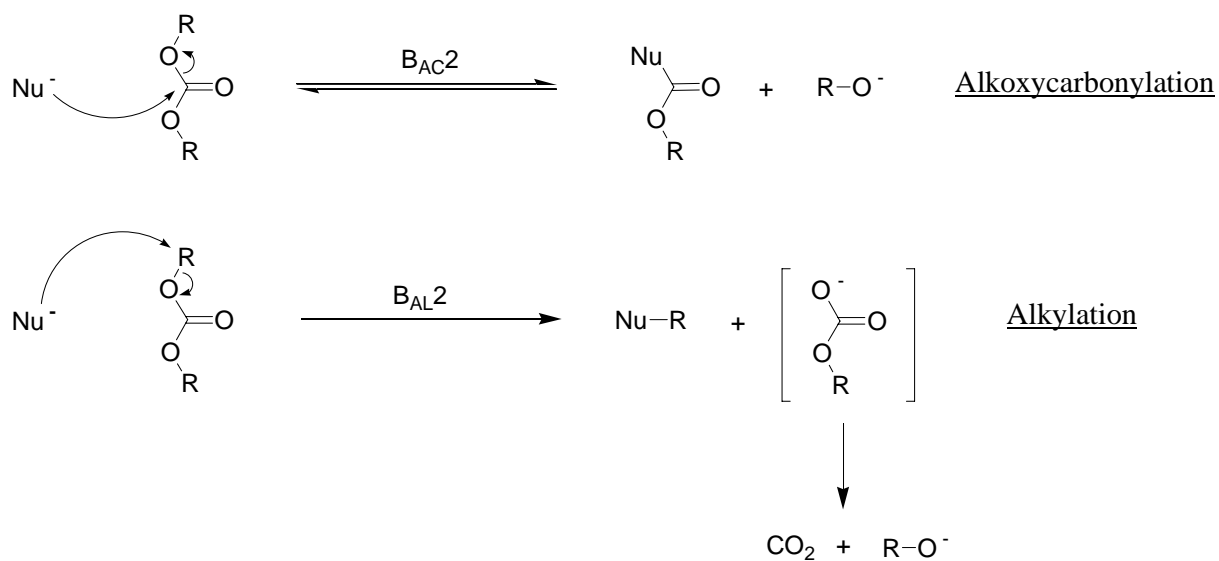


Figure I-32 : Substitutions nucléophiles par les mécanismes B_{AC2} et B_{AL2}

Ainsi les carbonates sont principalement utilisés comme agents d'alkoxy carbonylation (fig. I-31) ou d'alkylation (fig. I-32), en particulier avec les alcools et les amines. La réaction de transestérification entre les carbonates organiques, cycliques ou acycliques, et les alcools et les thiols fait partie des réactions de carbonylation.

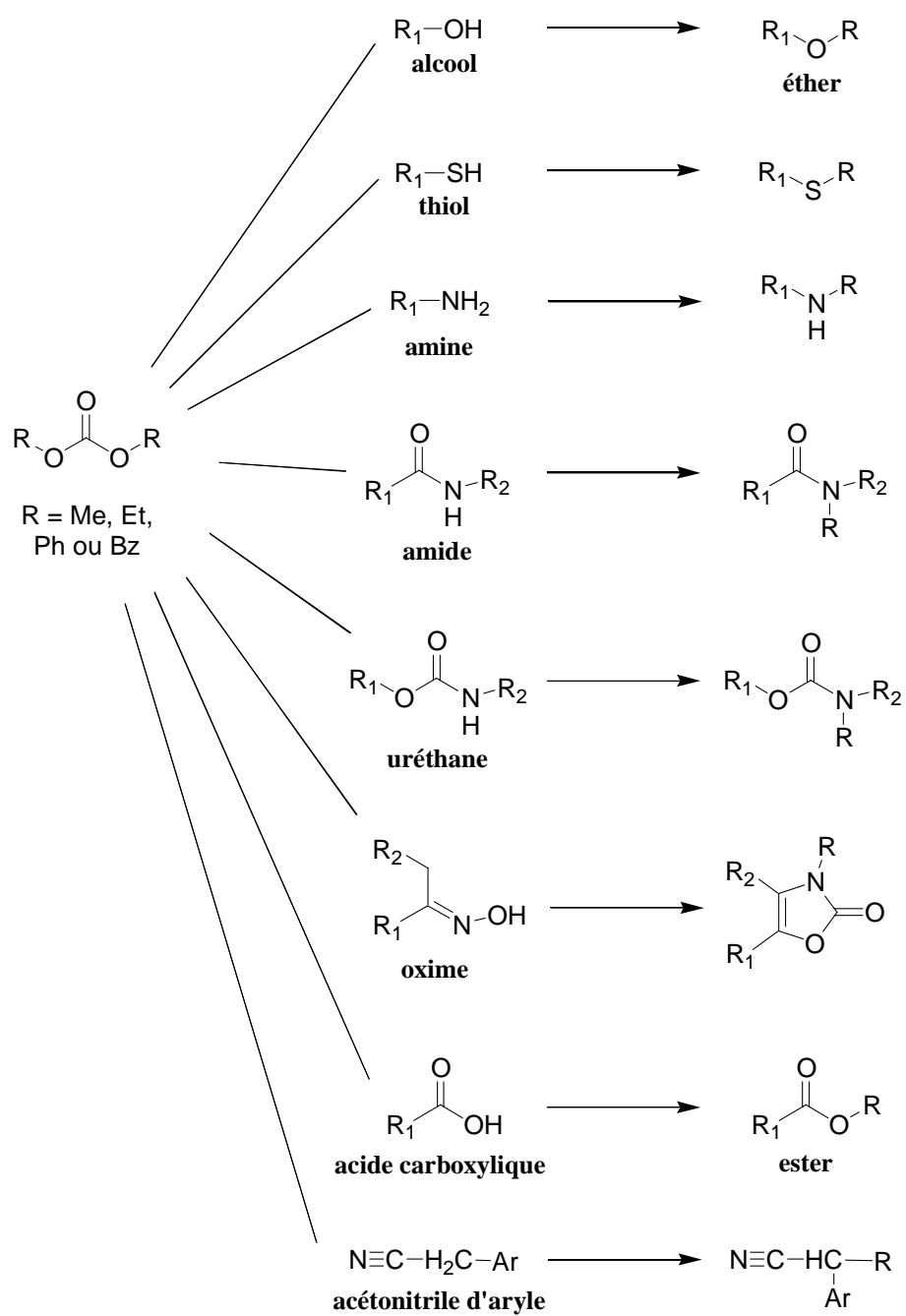


Figure I-34 : Réactions d'alkylation par les carbonates organiques

3.2. Réactions particulières aux carbonates cycliques

En plus des réactions déjà décrites, trois types de réactions intéressantes sont mentionnées pour les carbonates cycliques : l'alkylation intramoléculaire, la « cathylation » et la réaction avec les dérivés aromatiques de lithium.

L'alkylation intramoléculaire de carbonates cycliques, accompagnée d'un dégagement de CO_2 , permet la synthèse d'oxiranes, d'oxétanes, de dioxanes, d'éthers couronnes, etc.

La cathylation est une réaction qui consiste à greffer un groupement hydroxyéthyle sur une molécule. Dans le cas des carbonates cycliques, la réaction de condensation a lieu avec une fonction alcool portée par un noyau aromatique (fig. I-35).

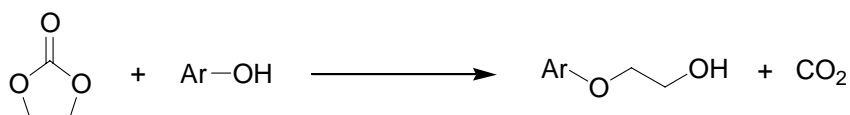


Figure I-35 : Réaction de cathylation avec le carbonate d'éthylène

Le troisième type de réaction implique les dérivés aromatiques de lithium, comme indiqué figure I-36.

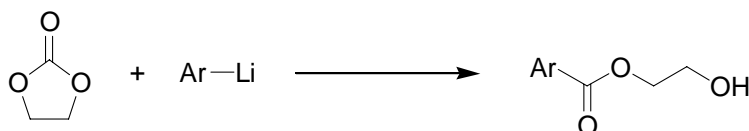


Figure I-36 : Synthèse d'esters par réaction entre le carbonate d'éthylène et un aryl lithien

3.3. Photochimie

Des réactions photochimiques engageant les carbonates cycliques ont aussi été étudiées. Les mécanismes proposés indiquent que les carbènes et des diradicaux (fig. I-37) sont les intermédiaires mis en jeu [402].

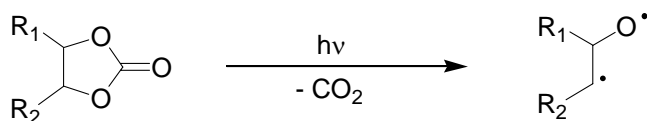


Figure I-37 : Photochimie des carbonates cycliques

Les réactions de photolyse des carbonates organiques ont permis la synthèse de nouvelles structures, notamment hétérocycliques [405], ainsi que la déprotection de groupements hydroxyles protégés par des carbonates, ainsi éliminés par irradiation [406-408].

3.4. Hydrolyse

Les carbonates cycliques sont plus facilement hydrolysés que les carbonates linéaires, stables en milieu acide (de pH 1 à pH 7). L'hydrolyse des carbonates organiques libère des alcools et du dioxyde de carbone. Cependant, les carbonates organiques sont en général plus difficilement hydrolysables que les esters correspondants [409].

3.5. Les métaux de transition

Signalons enfin les réactions entre les carbonates, cycliques et linéaires, et les métaux de transition. Les carbonates allyliques sont les plus utilisés dans ce type de réaction du fait de leur grande réactivité vis-à-vis des catalyseurs métalliques (fig. I-38). Les principales applications concernent les réactions d'oxydation (synthèse de cétones et de lactones) et d'alkylation (synthèse d'acide aminés et d'alcools).

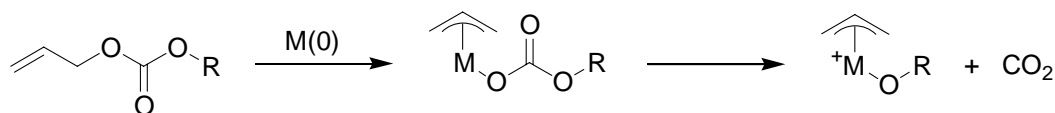


Figure I-38 : Réaction entre les carbonates allyliques et les métaux de transition

4. Domaines d'applications des carbonates organiques

4.1. Les groupements protecteurs

L'utilisation principale, et certainement la plus ancienne, des carbonates en synthèse organique consiste à protéger les fonctions alcools, dont les illustrations sont aussi nombreuses que la chimie des glucides et des acides aminés est vaste. Les carbonates sont obtenus par les réactions de synthèses déjà présentées, impliquant les groupements hydroxyles, en particulier avec les alkylchloroformiates. La déprotection est effectuée par hydrolyse basique des carbonates, plus résistants que les esters [402], comme indiqué précédemment.

Les groupements les plus connus impliqués dans les stratégies de protection/déprotection via les carbonates sont :

- le 2-(triméthylsilyl)éthoxycarbonyle (TMSEC) : $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{TMS}$
- le 2,2,2-trichloroéthoxycarbonyle (Troc) : $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$
- le 2-phosphonioéthoxycarbonyle (Peoc) : $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3$
- le 2-(méthylthiométhoxy)éthoxycarbonyle (MTMEC) :
- $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$
- le 2-(phénylsulfonyl)éthoxycarbonyle (PSEC) : $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{Ph}$
- les allyloxycarbonyles (Alloc).

Lorsqu'il s'agit de protéger des groupements hydroxyles proches, comme les hydroxyles vicinaux, la protection peut être effectuée par formation d'un carbonate cyclique.

4.2. Les polymères

Les carbonates interviennent de deux façons, ils sont soit utilisés (réactifs) pour la synthèse de polymères, ou bien formés lors de réactions de polymérisation (produits). Dans le premier cas, la réactivité des carbonates est mise à profit, comme agents de réticulation par exemple ; elle s'accompagne soit de la destruction du motif carbonate soit de sa conservation, notamment par ouverture d'un carbonate cyclique monomère. Outre les réactions de polymérisation classiques, la polymérisation des carbonates a également été accomplie par

voie enzymatique, au moyen de lipases [410-412]. Dans le cas de l'élaboration de polycarbonates, ce sont les réactions de synthèse des carbonates organiques qui sont utilisées, en particulier la transestérification, qui permet de surcroît d'obtenir des polymères avec des groupements hydroxyles terminaux, utilisés pour la synthèse d'hydroxyuréthanes. On procède ainsi à la formation de revêtements par réticulation, sans avoir recours aux isocyanates, plus dangereux [413].

Les polycarbonates sont utilisés en l'état ou modifiés par réaction chimique. La réaction de polycarbonates avec des amines, par exemple, a permis d'obtenir des polycarbamates [414], qui ont été récemment utilisés comme transporteurs moléculaires. L'efficacité prometteuse des transporteurs moléculaires ainsi obtenus devrait assurer leur développement dans ce domaine d'application émergent [415].

Étudiés dans les années 1930, les polycarbonates ont surtout été l'objet de nombreuses recherches dans les années 1990. Dans le cas des carbonates cycliques aliphatiques, une présentation considérable de l'état de l'art a été réalisée par Rokicki sur la chimie de ces monomères [403]. Les polycarbonates sont désormais répandus, par exemple dans les résines pour la fabrication de CDs et DVDs, comme matériaux utilisés par les industries automobile et de l'éclairage, etc. [402, 416]. Les polymères constituant certains casques de sport font également partie des applications recensées [402]. Souvent, ce sont autant des considérations environnementales telles la biocompatibilité [417], la faible toxicité et la biodégradabilité des polycarbonates, que les propriétés physico-chimiques qui motivent l'utilisation de polycarbonates. La production de polycarbonates est estimée à plus d'un million de tonnes par an [409].

4.3. Solvant

Les carbonates linéaires et cycliques, seuls ou en mélange, sont utilisés comme solvants polaires aprotiques. Une des applications majeures consiste à les utiliser comme électrolytes non-aqueux dans les batteries au lithium [418], dont le marché a triplé au cours des dix dernières années [419]. Les réactions entre les carbonates et le lithium ont été étudiées par Mogi et coll. en 2003 [420] et des brevets récents témoignent de ce type d'applications [419, 421-425]. Les propriétés valorisées sont : la constante diélectrique élevée des carbonates

cycliques, la faible viscosité des carbonates linéaires, ainsi que leur stabilité vis-à-vis des matériaux constituant l'anode et la cathode [422].

L'utilisation des carbonates comme huile lubrifiante dans les réfrigérateurs fait aussi partie des applications [426, 427]. Signalons également l'utilisation récente de carbonates d'alcools gras comme solvant dans la formulation de pesticides [428].

4.4. Additifs

D'après un brevet datant de 1956, les carbonates de dialcyle à chaînes grasses peuvent être utilisés comme lubrifiants ou plastifiants, grâce à leur point d'écoulement faible, leur point d'ébullition et leur point éclair élevés, et leur stabilité chimique [429]. Depuis, les carbonates « oléochimiques » se sont distingués, et ont fait très récemment l'objet d'une présentation [409]. Sous cette dénomination, sont regroupés sans plus de précisions les carbonates de dialcyle à chaînes grasses, obtenus à partir d'alcools saturés possédant entre 8 et 18 atomes de carbone, et les carbonates cycliques tels que le carbonate de glycérol, selon cette publication. Les applications mentionnées concernent :

- le carbonate de dioctyle comme émoullient dans des produits cosmétiques
- le carbonate de glycérol comme additif dans les détergents [430], comme agent hydratant dans des soins pour la peau ou les cheveux [431], et dans le traitement anti-froissement de textile [432]
- les oligomères de « dimerdiol » dans de nombreuses applications cosmétiques, leur conférant résistance à l'eau, et hydratation de la peau [409].

D'autres carbonates ont également des applications dans les produits cosmétiques, telles que l'utilisation de carbonates cycliques aptes à polymériser, dans la composition de produits capillaires [433]. Plus généralement, les carbonates sont employés comme composants de la phase organique de produits cosmétiques [434-436], notamment de soins pour la peau et les cheveux, afin d'améliorer l'éclat et le toucher [437]. Ils peuvent être utilisés comme émulsifiant, et remplacer les huiles de silicone dans les préparations cosmétiques et pharmaceutiques [438].

Certains carbonates ont également trouvé application dans le domaine des arômes, incluant parfums, cosmétiques et alimentation [439-441]. Ils sont aussi utilisés dans les compositions de décapants pour peinture [442], comme additifs dans les carburants pour leur teneur en oxygène [84, 111, 284, 443-446] et dans les adhésifs [447].

Enfin, le carbonate de propylène a été utilisé comme additif dans un produit nettoyant spécifique des surfaces en aluminium [448].

4.5. Synthon

L'utilisation des carbonates organiques en synthèse a déjà été exposée, dans les réactions d'alkylation en particulier. Il remplace ainsi avantageusement les agents alkylants tels que les halogénures de méthyle (en particulier l'iodure de méthyle) et le sulfate de diméthyle, toxique. Les avantages considérables de la transestérification ont également été présentés pour la synthèse de carbonates. Ce type de réaction a aussi été utilisé par Iimori, Shibazaki et Ikegami pour établir des liaisons glycosides, via la formation d'un carbonate entre deux glucides, puis décarboxylation (ou glycosilation décarboxylante) [449]. De façon similaire, Jones et Tittensor ont synthétisé des carbonates de di- et trinuécléosides [450].

Les carbonates sont également des intermédiaires réactionnels dans la synthèse de médicaments [451-454], de pesticides [14, 51, 231, 455, 456], notamment et insecticides, « acaricides » et fongicides [457-462], et comme herbicides [463].

Récemment, des groupements carbonates ont été formés sur des supramolécules, dont l'intérêt est d'obtenir des molécules hôtes avec des groupements réactifs hydrophiles [464]. Un calixarène et une porphyrine arborant chacun quatre carbonates cycliques à cinq chaînons ont ainsi été synthétisés (fig. I-39).

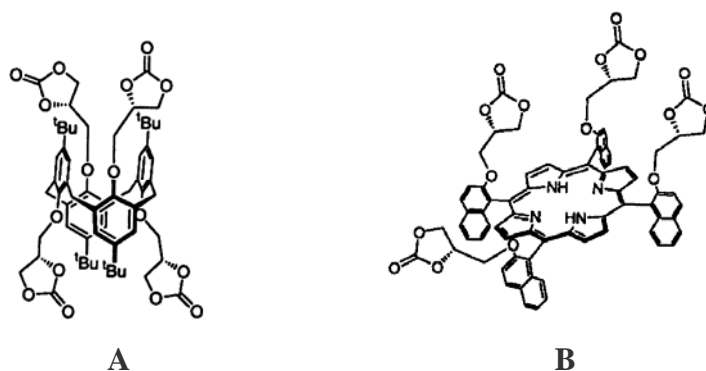


Figure I-39 : Supramolécules arborant des carbonates cycliques à cinq chaînons [464]

A = tetrakis(cyclocarbonate) *p-tert*-butylcalixa[4]arène

B = tetrakis(cyclocarbonate) *meso*-tetrakis(2-hydroxy-1-naphthyl)porphyrine

Enfin, l'hydrolyse de carbonates cycliques par voie enzymatique a été effectuée et permet d'obtenir de manière énantiosélective des diols, utilisés pour la synthèse de composés biologiquement actifs [465-467].

La figure I-40 présente les principaux domaines d'applications des carbonates organiques.

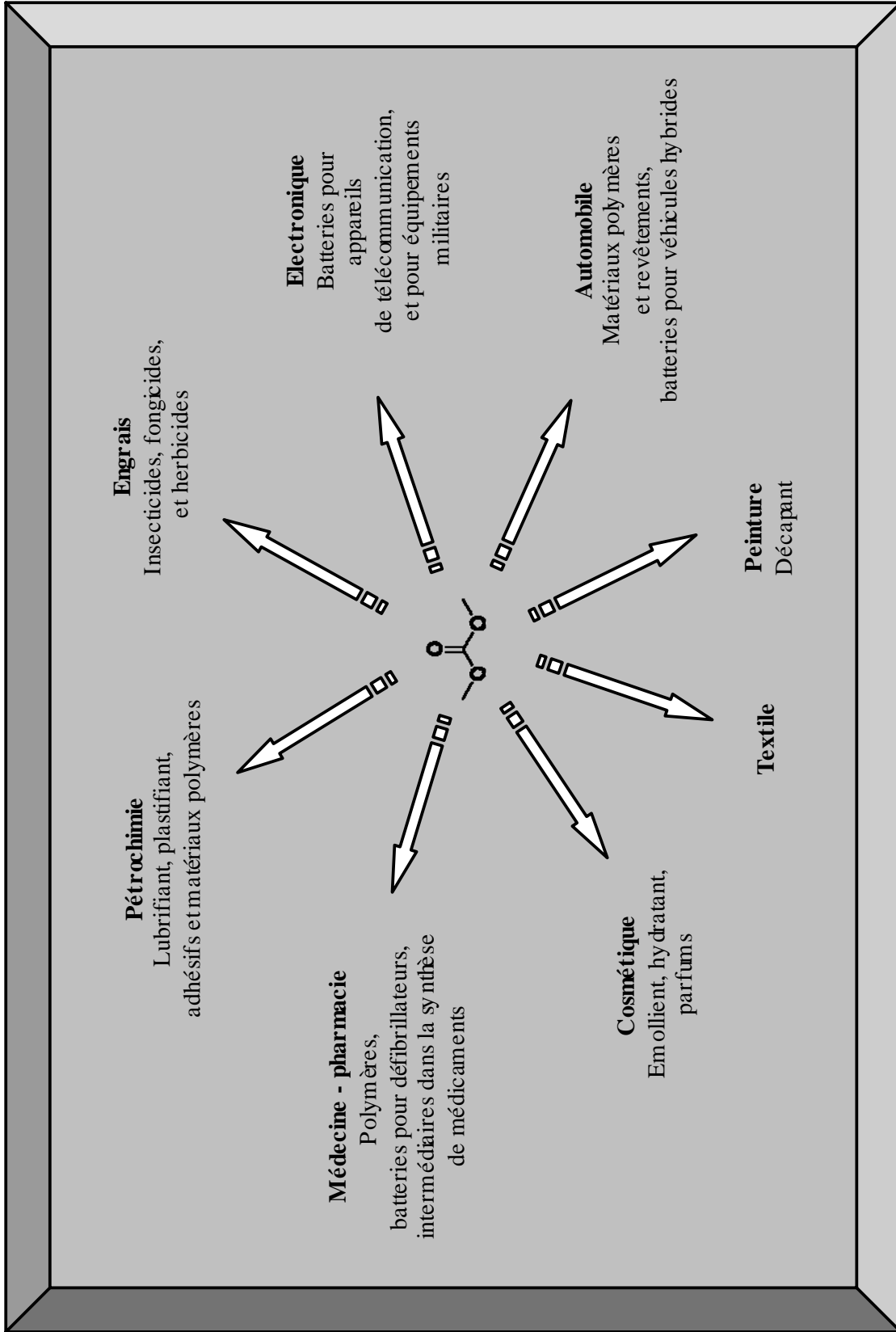


Figure I-40 : Principaux domaines d'applications des carbonates organiques

5. Conclusion

La chimie des carbonates organiques est vaste, et en plein développement. Les dernières décennies ont été riches en innovations, tant pour la synthèse de carbonates, que pour leurs applications.

Le développement de synthèses moins dangereuses, pour l'homme comme pour l'environnement, a donné un souffle nouveau à cette famille de composés, alors que l'impact environnemental prend de plus en plus d'importance. Les nouvelles voies d'accès aux carbonates organiques ne sont plus seulement utilisées pour leur préparation, mais désormais intégrées dans des stratégies de synthèse complexes, pour la production de médicaments par exemple. D'autres applications originales apparaissent, comme la carbonatation de supramolécules, dont l'utilisation est actuellement étudiée.

Bien que les carbonates soient désormais utilisés dans de nombreux domaines, la chimie des carbonates est encore à explorer. Certains développements ont déjà été suggérés, comme en témoignent souvent les conclusions de publications de résultats. Aussi sont-ils actuellement l'objet de recherches prometteuses.

Références bibliographiques

1. **Hough L., Priddle J. E., Theobald R. S.** *The carbonates and thiocarbonates of carbohydrates.* Advances in Carbohydrate Chemistry, Melville L. Wolfrom: Academic Press, **1960**, 91-158.
2. **Hegarty A. F.** *Derivatives of carbone dioxide.* Comprehensive organic chemistry, I.O. Suterland: Pergamon, London, **1979**, 1067.
3. **Shaikh A.-A. G., Sivaram S.** *Organic carbonates.* Chemical Reviews, **1996**, 96, 951-976.
4. **Kreutzberger C. B.** *Chloroformates and Carbonates.* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th Edition, John Wiley & Sons: **2001**.
5. **Buysch H.-J.** *Carbonic Esters.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Wiley: **2000**.
6. **Dumas J.-B.** C.R. Acad. Sci., **1833**, 54, 225.
7. **Bratt M. O., Taylor P. C.** *Synthesis of Carbonates and Related Compounds from Carbon Dioxide via Methanesulfonyl Carbonates.* J. Org. Chem., **2003**, 68, 5439-5444.
8. **Buysch H.-J., Krimm H., Böhm S.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dimethyl carbonate.* US 4335051, **1982**.
9. **Altuglu S.** (PPG Industries Inc.) *Polyol (allyl carbonate) synthesis utilizing solid alkali metal hydroxide.* US 4273726, **1981**.
10. **Angle J. R., Wagle U. D., Reid D. C.** (Pennwalt Corp.) *Procédé de production continue de carbonate d'allyl-diglycol.* FR 2429774, **1980**.
11. **Matzner M., Kurkky P., Cotter R. J.** *The chemistry of chloroformates.* Chem. Rev., **1964**, 64, 645-687.
12. **Krimm H., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Cyclic carbonic acid derivatives.* US 4440937, **1984**.
13. **Schön N., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Process for the production of cyclic carbonic acid esters.* US 5023346, **1991**.
14. **Ludwig B. J., Piech E. C.** *Some Anticonvulsant Agents Derived from 1,3-Propanediols.* J. Am. Chem. Soc., **1951**, 73, 5779-5781.
15. **Babad H., Zeiler A. G.** *The Chemistry of Phosgene.* Chemical Reviews, **1973**, 73, 75-91.

16. **Kissinger L. W., Benzinger T. M., Ungnade H. E., Rohwer R. K.** *gem-Dinitro Esters. IV. Pyridine-Catalyzed Esterification of β -Dinitro Alcohols.* J. Org. Chem., **1963**, 28, 2491-2494.
17. **Hall T. N.** J. Org. Chem., **1968**, 33, 4557.
18. **Carey F. A., Sundberg R. J.** *Chimie organique avancée. Tome I. Structure moléculaire et mécanismes réactionnels. 3^{ème} édition.* De Boeck, **1996**.
19. *Procédé de fabrication en continu de carbonates d'alkyle.* (Société Nationale des Poudres et Explosifs) FR 2163884, **1973**.
20. **Reuber R., Reinshagen H.** *Verfahren zur Herstellung basicher Carbonate.* DE 887650, **1953**.
21. **Tyron S., Benedict W. S.** (General Electric Company) *Manufacture of aromatic esters.* US 2362865, **1944**.
22. **Mullins M. J., Galvan R., Chamberlin T. A.** (Dow Chemical Co.) *Diaryl carbonate process.* US 5167946, **1992**.
23. **Pews R. G., Bowman R. G.** (Dow Chemical Co.) *Catalytic formation of diarylcarbonates.* US 5239105, **1993**.
24. **Kurkcy R. P., Matzner M., Cotter R. J.** (Union Carbide Corp.) *Process for preparing diaryl carbonates.* US 3234262, **1966**.
25. **Kurkcy R. P., Matzner M., Cotter R. J.** (Union Carbide Corp.) *Process for preparing diaryl carbonates.* US 3234263, **1966**.
26. **Arine T., Mori N., Tsurumaki Y.** Chem. Express, **1993**, 9, 377.
27. **Buysch H.-J., Krimm H.** (Bayer AG) *Process for the preparation of diaryl carbonates.* US 4012406, **1977**.
28. **Yoshinori H., Michio H., Hidetaka T., Hideki K.** (Mitsubishi Chemical Corp.) *Production of diaryl carbonate.* JP 9100256, **1997**.
29. **Miyamoto M., Hyoudou N.** (Mitsubishi Chemical Corp.) *Process for producing diaryl carbonate.* US 6348613, **2001**.
30. **Rauchschwalbe G., Blank H. U., Mannes K., Mayer D.** (Bayer AG) *Process for the preparation of chloroformic acid aryl esters.* US 4366102, **1982**.
31. **Yoshinori H., Hideki K., Michio H.** (Mitsubishi Chemical Corp.) *Catalyst for manufacturing diaryl carbonate.* JP 9024278, **1997**.
32. **Yoshio S., Hidetaka T., Toru E.** (Mitsubishi Chemical Corp.) *Production of diaryl carbonate.* JP 11005766, **1999**.

33. **Mitsuhiko T., Mitsumasa K., Hidetaka T., Toru H., Yuji K.** (Mitsubishi Chemical Corp.) *Production of diaryl carbonate*. JP 9301931, **1997**.
34. **Rand C. L.** (Dow Chemical Co.) *Process for the preparation of diaryl carbonates*. US 5183919, **1993**.
35. **Hara Y., Koto H., Higashijima M.** (Mitsubishi Chem. Corp.) *Catalyst for manufacturing diaryl carbonate*. JP 9024278, **1997**.
36. **Cotter R. J., Matzner M., Kurkcy R. P.** *Chem. Ind.*, **1965**, 791.
37. **Lee J. M.** (Dow Chemical Company) *Preparation of carbonate esters*. US 2837555, **1958**.
38. **Kurkcy R. P., Matzner M., Cotter R. J.** (Union Carbide Corp.) *Process for preparing diaryl carbonates*. US 3251873, **1966**.
39. **Wettling T., Henkelmann J., Troetsch-Schaller I., Koehler H.** (BASF AG) *Preparation of aryl chloroformates*. US 5274164, **1993**.
40. **Rand C. L.** (Dow Chemical Corp.) *Process for the preparation of diarylcarbonates*. EP 0567677, **1993**.
41. **Galvan R., Mullins M. J.** (Dow Chemical Corp.) *Process for the preparation of aryl haloformates and diaryl carbonates*. WO 9525083, **1995**.
42. **Ooms P., Schön N., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Process for preparing aryl carbonates*. US 5478961, **1995**.
43. **Harley A. D., King S. S., Rand C. L.** (Dow Chemical Company) *Process and catalyst for production of diaryl carbonates*. WO 9106526, **1991**.
44. **Chrisochoou A., Kühling S., Eynde J. V.** (Bayer AG) *Continuous process for producing carbonic acid diaryl ester*. US 20020087022, **2002**.
45. **Mues P., Brassat B., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Chlorocarbonic esters and polycyclic carbonic esters obtainable therefrom*. US 4568755, **1983**.
46. **Schön N., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Process for the preparation of cyclic carbonates*. EP 0369249, **1990**.
47. **Gigg J., Gigg R. J.** *J. Chem. Soc.*, **1967**, 431 et 1865.
48. **Letsinger R. L., Ogilvie K. K.** *Use of p-nitrophenyl chloroformate in blocking hydroxyl groups in nucleosides*. *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 296-300.
49. **König W. A., Steinbach E., Ernst K.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, 23, 527.
50. **Sanchez A. G., Martin M. G. G., Roldan A. R.** *An. Quim. Ser. C*, **1984**, 80, 42.

51. **Tatsuta K., Akimoto K., Annaka M., Ohno Y., Kinoshita M.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58, 1699.
52. **Bhushan V., Chakraborty T. K., Chandrasekaran S.** *Formation of cyclic carbonates in the reaction of 1,2-ditertiary diols with acetic anhydride and 4-(dimethylamino)pyridine.* *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 3974-3978.
53. **Sarel S., Pohoryles L. A., Ben-Shoshan R.** *Organic Carbonates. IV. Factors Affecting Formation of Homologous Cyclic Carbonates.* *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 1873-1878.
54. **Komura H., Yoshino T., Ishido Y.** *Preparation of cyclic carbonates of sugar derivatives with some carbonylating agents.* *Carbohydrate Research*, **1975**, 40, 391-395.
55. **Shaban M. A. E., Ary I. E., Jeanloz D. A., Jeanloz R. W.** *The synthesis of 2-acetamido-2-deoxy-6-O- β -D-mannopyranosyl-D-glucose.* *Carbohydr. Res.*, **1975**, 45, 105-114.
56. **Boltze K. H., Heidenbluth K.** *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 982.
57. **Nakaishi M., Inumura S.** JP 7002376, **1970**.
58. **Burk E. H., Jr, Carlos D. D.** (Sinclair Research Inc.) *Process for preparing organic isocyanates.* US 3507900, **1970**.
59. **Shemyakin M. M., Arbuzov Y. A., Kosolov M. N., Shatenstein G. A., Onoprienko V. V., Konnova Y. V.** *Zh. Obshch. Khim.*, **1960**, 30, 542.
60. **Haller A., Bauer E.** *Compt. Rend.*, **1911**, 152, 557.
61. **Haller A., Bauer E.** *Ann. Chim.*, [10], **1924**, 1, 275.
62. **Jones J. I.** *The reaction of carbonyl chloride with 1 : 2-epoxides.* *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2735-2743.
63. **Nekrassow W., Komissarow J. F.** *J. Prakt. Chem.*, **1929**, 123, 160.
64. **Geuther A. J.** *prakt. Chem.*, [2], **1873**, 6, 160.
65. **Wilm T., Wischin G.** *Ann. Chem. Pharm.*, **1868**, 147, 150.
66. **Olofson R. A., Cuomo J.** *A regiospecific and stereospecific route to enol carbonates and carbamates: closer look at a "naked anion".* *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 819-822.
67. **Cotarca L., Delogu P., Nardelli A., Sunjic V.** *Synthesis*, **1995**, 553.
68. **Burk R. M., Roof M. B.** *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.

69. **Rannard S. P., Davis N. J.** *Controlled Synthesis of Asymmetric Dialkyl and Cyclic Carbonates Using the Highly Selective Reactions of Imidazole Carboxylic Esters.* Organic Letters, **1999**, 1, 933-936.
70. **Staab H. A., Mannschreck A.** Chem. Ber., **1962**, 95, 1284.
71. **Angyal S. J.** *myo-inositol 4,6-carbonate: an easily prepared small molecule with three syn-axial hydroxyl groups.* Carbohydr. Res., **2000**, 238, 185-192.
72. **Mador I. L., Blackham A. U.** (National Distillers Chem. Corp.) *Preparation of carbonates.* US 3114762, **1963**.
73. **Fenton D. M.** (Union Oil Co.) *Preparation of alkyl carbonates.* US 3227740, **1966**.
74. **Cipriani G., Perrotti E.** (Snam Progetti) *Process for the carboxylation of alcohols in heterogeneous phase.* US 3980690, **1976**.
75. **Gaenzler W., Schroeder G., Kags K.** (Röhm GmbH) *Method for preparing carbonic acid esters.* US 3952045, **1976**.
76. **Perrotti E., Cipriani G.** (Snam Progetti S.p.A.) *Process for the preparation of esters of carbonic acid.* US 3846468, **1974**.
77. **Romano U., Tesi R., Mauri M. M., Rebora P.** *Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Carbon Monoxide, and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds.* Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **1980**, 19, 3, 396-403.
78. **Romano U.** Chim. Ind., **1993**, 75.
79. **Ouk S.** *Etude de la O-méthylation de composés phénoliques et de la N-méthylation d'hétérocycles azotés par le carbonate de diméthyle.* Thèse de doctorat : Sciences des Procédés, Institut National Polytechnique, **2002**.
80. **Romano U., Rivetti F., Di Muzio N.** (Anic S.p.A.) *Process for producing dimethylcarbonate.* US 4318862, **1982**.
81. **Nisihra K., Mizutare K., Tanaka S.** (Ube Industries) *Process for preparing diester of carbonic acid.* EP 0425197, **1991**.
82. **Mauri M. M., Romano U.** Chim. Oggi., **1983**, Octobre, 33.
83. **Tundo P., Selva M.** *The Chemistry of Dimethyl Carbonate.* Acc. Chem. Res., **2002**, 35, 706-716.
84. **Pacheco M. A., Marshall C. L.** *Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive.* Energy Fuels, **1997**, 11, 2-29.

85. **Rivetti F., Romano U., Delledonne D.** *Green Chemistry. Designing Chemistry for the Environment.* ACS Symposium Series n° 626, Eds. P. T. Antas and T. C. Williamson, ACS, Washington, D.C., **1996**, 70-80.
86. **Rivetti F., Romano U.** (Enichem Synthesis S.p.A.) *Procedure for the production of alkyl carbonates.* US 5686644, **1997**.
87. **Mauri M. M., Romano U., Rivetti F.** Ing. Chim. Ital., **1985**, 21, 6.
88. **Romano U., Tesei R., Cipriani G., Micucci L.** (Anic S.p.A.) *Method for the preparation of esters of carbonic acid.* US 4218391, **1980**.
89. **Cassar L.** Chim. Ind., **1990**, 72, 18.
90. **Romano U., Rivetti F.** (Enichem Synthesis S.p.A.) *Continuous process for preparing di-alkyl carbonates.* EP 0365083, **1990**.
91. **Buysch H.-J., Krimm H., Rudolph H.** (Bayer AG) *Process for the separation of dimethyl carbonate from its azeotrope with methanol.* EP 0000894, **1979**.
92. **Himmele W., Fischer K., Kaibel G., Schneider K., Irnich R.** (BASF AG) *Preparation of pure dimethyl carbonate.* DE 2706684, **1978**.
93. **Romano U.** (Anic S.p.A.) *Recovery of dimethyl carbonate.* DE 2607003, **1976**.
94. **Koga K., Tatsumi H.** (Daicel Chem.) *Separation of dimethyl carbonate.* JP 2212456, **1990**.
95. **Rivetti F., Romano U.** (Enichem Sintesi) *Process for the preparation of alkyl carbonates.* BE 1005927, **1995**.
96. **Oda S., Yoshida N.** (Daicel Chem.) *Production of dimethyl carbonate.* JP 6092906, **1992**.
97. **Nickel A., Arlt W., Janisch I., Wagner P., Klausener A.** (Bayer AG) *Process for separating off alkanols, mixtures of alkanols and water or water itself from oxygen-containing organic compounds of higher carbon number.* DE 4234525, **1994**.
98. **Sridhar S.** (Hüls Chemische Werke AG) *Seprn. of dimethyl carbonate and methanol from mixt. by pervaporation.* DE 4408697, **1995**.
99. **Mizuno T., Nakamura F., Egashira Y., Nishiguchi I., Hirashima T., Ogawa A., Kambe N., Sonoda N.** Synthesis, **1989**, 8, 636.
100. **Curnutt G. L.** (Dow Chemical Co.) *Process of preparing dihydrocarbyl carbonates using a nitrogen-containing coordination compound supported on activated carbon.* US 4625044, **1986**.

101. **Curnutt G. L.** (Dow Chemical Co.) *Catalytic vapor phase process for producing dihydrocarbyl carbonates.* WO 8707601, **1987**.
102. *Chem. Eng. News*, **1987**, Sept. 28, 26.
103. **Puga J., Jones M. E., Molzahn D. C., Hartwell G. E.** (Dow) *Production of dialkyl carbonates using copper catalysts.* US 5387708, **1995**.
104. **King S. T., Jones M. E., Olken M. M.** (Dow Chemical Co.) *Production of dimethyl carbonate using copper zeolite catalysts.* US 5391803, **1995**.
105. **King S. T.** *Reaction Mechanism of Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate in Cu-Y Zeolite.* *J. Catal.*, **1996**, 161, 530-538.
106. **Mori K., Tonosaki M., Nakamura H., Yamamoto K., Toida T., Tojima M.** (JGC Corp.) *Method of producing carbonic ester and catalyst therefor.* WO 9015791, **1990**.
107. **Komaya T., Tonosaki M., Yamada N., Mori K.** (JGC Corp.) *Catalysts used for producing carbonic acid esters and methods of producing carbonic acid esters using the same.* EP 0528498, **1993**.
108. **Komaya, Mori K.** (JGC Corp.) *Catalyst for carbonic acid ester production, reproducing method thereof, and carbonic acid ester production.* JP 7194983, **1995**.
109. **Takiguchi K., Mori K.** (JGC Corp.) *Catalyst for producing carbonic diester and preparation of carbonic diester using the same.* JP 9010591, **1997**.
110. **Yamamoto K., Toida T., Mori K., Yamada N.** (JGC Corp.; Daicel Chem.) *Production of carbonate ester.* JP 2767146, **1991**.
111. **Smith D. W., Landau S. D.** (Quantum Chem. Corp.) *Process for making dihydrocarbyl carbonate.* US 5171874, **1992**.
112. **Arai T., Kaneko H., Aoki K.** (Denki Kagaku Kogyo Kk) *Production or carbonic acid ester.* JP 5255201, **1993**.
113. **Arai T., Mazushima M., Aoki K.** (Denki Kagaku Kogyo Kk) *Production of carbonic ester.* JP 6092908, **1994**.
114. **Yamagata N., Masunaga T.** (Mitsubishi Chem. Corp.) *Production of carbonate ester.* JP 8169863, **1996**.
115. **Matsuda H., Oda S., Ohno M.** (Daicel Chem.) *Catalyst and method for producing carbonic diesters.* EP 0603766, **1994**.
116. **Horiguchi A., Oda S.** (Daicel Chem.) *Method of producing carbonic diesters.* EP 584785, **1994**.

117. **Oda S., Ohno M.** (Daicel Chem.) *Catalyst and method for producing carbonic diesters.* EP 0607943, **1994.**
118. **Oda S., Ohno M.** (Daicel Chem.) *Method for producing carbonic diesters.* EP 0727409, **1996.**
119. **Cipris D., Mador I. L.** (Allied Chemical Corp.) *Electrochemical synthesis of organic carbonates.* US 4131521, **1978.**
120. **Bell R. A.** (General Electric Co.) *Electrochemical carbonate process.* US 4310393, **1982.**
121. **Bell R. A.** (General Electric Co.) *Electrochemical catalytic carbonate process.* US 4306947, **1981.**
122. **Otsuka K.** (Daicel Chem.) *Method for producing diester carbonate and device therefor.* JP 6073582, **1994.**
123. **Galia A., Filardo G., Scialdone O., Musacco M., Silvestri G.** Novel Trends in Electroorg. Synth. 3ème édition, Springer: Tokyo, **1997**, 3-6.
124. **Chang D. C. K.** (Chevron Research Co.) *Fungicidal and herbicidal alpha-haloacetanilides.* US 4096167, **1978.**
125. **Hallgren J. E., Matthews R. O.** *The Reactions of Carbon Monoxide and Phenols Promoted by Palladium Complexes.* J. Organomet. Chem., **1979**, 175, 135-142.
126. **Hallgren J. E., Lucas G. M., Matthews R. O.** *The palladium-catalyzed synthesis of diphenyl carbonate from phenol, carbon monoxide, and oxygen.* J. Organomet. Chem., **1981**, 204, 135-138.
127. **Hallgren J. E.** (General Electric Co.) *Production of aromatic polycarbonates.* DE 2738437, **1978.**
128. **Chalk A. J.** (General Electric Co.) *Catalytic aromatic carbonate process.* US 4187242, **1980.**
129. **Chalk A. J.** (General Electric Co.) *Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonaten.* DE 2738487, **1976.**
130. **Chalk A. J.** (General Electric Co.) *Aromatic carbonates.* DE 2738520, **1978.**
131. **Hallgren J. E.** (General Electric Co.) *Aromatic carbonates.* DE 2738488, **1978.**
132. **Hallgren J. E.** (General Electric Co.) *Preparation of aromatic salicylates.* DE 2738519, **1978.**
133. **Hallgren J. E.** (General Electric Co.) *Carbonates.* DE 2949936, **1980.**

134. **Hallgren J. E.** (General Electric Co.) *Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Carbonats*. DE 2815512, **1979**.
135. **Hallgren J. E.** (General Electric Co.) *Catalytic aromatic carbonate process using manganese tetradentate redox co-catalysts*. US 4349485, **1982**.
136. **Pressman E. J., King J. A., Jr.** (General Electric) *Method for making aromatic carbonates*. EP 0583937, **1994**.
137. **Pressman E. J., Shafer S. J.** (General Electric) *Method for preparing diaryl carbonates employing beta-diketone salts*. EP 0867428, **1998**.
138. **Joyce R. P., King J. A., Jr., Pressman E. J.** (General Electric Co.) *Method for making aromatic carbonates*. EP 0583935, **1994**.
139. **Cipriani G., Perrotti E.** (Snam Progetti S.p.A.) *Verfahren zur Carboxylierung von Glykolen*. DE 2222488, **1975**.
140. **Delledonne D., Rivetti F., Romano U.** *Developments in the production and application of dimethylcarbonate*. Appl. Catal., A, **2001**, 221, 241-251.
141. **Yamamoto Y., Matsuzaki T., Ohdan K., Okamoto Y.** *Structure and Electronic State of PdCl₂-CuCl₂Catalysts Supported on Activated Carbon*. J. Catal., **1996**, 161, 577-586.
142. **Nishihira K., Yoshida Y., Tanaka S., Asada Y.** (Ube Industries) *Process for continuously producing dimethyl carbonate*. EP 0742198, **1996**.
143. **Uchiumi S.** (Ube Ind. Ltd) *Preparation of carbonic acid diester*. JP 56164145, **1981**.
144. **Miyamori H., Shimomura T., Miura M., Hayashi K., Katsuma A.** (Mitsubishi Gas Chemical Co.) *Production of carbonic acid ester*. JP 60075447, **1985**.
145. **Sakakibara T.** (Toa Nenryo Kogyo) *Production of carbonic acid diester*. JP 60094943, **1985**.
146. **Okumura Y., Sakakibara T., Takai H., Kaneko K.** (Toa Nenryo Kogyo) *Production of carbonic acid diester*. JP 60011443, **1985**.
147. **Nishihira K., Mizutare K., Tanaka S.** (Ube Industries) *Process for preparing diester of carbonic acid*. EP 0425197, **1991**.
148. **Matsuzaki T., Simamura T., Fujitsu S., Toriyahara Y.** (Ube Industries) *Method of producing carbonic acid diester*. EP 0503618, **1991**.
149. **Nishihira K., Tanaka S., Kodama K., Kaneko T.** (Ube Industries) *Process for preparing diester of carbonic acid*. EP 0501507, **1991**.

150. **Nishihira K., Tanaka S., Kawashita T., Nishida Y., Matsuzaki T., Abe K.** (Ube Industries) *Process for preparing carbonic diester*. EP 0559212, **1993**.
151. **Landscheidt H., Klausener A., Wolters E., Blank H. U., Birkenstock U.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyl carbonates*. US 5231213, **1993**.
152. **Landscheidt H., Wolters E., Klausener A., Blank H. U., Birkenstock U.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyl carbonates*. US 5288894, **1994**.
153. **Wolters E., Landscheidt H., Klausener A., Puppe L.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyl carbonates*. US 5319124, **1994**.
154. **Nishihira K., Yoshida Y., Tanaka S.** (Ube Industries) *Process for purifying dimethyl carbonate*. EP 0501374, **1992**.
155. **Landscheidt H., Wolters E., Wagner P., Klausener A.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dimethyle carbonate*. EP 0634386, **1995**.
156. **Klausener A., Landscheidt H., Langer R., Wagner P.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyle carbonates*. EP 0634389, **1995**.
157. **Landscheidt H., Wagner P., Kricsfalussy Z., Klausener A.** (Bayer AG) *Process for the preparation of C1-C4 alkyl nitrites*. EP 0614878, **1994**.
158. **Watanabe H., Murayama K.** (Mitsubishi) JP 5255197, **1993**.
159. **Jentsch J.-D., Klausener A., Landscheidt H., Lenders B., Pennemann B., Wolters E., Zirngiebl E.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dimethyle carbonate*. EP 0634387, **1995**.
160. **Landscheidt H., Klausener A.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyl carbonates*. DE 4323684, **1995**.
161. **Landscheidt H., Wolters E., Klausener A., Blank H.-U., Birkenstock U.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyle carbonates*. EP 0538676, **1993**.
162. **Klausener A., Landscheidt H., Blank H. U., Kipshagen W.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyle carbonates*. EP 0464460, **1992**.
163. **Oodan K., Ishichi K., Kurato T., Yamazaki Y.** (Ube Industries) *Production of carbonic acid ester*. JP 8020561, **1996**.
164. **Matsuzaki T., Ishichi K.** (Ube Industries) *Production of carbonic ester*. JP 7118210, **1995**.
165. **Wolters E., Landscheidt H., Klausener A., Puppe L.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyle carbonates*. EP 0559001, **1993**.

166. **Wolters E., Landscheidt H., Klausener A., Puppe L.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyle carbonates.* EP 0558996, **1993.**
167. **Jentsch J.-D., Klausener A., Landscheidt H., Wolters E., Zirngiebl E.** (Bayer AG) *Process for the production of dialkyle carbonates.* EP 0623583, **1994.**
168. **Paquin A. M.** *Naturforsch.*, **1946**, 1, 518.
169. **Heitz W., Ball P.** (Bayer AG) *Process for the preparation of carbonic acid esters and its application to the preparation of polycarbonates.* EP 0013957, **1980.**
170. **Heitz W., Ball P.** (Bayer AG) *Process for the preparation of carbonic acid esters and polycarbonates.* EP 0013958, **1980.**
171. **Harder W., Merger F., Towae F.** (BASF AG) *Process for the preparation of carbonates.* EP 0041622, **1981.**
172. **Saleh R. Y., Michaelson R. C., Suci E. N., Kuhlmann B.** (Exxon Chemical Co.) *Process for manufacturing dialkyl carbonate from urea and alcohol.* WO 9517369, **1995.**
173. **Mizukami M., Arai Y., Harada H., Ohshida T., Ohgi H.** (Mitsubishi Gas Chemical Co.) *Diaryl carbonate preparation by simple process without using phosgene.* DE 19749860, **1998.**
174. **Mizukami M., Arai Y., Harada H., Ohshida T., Ohgi H.** (Mitsubishi Gas Chemical Co.) *Process for producing dialkyl carbonate.* EP 0866051, **1998.**
175. **Ball P., Fullmann H., Schwalm R., Heitz W. C.** *Mol. Chem.*, **1984**, 1, 95.
176. **Ball P., Fullmann H., Heitz W.** *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 718.
177. **Ryu J. Y.** (Catalytic Distillation Tech.) *Process for making dialkyl carbonates.* US 5902894, **1999.**
178. **Doya M., Kimizuka K.-I., Kanbara Y.** (Mitsubishi Gas Chemical Co.) *Process for the production of dialkyl carbonate.* EP 0638541, **1995.**
179. **Doya M., Kimizuka K.-I., Kanbara Y.** (Mitsubishi Gas Chemical Co.) *Process for the production of dialkyl carbonate.* US 5489702, **1996.**
180. **Hwang K.-Y., Chen Y.-Z., Chu C.-C., Liao H.-T.** (Chang Chun Plastics Co. Ltd) *Process for preparing carbonate compounds.* EP 0709363, **1996.**
181. **Sakakura T., Choi J.-C., Saito Y., Sako T.** *Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide: catalys and mechanism.* *Polyhedron*, **2000**, 19, 573-576.
182. **Vierling K.** (I.G. Farbenindustrie AG) *Verfahren zur Herstellung von Glykolcarbonat.* DE 740366, **1943.**

183. **Pounds J. L., Barlett R. S.** (PPG Industries Inc.) *Direct use of ethylene oxide reactor gas to obtain ethylene carbonate and ethylene glycol.* GB 2107712, **1983**.
184. **Mendoza-Frohn C., Wagner P., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Process for the purification of ethyleneglycol carbonate through adsorption on active carbon.* EP 0678498, **1995**.
185. **Buysch H.-J., Klausener A.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyl carbonates.* EP 0499924, **1993**.
186. **Neri C., Cipriani G.** (Anic S.p.A.) *Production of alkylene carbonates.* GB 1485925, **1977**.
187. **McClellan P. P.** (Jefferson Chem. Co. Inc.) *Catalytic process for producing alkylene carbonates.* US 2873282, **1959**.
188. **Crosby C. W., Forest R., Millikam A. F.** *Preparation of cyclic alkylene carbonates.* US 2994704, **1961**.
189. **Crosby C. W., Forest R., Millikam A. F.** (Pure Oil Co.) *Preparation of cyclic alkylene carbonates in the presence of organic phosphonium compounds.* US 2994705, **1961**.
190. **Kruper W. J., Dellar D. V.** *Catalytic Formation of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂ with Chromium Metalloporphyrinates.* J. Org. Chem., **1995**, 60, 725-727.
191. **Kasuga K., Nagao S., Fukumoto T., Handa M.** *Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalysed by tetra-*t*-butylphthalocyaninatoaluminium(III) chloride.* Polyhedron, **1996**, 15, 69-72.
192. **Kasuga K., Kato T., Kabata N., Handa M.** Bull. Chem. Soc. Jpn, **1996**, 69, 2885.
193. **Fujinami T., Suzuki T., Kamiya M., Fukuzawa S., Sakai S.** Chem. Lett., **1985**, 199.
194. **Darensbourg D. J., Stafford N. W., Katsurao T.** *Supercritical carbon dioxide as solvent for the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using a heterogeneous zinc carboxylate catalyst.* J. Mol. Catal. A: Chem., **1995**, 104, L1-L4.
195. **Cline W. K.** *Process for the preparation of cyclic carbonates.* US 2767497, **1954**.
196. **Kihara N., Hara N., Endo T.** *Catalytic activity of various salts in the reaction of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and carbon dioxide under atmospheric pressure.* J. Org. Chem., **1993**, 58, 6198-6202.
197. **Yano T., Matsui H., Koike T., Ishiguro H., Fujihara H., Yoshihara M., Maeshima T.** *Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry.* Chem. Commun., **1997**, 12, 1129-1130.

198. **Bhanage B. M., Fujita S. I., Ikushima Y., Arai M.** *Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity.* Appl. Catal., A, **2001**, 219, 259-266.
199. **Nomura R., Ninagawa A., Matsuda H.** *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.
200. **Baba A., Kashiwagi H., Matsuda H.** *Cycloaddition of oxetane and carbon dioxide catalyzed by tetraphenylstibonium iodide.* Tetrahedron Lett., **1985**, 26, 1323-1324.
201. **Baba A., Kashiwagi H., Matsuda H.** *Reaction of carbon dioxide with oxetane catalyzed by organotin halide complexes: control of reaction by ligands.* Organometallics, **1987**, 6, 137-140.
202. **De Pasquale R. J.** *Unusual catalysis with Nickel (0) complexes.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1973**, 157-158.
203. **Ratzenhofer M., Kisch H.** Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1980**, 19, 317-318.
204. **Trost B. M., Angle S. R.** *Palladium-mediated vicinal cleavage of allyl epoxides with retention of stereochemistry: a cis hydroxylation equivalent.* J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 6123-6124.
205. **Hamlin J. E., Lawrenson M. J.** (BP Chemicals Int. Ltd) *Process for the production of either an alkylene carbonate, a glycol ether ester or a glycol ether.* GB 2187454, **1987**.
206. **McMullen C. H., Nelson J. R., Ream C. B., Sims J. A., Jr** (Union Carbide Corp.) *Alkylene carbonate process.* US 4314945, **1982**.
207. **Harvey R. J., Sachs H. M.** (Halcon SD Group Inc.) *Preparation of alkylene carbonates.* DE 3244456, **1983**.
208. **Rinz J. E., Pappazios C., Harrington D. R.** (Standard Oil Co.) *Catalytic synthesis of cyclic carbonates.* EP 0069494, **1983**.
209. **Münster W., Dreher E.** (BASF AG) *Verfahren zur Herstellung von Alkylene-carbonaten.* DE 1169459, **1964**.
210. **Rokicki G., Kuran W.** Monatsh. Chem., **1984**, 115, 205.
211. **Koinuma H., Kato H., Hirai H.** Chem. Lett., **1977**, 517.
212. **Fedorova E. A., Vasina O. A., Radkov Y., Kalinina G. S., Bechkarev M. N.** Metalloorg. Khim., **1982**, 2, 392.
213. **Dong T., Zhou T. Y., Jiang Y.** Fenzi Cuihua, **1989**, 3, 72.

214. **Emmons A. H., Frevel L. K.** (Dow Chemical Co.) *Process for making alkylene carbonates*. US 3535341, **1970**.
215. **Marquis E. T., Sanderson J. R.** (Texaco Chemical Co.) *Process for manufacturing alkylene carbonates using metal phthalocyanine catalysts*. US 5283356, **1994**.
216. **Zhao S., Han Y. Z., Sun Y. H.** *Cycloaddition between propylene oxide and CO₂ over metal oxide supported KI*. Phys. Chem. Chem. Phys., **1999**, 1, 3047-3051.
217. **Yamagushi K., Ebitani K., Yoshida T., Yoshida H., Kaneda K.** *Mg-Al Mixed Oxides as Highly Active Acid-Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides*. J. Am. Chem. Soc., **1999**, 121, 4526-4527.
218. **Mais F.-J., Buysch H.-J., Mendoza-Frohn C., Klausener A.** (Bayer AG) *Method for the preparation of alkylene carbonates*. EP 0543249, **1993**.
219. **Wagner P., Buysch H.-J., Klausener A., Mais F. J., Mendoza-Frohn C.** (Bayer AG) *Method for the preparation of ethylene glycol carbonate*. EP 0546428, **1993**.
220. **Mendoza-Frohn C., Wagner P., Wirges H.-P.** (Bayer AG) *Method for obtaining purified ethyleneglycol carbonate*. EP 0636620, **1995**.
221. **Wagner P., Mendoza-Frohn C., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Reactor and continuously performed with it process for preparation of ethylene glycol carbonate or propylene glycol carbonate*. EP 0628553, **1994**.
222. **Weinstein R. M.** (Halcon SD Group, Inc.) *Process for preparing alkylene oxides from alkylene carbonates and alkylene carbonates from alkylene oxides*. EP 0180387, **1986**.
223. **Baba A., Nozaki T., Matsuda H.** *Carbonate formation from oxiranes and carbon dioxide catalyzed by organotin halide-tetraalkylphosphonium halides complexes*. Bull. Chem. Soc. Jpn, **1987**, 60, 1552-1554.
224. **Sakakura T., Yasuda H.** (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) *Catalyst for synthesizing alkylene carbonates*. EP 1346990, **2003**.
225. **Nishibuko T., Kameyama A., Yamashita J., Tomoi M., Fukuda W.** *Insoluble polystyrene bound quaternary onium salt catalysts for the synthesis of cyclic carbonate by the reaction of oxiranes with carbon dioxide*. J. Polym. Sci., Part A: Poly; Chem., **1993**, 31, 939-947.
226. **Gao J., Zhong S. H.** *Supported dicopper(II) complex catalyst Cu₂(II)(μ-Br)₂/SiO₂: synthesis, characterization and catalytic properties for synthesis of ethylene carbonate*. Applied Catalysis A: General, **2001**, 220, 1-8.
227. **Rokicki G., Lewandowski M.** Angew. Makromol. Chem., **1987**, 148, 53.
228. **Brindöpke G.** (Höchst AG) *Process for the preparation of 2-oxo-1,3-dioxolanes*. DE 3600602, **1989**.

229. **Baba A., Kashiwagi H., Matsuda H.** *J. Heterocycl. Chem.*, **1989**, 26, 1659.
230. **Lu X. B., Pan Y. Z., Ji D. F., He R.** *Chin. Chem. Lett.*, **2000**, 11, 589.
231. **Peng J., Deng Y.** *Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids.* *New J. Chem.*, **2001**, 25, 639-641.
232. **Calo V., Nacci A., Monopoli A., Fanizzi A.** *Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts.* *Organic Letters*, **2002**, 4, 2561-2563.
233. **Kahn A. P.** (Arco Chemical Technology, L.P.) *Alkylene carbonate purification.* US 20033212280, **2003**.
234. **Sakai S., Fujinami T., Furusawa S.** *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975**, 10, 1789.
235. **Yamazaki N., Nakahama S., Higashi F.** *Polimer derived from carbon dioxide and carbonates.* *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1979**, 18, 249-252.
236. **Kizlink J.** *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1993**, 58, 1399.
237. **Chu G. H., Park J. B., Cheong M.** *Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over polymer-supported iodide catalysts.* *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, 307, 131-133.
238. **Fang S., Fujimoto K.** *Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base.* *Appl. Cat. A*, **1996**, 142, L1-L3.
239. **Kizlink J., Pastucha I.** *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1994**, 59, 2116.
240. **Kizlink J., Pastucha I.** *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1995**, 60, 687.
241. **Zhao T., Han Y., Sun Y.** *Novel reaction route for dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol.* *Fuel Process. Technol.*, **2000**, 62, 187-194.
242. **Isaacs N. S., O'Sullivan B., Verhaelen C.** *High pressure routes to dimethyl carbonate from supercritical carbon dioxide.* *Tetrahedron*, **1999**, 55, 11949-11956.
243. **Tomishige K., Sakaihoru T., Ikeda Y., Fujimoto K.** *A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia.* *Catal. Lett.*, **1999**, 58, 225-229.
244. **Ikeda Y., Sakaihoru T., Tomishige K., Fujimoto K.** *Catal. Lett.*, **2000**, 66, 59.
245. **Oi S., Kuroda Y., Matsuno S., Inoue Y.** *Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 8, 985.
246. **Hoffman W. A.** *Convenient preparation of carbonates from alcohols and carbon dioxide.* *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 5209-5210.

247. **Verdecchia M., Feroci M., Palombi L., Rossi L.** *A safe and mild synthesis of organic carbonates from alkyl halides and tetrabutylammonium alkyl carbonates.* J. Org. Chem., **2002**, 67, 8287-8289.
248. **Fournier J.** *Incorporation catalytique du dioxyde de carbone : nouvelles synthèses d'urées symétriques, de carbonates et de carbamates cycliques.* Thèse de doctorat : Chimie, Rennes 1, **1990**.
249. **Fournier J., Bruneau C., Dixneuf P. H.** *Phosphine catalysed synthesis of unsaturated cyclic carbonates from carbon dioxide and propargylic alcohols.* Tetrahedron Lett., **1989**, 30, 3981-3982.
250. **Fournier J., Bruneau C., Dixneuf P. H.** *A simple synthesis of oxazolidinones in one step from carbon dioxide.* Tetrahedron Lett., **1990**, 31, 1721-1722.
251. **Dixneuf P. H., Bruneau C.** J. Mol. Catal., **1992**, 74, 97.
252. **Cardillo G., Orena M., Porzi G., Sandri S.** *Novel synthesis of .alpha.-hydroxy ketones and .gamma.- or .delta.-keto esters from cyclic iodo carbonates and iodo lactones.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1981**, 465-466.
253. **Bongini A., Cardillo G., Orena M., Porzi G., Sandri S.** *Regio- and stereocontrolled synthesis of epoxy alcohols and triols from allylic and homoallylic alcohols via iodocarbonates.* J. Org. Chem., **1982**, 47, 4626-4633.
254. **Cardillo G., Orena M., Porzi G., Sandri S., Tomasini C.** J. Org. Chem., **1984**, 49, 701-703
255. **Iritani K., Yanagihara N., Utimoto K.** *Carboxylative coupling of propargylic alcohols with allyl chloride.* J. Org. Chem., **1986**, 51, 5499-5501.
256. **Dimroth P., Pasedach H.** (BASF AG) *Verfahren zur Herstellung von 5-Methylen-4,4-dialkyl-1,3-dioxolan-2-onen.* DE 1098953, **1961**.
257. **Dimroth P., Schefczik E., Pasedach H.** (BASF AG) *Verfahren zur Herstellung von substituierten Dioxolanonen.* DE 1145632, **1963**.
258. **Inoue Y., Ishikawa M., Tanigushi M., Hashimoto H.** Bull. Chem. Soc. Jpn, **1987**, 60, 1204-1206.
259. **Sasaki Y.** Bull. Nat. Res. Inst. Poll. et Res., **1987**, 16, 13-17.
260. **Schneider K., Best W.** (BASF AG) *Process for the production of 4,4-disubstituted 5-methylene-1,3-dioxolan-2-ones.* EP 0175241, **1986**.
261. **Joumier J.-M.** *Nouvelles transformations sélectives d'alcools propargyliques et de CO₂ en carbonates alpha-cétoniques et hydroxyoxazolidones. Synthèse d'énonnes catalysée par le palladium.* Thèse de doctorat : Rennes 1, **1992**.

262. **Joumier J.-M., Fournier J., Bruneau C., Dixneuf P. H.** *Functional carbonates: cyclic α -methylene and β -oxopropyl carbonates from prop-2-ynyl alcohol derivatives and CO₂.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1991**, 12, 3271-3274.
263. **De Cusati P. F., Olofson R. A.** *A simple synthesis of 1-(1,3-butadienyl) carbonates and carbamates.* Tetrahedron Lett., **1990**, 31, 1405-1408.
264. **De Cusati P. F., Olofson R. A.** *O-1-(1,3-butadienyl) carbamates as diels-alder dienes: Stereospecific synthesis of (\pm)-Hernandulcin and congeners.* Tetrahedron Lett., **1990**, 31, 1409-1412.
265. **Kao J.-L., Wheaton G. A., Shalit H., Sheng M. N.** (Atlantic Richfield Co.) *Preparation of alkylene carbonates from olefins.* US 4247465, **1981**.
266. **Jacobson S. E.** (Halcon SD Group, Inc.) *Process for producing alkylene carbonates.* DE 3219828, **1982**.
267. **Jacobson S. E.** (Halcon SD Group, Inc.) *Process for the production of alkylene carbonates and oxides.* EP 00118248, **1984**.
268. **Aresta M., Ciccarese A., Quaranta E.** J. Mol. Catal., **1987**, 41, 355.
269. **Aresta M., Dibenedetto A., Tommasi I.** *Direct synthesis of organic carbonates by oxydative carboxylation of olefins catalyzed by metal oxides: developing green chemistry based on carbon dioxide.* Appl. Organomet. Chem., **2000**, 14, 799-802.
270. **Sakakura T., Ishigurro K., Sako T.** *9th IUPAC Symposium for Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis.* IUPAC, Göttingen, Germany, **1997**, Abstract SL-25.
271. **Sakakura T., Saito Y., Okano M., Choi J.-C., Sako T.** *Selective Conversion of Carbon Dioxide to Dimethyl Carbonate by Molecular Catalysis.* J. Org. Chem., **1998**, 63, 7095-7096.
272. **Cheong M., Kim S.-C., Park J. B.** New J. Chem., **1997**, 21, 1143.
273. **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 de doctorat : Sciences des Agroressources, Institut National Polytechnique, **1998**.
274. **Frevel L. K., Gilpin J. A.** (Dow Chemical Co.) *Carbonate synthesis from alkylene carbonates.* US 3642858, **1972**.
275. **Gilpin J. A., Emmons A. H.** (Dow Chemical Co.) *Synthesis of dimethyl carbonate.* US 3803201, **1974**.
276. **Bondav L. S., Rodionov P. P., Pawskii V. I., Maslennikov V. A., Okunev R. A.** Iz. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim., **1972**, 2, 308.

277. **Masaoka K., Shimizu H., Nakayama N., Nemato F.** (Neos Co. Ltd) *Fluorine-containing cyclic carbonate*. JP 63068583, **1988**.
278. **Schwenk U., Streitberger H., Schulz H.** (Hoechst AG) *Allyl perfluoroalkylethyl carbonates, and process for the preparation of alkenyl perfluoroalkylethyl carbonates*. DE 3612359, **1987**.
279. **Kawabata O., Tanimoto F., Inoue Y.** (Neos Co. Ltd) *1-isopropyl-2,2-dimethyl-1,3-propylene carbonate and its preparation*. JP 58049377, **1983**.
280. **Kawabata O., Tanimoto F., Inoue Y.** (Neos Co. Ltd) *1,3-dioxolan-2-one derivative and preparation thereof*. JP 61036276, **1986**.
281. **Kiso Y., Matsunaga Y., Imagawa M.** (Mitsui Petrochem. Ind.) *Preparation of cyclic carbonate*. EP 0300794, **1989**.
282. **Koch P., Romano U.** (Agip Petroli S.p.A.; Anic S.p.A.) *Synthesis of higher alcohol carbonates and their use as synthetic lubricants*. EP 0089709, **1983**.
283. **Tundo P., Trotta F., Moraglio G., Ligorati F.** *Continuous-flow processes under gas-liquid phase-transfer catalysis (GL-PTC) conditions: the reaction of dialkyl carbonates with phenols, alcohols, and mercaptans*. Ind. Eng. Chem. Res., **1988**, 27, 1565-1571.
284. **Liotta F. J., Jr** (Arco Chem. Tech., L.P.) *Process for the preparation of unsymmetric dialkyl carbonates*. US 5206408, **1993**.
285. **Shaikh A.-A. G., Sivaram S.** *Dialkyl and diaryl carbonates by carbonate interchange reaction with dimethyl carbonate*. Ind. Eng. Chem. Res., **1992**, 31, 1167-1170.
286. **Krimm H., Buysch H.-J., Rudolph H.** (Bayer AG) *Process for the preparation of aromatic carbonic acid esters*. EP 0000880, **1979**.
287. **Kiso Y., Matsunaga Y.** (Mitsui Petrochemical Ind.) *Process for production of aromatic carbonate compound*. EP 0338760, **1989**.
288. **Inoki S.** (General Electric) *Manufacturing method for aromatic carbonates*. EP 0780361, **1997**.
289. **Oohashi Y., Hida T., Kitamura S.** (Nisso Petrochem. Ind. Co. Ltd) *Preparation of aromatic carbonate*. JP 56025138, **1981**.
290. **Nakano T.** (Daicel Chem.) *Carbonic acid diester using the catalyst*. JP 4007035, **1992**.
291. **Watanabe T.** (Asahi Kasei Kogyo Kk) *Preparation of carbonic acid ester*. JP 57176932, **1982**.

292. **Fukuoka S., Deguchi R., Tojo M.** (Asahi) *Production of diaryl carbonate*. JP 1093560, **1989**.
293. **Krimm H., Buysch H.-J., Rudolph H.** (Bayer AG) *Process for the preparation of aromatic carbonic acid esters*. DE 2736062, **1979**.
294. **Krimm H., Buysch H.-J., Rudolph H.** (Bayer AG) *Process for the production of aromatic carbonic acid esters*. DE 2736063, **1979**.
295. **Yamazaki S., Nakahama S., Endou K.** (Mitsubishi Chemical Ind.) *Ester exchange of carbonate*. JP 54063023, **1979**.
296. **Mark V.** (General Electric Co.) *Process for the production of aromatic carbonates*. DE 3445555, **1985**.
297. **Harano Y.** (Daicel Chem.) *Production of diphenyl carbonate*. JP 62277345, **1987**.
298. **Schön N., Buysch H.-J., Ebert W.** (Bayer AG) *Process for the preparation of carbonic acid diesters containing at least one aromatic ester group*. EP 0444293, **1991**.
299. **Hallgren J. E.** (General Electric Co.) *Diaryl carbonate process*. DE 3308921, **1983**.
300. **Illuminati G., Romano U., Tesei R.** (SNAM Progetti) *Process for producing aromatic carbonates*. DE 2528412, **1976**.
301. **Mark V.** (General Electric Co.) *Process for the preparation of aromatic carbonates*. DE 3445553, **1985**.
302. **Watanabe T.** (Asahi Kasei Kogyo Kk) *Production of carbonic ester*. JP 57183745, **1982**.
303. **Harauo Y.** (Daicel Chem.) *Production of diphenyl carbonate*. JP 61172852, **1986**.
304. **Fukuoka S., Deguchi R.** (Asahi Chemical Ind.) *Production of diaryl carbonate*. JP 3236354, **1991**.
305. **Tsuneki H., Kirishiki M., Watanabe K., Onda Y.** (Nippon Catalytic Chem. Ind.) *Catalyst for aryl ester production and process for producing aryl ester therewith*. WO 9517371, **1995**.
306. **Hasegawa K., Suzuki T., Inaba M.** (Mitsubishi Chem. Corp.) *Production of alkyl aryl carbonate*. JP 10139736, **1998**.
307. **Yoshisato E., Yoshitomi T.** (Teijin) *Production of diaromatic carbonate and/or aliphatic-aromatic carbonate*. JP 9241217, **1997**.
308. **Murata K., Kawahashi K., Watibiki M.** (Daicel Chem.) *Continuous production of aromatic carbonates*. EP 0591923, **1994**.

309. **Fukuoka S., Tojo M., Kawamura M.** (Asahi Chemical Ind.) *Process for continuously producing aromatic carbonate.* EP 461274, **1991.**
310. **Iwane H., Seo S., Takagi M., Inaba M.** (Mitsubishi Petrochemical Co.) *Production of diarylcarbonate.* JP 6263694, **1994.**
311. **Rivetti F.** (Enichem Synthesis S.p.A.; Enichem S.p.A.) *Process for the continuous preparation of alkyl aryl carbonates.* BE 1006181, **1994.**
312. **Schön N., Rechner J., Wagner P., Buysch H.-J., Gasche H.-E., Leiberich R.** (Bayer AG) *Process for the continuous preparation of aryle carbonates.* EP 0608710, **1994.**
313. **Fukuoka S., Tojo M., Kawamura M.** (Asahi Chemical Ind.) *Continuous production of diaryl carbonate.* JP 4211038, **1992.**
314. **Fukuoka S., Tojo M., Kawamura M.** (Asahi Chemical Ind.) *Continuous production of diaryl carbonate.* JP 4230242, **1992.**
315. **Fukuoka S., Tojo M., Sasaki H., Yamagushi A.** (Asahi Chemical Ind.) *Continuous production of diaryl carbonate and diols.* JP 4230243, **1992.**
316. **Fukuoka S., Tojo M., Kawamura M.** (Asahi Chemical Ind.) *Continuous production of aromatic carbonate.* JP 4224547, **1992.**
317. **Fukuoka S., Tojo M., Kawamura M.** (Asahi Chemical Ind.) *Continuous production of diaryl carbonate.* JP 4235951, **1992.**
318. **Wagner P., Schön N., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Process for the production of organic carbonates with at least one aromatic ester group.* EP 0572870, **1993.**
319. **Rivetti F., Romano U., Paludetto R.** (Enichem S.p.A.) *Continuous process for the preparation of phenyl methyl carbonate.* EP 0785184, **1997.**
320. **Schön N., Buysch H.-J., Wagner P., Langer R.** (Bayer AG) *Process for the preparation of diarylcarbonates.* EP 0582930, **1994.**
321. **Schön N., Langer R., Buysch H.-J., Wagner P.** (Bayer AG) *Process for the continuous preparation of diarylcarbonates from dialkylcarbonates.* EP 0582931, **1994.**
322. **Rechner J., Schön N., Wagner P., Buysch H.-J., Kabelac S.** (Bayer AG) *Process for the continuous preparation of aryle carbonates.* EP 0614877, **1994.**
323. **Iwane H., Seo S., Takagi M., Inaba M.** (Mitsubishi Petrochemical Co.) *Production of alkyl aryl carbonate.* JP 6345697, **1994.**
324. **Buysch H.-J., Schön N., Rechner J.** (Bayer AG) *Process for the preparation of aromatic carbonates.* EP 0560159, **1993.**

325. **Fujii T., Ishibashi T., Yamakawa F., Fujikawa N.** (Idemitsu Kosan Co.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 9169704, **1997**.
326. **Inoki S., Tanaka M., Motoyama Y., Uno K.** (General Electric) *Continuous manufacturing method for aromatic carbonates.* EP 0781760, **1997**.
327. **Okamoto T., Hirashima A., Mizukami M., Hayashi K.** (Mitsubishi Gas Chemical Co.) *Preparation of aromatic polycarbonate.* JP 8059815, **1996**.
328. **Inaba M., Sawa K., Tanaka F.** (Mitsubishi Chem. Corp.) *Production of diaryl carbonate.* JP 9110805, **1997**.
329. **de Bruin P. R., Law J. S., Vriens V. A.** (General Electric Company) *Method and apparatus for the continuous production of diaryl carbonates.* US 6294684 B1, **2001**.
330. **Carothers W. H., Van Natta F. J.** *Studies of Polymerization and Ring Formation. III. Glycol Esters of Carbonic Acid.* J. Am. Chem. Soc., **1930**, 52, 314-326.
331. **Hill J. W., Carothers W. H.** *Studies of Polymerization and Ring Formation. XX. Many-Membered Cyclic Esters.* J. Am. Chem. Soc., **1933**, 55, 5031.
332. **Sarel S., Pohoryles L. A.** *The Stereochemistry and Mechanism of Reversible Polymerization of 2,2-Disubstituted 1,3-Propanediol Carbonates.* **1958**, 80, 4596-4599.
333. **Peterson W. R.** (E.I. du Pont de Nemours & Co) *Superpolycarbonate.* US 2210817, **1940**.
334. **Morgan M. S., Cretcher L. H.** *Two 6- β -Hydroxyethoxy-8-diethylaminoalkylaminoquinolines.* J. Am. Chem. Soc., **1946**, 68, 781-784.
335. **Grey R. A.** (Arco Chem. Tech.) *Preparation of cyclic carbonate using alkylammonium and tertiary amine catalysts.* US 5091543, **1992**.
336. **Buysch H.-J., Krimm H., Rudolph H.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyl carbonates.* US 4181676, **1980**.
337. **Buysch H.-J., Krimm H., Rudolph H.** (Bayer AG) *Process for the preparation of dialkyl carbonates.* EP 0001083, **1977**.
338. **Krimm H., Buysch H.-J., Rudolph H.** (Bayer AG) *Verfahren zur Herstellung von Dimethylcarbonat.* DE 2740242, **1979**.
339. **Buysch H.-J., Klausener A., Langer R., Mais F. J.** (Bayer AG) *Process for the continuous preparation of dialkyl carbonates.* DE 4129316, **1993**.
340. **Honda K.** (Daicel Chem. Ind. Ltd) *Production of dialkyl carbonate.* JP 3044354, **1991**.

341. **Donati M., Ookawa T.** (Mitsubishi Gas Chem. Co. Inc.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 6048993, **1994.**
342. **Kirishiki M., Onda Y., Tsuneki H.** (Nippon Shokubai Co. Ltd) *Production of dialkyl carbonate.* JP 6107601, **1994.**
343. **Kirishiki M., Onda Y., Tsuneki H.** (Nippon Shokubai Co. Ltd) *Production of dialkyl carbonate.* JP 6238165, **1994.**
344. **Shih S., Wu M., Yan T.** (Mobil Oil Corp.) *Process for producing dialkylcarbonates.* US 5498743, **1996.**
345. **Kondo T., Okada Y., Tanaka F., Assoka S., Yamamoto S.** (Chiyoda Corp.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 7048319, **1995.**
346. **Inoue K., Ookubo H.** (Mitsui Toatsu Chem. Inc.) *Simultaneous production of dialkyl carbonate and glycol.* JP 6345696, **1994.**
347. **Inoue K., Ookubo H.** (Mitsui Toatsu Chem. Ind.) *Production of dimethyl carbonate and ethylene glycol.* JP 6343871, **1994.**
348. **King S. W., Ream B. C.** (Union Carbide Chem.) *Processes for the preparation of carboxylated compounds.* EP 0478073, **1992.**
349. **Shimizu N., Okago Y., Imanari M.** (Mitsubishi Chem. Corp.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 8059560, **1996.**
350. **Shimizu N., Okago Y., Imanari M.** (Mitsubishi Chem. Corp.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 8073411, **1996.**
351. **Shimizu N., Okago Y., Imanari M.** (Mitsubishi Chem. Corp.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 8073410, **1996.**
352. **Shimizu N., Okago Y., Imanari M.** (Mitsubishi Chem. Corp.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 8059558, **1996.**
353. **Rivetti F., Delledonne D.** (Enichem Sintesi) *Method for removing acidic and salt impurities from an aqueous condensed phase containing dimethylcarbonate.* US 5685957, **1997.**
354. **Tojo M., Fukuoka S.** (Asahi Chem. Ind. Co. Ltd) *Production of dialkyl carbonate.* JP 4009356, **1992.**
355. **Urano Y., Kirishiki M., Onda Y., Tsuneki H.** (Nippon Shokubai Co. Ltd) *Production of dialkyl carbonate.* JP 6239806, **1994.**
356. **Urano Y., Kirishiki M., Onda Y., Tsuneki H.** (Nippon Catalytic Chem. Ind.) *A process for preparing dialkyl carbonates.* EP 0599287, **1994.**

357. **Shimizu N., Takiguchi M., Okago Y., Imanari M.** (Mitsubishi Chem. Corp.) *Production of dialkyl carbonate.* **1996.**
358. **Yoshisato H., Yoshitomi T.** (Teijin Ltd) *Simultaneous production of dialkyl carbonate and glycol.* JP 9110744, **1997.**
359. **Hida T., Kitamura S., Niizeki J.** (Nisso Petrochemical Ind. Co. Ltd) *Preparation of dialkyl carbonate.* JP 55064550, **1980.**
360. **Romano U., Melis U.** (Anic S.p.A.) *Process for the preparation of dialkylcarbonates.* DE 2615665, **1976.**
361. **Knifton J. F.** (Texaco Chemical) *Process for cogeneration of ethylene glycol and dimethyl carbonate.* US 5214182, **1993.**
362. **Mais F.-J., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Ethylene or propylene glycol and dialkyl carbonate simultaneous prodn. - from alkylene carbonate and alcohol using quat. ammonium alcoholate betaine as catalyst.* DE 4208875, **1993.**
363. **Mais F.-J., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Process for the simultaneous preparation of an alkylene glycol and of an alkyle carbonate.* EP 0543234, **1993.**
364. **Honda K., Murata K.** (Daicel Chem.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 3044353, **1991.**
365. **Inoue K., Ookubo H.** (Mitsui Toatsu Chemicals) *Simultaneously production of dialkyl carbonate and glycol.* JP 6343870, **1994.**
366. **Inoue K., Ookubo H.** (Mitsui Toatsu Chemicals) *Simultaneously production of dialkyl carbonate and glycol.* JP 6336461, **1994.**
367. **Inoue K., Ookubo H.** (Mitsui Toatsu Chemicals) *Simultaneous production of dialkyl carbonate and glycol.* JP 6336462, **1994.**
368. **Tojo M., Fukuoka S.** (Asahi Chemical Ind.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 63238043, **1988.**
369. **Sasaki H., Komiya K., Fukuoka S.** (Asahi Chemical Ind.) *Production of dialkyl carbonate.* JP 4103561, **1992.**
370. **Oba M., Nakamura K., Kumagai A., Tanabe T.** (Hitachi Metals Ltd) *Piston ring material.* JP 63140066, **1988.**
371. **Knifton J. F.** (Texaco Development Corp.) *Process for cosynthesis of ethylene glycol and dimethyl carbonate.* EP 0255252, **1988.**
372. **Fukuoka S., Sasaki H., Tojo M.** (Asahi Chemical Ind.) *Continuous production of dialkyl carbonate diols.* JP 4198141, **1992.**

373. **Tojo M., Fukuoka S., Kawamura M.** (Asahi Chemical Ind.) *Continuous production of dialkyl carbonate and diol.* JP 9176061, **1997**.
374. **Tojo M., Fukuoka S., Kawamura M.** (Asahi Chemical Ind.) *Process for continuously preparing dialkyl carbonates and diols.* EP 0889025, **1999**.
375. **Wagner P., Mais F.-J., Buysch H.-J., Langer R., Klausener A.** (Bayer AG) *Process for the continuous production of dialkyl carbonates.* EP 0569812, **1993**.
376. **Bartels C. R.** (Texaco Development Corp) *Separation of organic oxygenates.* US 5152898, **1994**.
377. **Mais F.-J., Wagner P., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Process for separating methanol from demiethyle carbonate/methanol mixtures.* EP 0581115, **1994**.
378. **Pacheco M. A., Darrington F. D., Reier J. C., Alexander B. D.** (Amoco Corp.) *Reaction extraction of alkyl carbonate.* US 5489703, **1996**.
379. **Hajime K., Teruo Y., Yoshiharu I.** Bull. Chem. Soc. Jpn., **1973**, 46, 550.
380. **Chu F., Dueno E. E., Jung K. W.** *Cs₂CO₃ promoted O-alkylation of alcohols for the preparation of mixed alkyl carbonates.* Tetrahedron Lett., **1999**, 40, 1847-1850.
381. **Kim S.-I., Chu F., Dueno E. E., Jung K. W.** *Alkyl Carbonates: Efficient Three Component Coupling of Aliphatic Alcohols, CO₂, and Alkyl Halides in the Presence of Cs₂CO₃.* J. Org. Chem., **1999**, 64, 4578-4579.
382. **Teranishi K., Kayakiri T., Mizutani M., Hisamatsu M., Yamada T.** Biosci., Biotechnol., Biochem., **1994**, 58, 1537.
383. **Venturello C., D'Aloisio R.** *A Convenient Synthesis of 1,2-Alkanediyl Carbonates.* Synthesis, **1985**, 33.
384. **Cella J. A., Bacon S. W.** *Preparation of dialkyl carbonates via the phase-transfer-catalyzed alkylation of alkali metal carbonate and bicarbonate salts.* J. Org. Chem., **1984**, 49, 1122-1125.
385. **McGhee W., Riley D.** *Replacement of Phosgene with Carbon Dioxide: Synthesis of Alkyl Carbonates.* J. Org. Chem., **1995**, 60, 6205-6207.
386. **Weisz I., Havelka F., Pellek S., Kuncsik-Bojtos K., Marosvolgyi S.** Hung. Teljes. **1977**, 11, 221.
387. **Heinberger C. A.** (Ohio Apex Inc.) *Process of preparing aralkyl carbonates.* US 2648678, **1953**.
388. **Kenichi F., Shigeo Y., Hideo T., Hisao K.** Kogyo Kagaku Zasshi, **1960**, 63, 2146.

389. **Ikeda S., Soga K., Hosoda S., Samejima H., Takeyama T.** (Mitsubishi Petrochem. Co.) *Production of carbonate compounds*. JP 53135905, **1978**.
390. **Yomo K., Shigemune T.** (Tokuyama Soda) *Synthesis of carbonate*. JP 54014920, **1979**.
391. **Yomo K., Shigemune T.** (Tokuyama Soda) *Synthesis of organic carbonate*. JP 54016426, **1979**.
392. **Sakai S., Fujinami T., Satou S.** (Adeka Argus Chem. Co. Ltd.) *Synthesis of carbonic ester*. JP 55038327, **1980**.
393. **Lissel M., Dehmlow E. V.** Chem. Ber., **1981**, 114, 1210.
394. **Fujinami T., Sato S., Sakai S.** Chem. Lett., **1981**, 749.
395. **Rokicki G., Pawlicki J., Kuran W.** Polym. J., **1982**, 14, 839.
396. **Carothers W. H., Hill J. W.** *Studies of Polymerization and Ring Formation. XXII. Stereochemistry and Mechanism in the Formation and Stability of Large Rings*. J. Am. Chem. Soc., **1933**, 55, 5043-5052.
397. **Spanagel E. W., Carothers W. H.** *Macrocyclic Esters*. J. Am. Chem. Soc., **1935**, 57, 929-934.
398. **Brunelle D. J.** *Preparation and Polymerization of Cyclic Carbonates*. Ring-Opening Polymerization, Daniel J. Brunelle: Hanser Publishers, **1993**, 309-336.
399. **Inoue S.** *High polymers from CO₂*. Chemtech, **1976**, 6, 588-594.
400. **Renga J. M., Periana-Pillai R. A.** (Dow Chemical Co.) *Preparation of cyclic carbonates*. US 4331604, **1982**.
401. **Renga J. M., Periana-Pillai R. A.** (Dow Chemical Co.) *Preparation of cyclic carbonates*. US 4332729, **1982**.
402. **Parrish J. P., Salvatore R. N., Jung K. W.** *Perspectives on alkyl carbonates in organic synthesis*. Tetrahedron, **2000**, 56, 8207-8237.
403. **Rokicki G.** *Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers*. Progress in Polymer Science, **2000**, 25, 259-342.
404. **Tundo P., Memoli S., Herault D., Löhl T.** (Cognis Deutschland GmbH) *Process for the preparation of alkyl- and/or alkenylpolyglycol ethers with alkyl end-capping groups*. EP 1050524, **2000**.
405. **Harrison J. E., Ammon H. L.** *Formation of an unusual fused-ring cyclic carbonate and its photolytic rearrangement into the novel heterocycle 2,5-diphenylphenanthro[9,10-b]oxepin*. J. Org. Chem., **1980**, 45, 943-947.

406. **Pirrung M. C., Bradley J.-C.** *Dimethoxybenzoin Carbonates: Photochemically-Removable Alcohol Protecting Groups Suitable for Phosphoramidite-Based DNA Synthesis.* J. Org. Chem., **1995**, 60, 1116-1117.
407. **Stowell M. H. B., Rock R. S., Rees D. C., Chan S. I.** *Efficient synthesis of photolabile alkoxy benzoin protecting groups.* Tetrahedron Lett., **1996**, 37, 307-310.
408. **Cama L. D., Christensen B. G.** *Total synthesis of thienamycin analogs. 1. Synthesis of the thienamycin nucleus and dl-decysteaminylthienamycin.* J. Am. Chem. Soc., **1978**, 100, 8006-8007.
409. **Dierker M.** *Oleochemical carbonates - an overview.* Lipid Technology, **2004**, 16, 130-134.
410. **Bisht K. S., Svirkin Y. Y., Henderson L. A., Gross R. A., Kaplan D. L., Swift G.** *Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate.* Macromolecules, **1997**, 30, 7735-7742.
411. **Matsumura S., Tsukada K., Toshima K.** *Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of 1,3-Dioxan-2-one to Poly(trimethylene carbonate).* Macromolecules, **1997**, 30, 3122-3124.
412. **Deng F., Henderson L., Gross R. A.** *Ring-opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and Trimethylene Carbonate Catalyzed by Lipase Novozym 435.* Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), **1998**, 39, 144-145.
413. **Webster D. C., Crain A. L.** *Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings.* Progress in Organic Coatings, **2000**, 40, 275-282.
414. **Ohrbom W. H.** (BASF Corporation) *Gamma hydroxy carbamate compounds and method of making and using the same.* US 2004030176, **2004**.
415. **Wender P. A., Rothbard J. B., Jessop T. C., Kreider E. L., Wylie B. L.** *Oligocarbamate Molecular Transporters: Design, Synthesis, and Biological Evaluation of a New Class of Transporters for Drug Delivery.* J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124, 13382-13383.
416. **Kurzidim D., Eckel T., Seidel A., Wittmann D.** (Bayer AG) *Composition containing aromatic polycarbonate or polyester carbonate or their mixtures useful in the production of housings, etc., e.g. of information technology equipment, e.g. printers, copiers, monitors, and also mobile phones.* DE 10254549, **2004**.
417. **Wang X., Liu L., Zhuo R.** (Univ. Wuhan) *Poly(5-substituent-trimethylene carbonate) and its prepn an use.* CN 1335330, **2002**.
418. **Scrosati B.** Chem. Ind., **1997**, 79, 463.
419. **Sun L.** *Non-aqueous electrolytes having an extended temperature range for battery applications.* US 2005123835, **2005**.

420. **Mogi R., Inaba M., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z.** *Study on the decomposition mechanism of alkyl carbonate on lithium metal by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry.* Journal of Power Sources, **2003**, 119-121, 597-603.
421. **Kim J.-S., Kang J.-W., Kim H.-S.** (Samsung SDI Co., Ltd.) *Lithium secondary battery with carbonate based organic solvent and isoxazole additive.* EP 1403959, **2004**.
422. **Gan H., Takeuchi E., Rubino R.** (Wilson Greatbatch Technologies, Inc.) *Organic carbonates additives for nonaqueous electrolyte rechargeable electrochemical cells.* US 2003129500, **2003**.
423. **Crespi A. M., Chen K.** (Medtronics Inc.) *Electrolyte for electrochemical cells having cathodes containing silver vanadium oxide.* US 6017656, **2000**.
424. **Gan H., Takeuchi E.** (Wilson Greatbatch Ltd.) *Organic carbonates additives for nonaqueous electrolyte in alkali metal electrochemical cells.* US 5753389, **1998**.
425. **Gan H., Takeuchi E.** (Wilson Greatbatch Technologies, Inc.) *Organic carbonates additives for nonaqueous electrolyte in alkali metal electrochemical cells.* US 2003162098, **2003**.
426. **Ishida N., Hasegawa H., Sasaki U., Ishikawa T.** (Nippon Oil Co. Ltd) *Fluid compositions for refrigerators.* US 5391311, **1995**.
427. **Ishida N., Sakamoto T., Hasegawa H.** (Nippon Oil Co., Ltd.) *Synthetic lubricating oils.* US 5370809, **1994**.
428. **Mueninghoff J., Garst R.** (Henkel Corporation) *Use of fatty alcohol carbonates as solvents in agricultural formulations.* US 6057267, **2000**.
429. **Cottle D. L., Knoth F., Jr, Young D. W.** (Esso Research and Engineering Company) *Synthetic lubricants.* US 2758975, **1956**.
430. **Löhl T., Behler A.** (Henkel KGaA) *Verwendung von 1,3-Dioxolan-2-onen in Wasch- und Reinigungsmitteln.* DE 19826327, **1999**.
431. **Gassenmeier T., Löhl T., Ansmann A., Kahre J., Fischer D.** (Cognis Deutschland GmbH) *Moisture retaining agent having strong and lasting effect for use in cosmetics, especially for hair care, comprising cyclic carbonate.* DE 19842069, **2000**.
432. **Ward T. L., Benerito R. R.** J. Appl. Polym. Sci., **1977**, 21, 1933-1944.
433. **Brun G., Rollat-Corvol I.** (L'Oréal) *Composition cosmétique comprenant au moins un carbonate cyclique particulier.* WO 2004043330, **2004**.
434. **Kawa R., Ansmann A., Tesmann H., Strauss G., Westfechtel A.** (Henkel KGaA) *Kosmetische und pharmazeutische Ölkomponente.* WO 9222282, **1992**.

435. **Löhl T., Gassenmeier T., Kahre J., Hensen H., Tesmann H., Ansmann A.** (Henkel KGaA) *Aqueous pharmaceutical or cosmetic composition*. DE 19710154, **1998**.
436. **Kahre J., Ansmann A., Fabry B., Kawa R., Seipel W.** (Henkel KGaA) *Use of fats to replace silicone in the production of cosmetic and/or pharmaceutical preparations*. WO 9747281, **1997**.
437. **Bosmann B., Bernecker U., Hollenberg D.** (Henkel Corp.) *Skin or hair care composition includes a combination of a dialkyl carbonate and an aminoalkyl amide to improve the cosmetic properties of keratinic surfaces, especially hair*. US 2002182164, **2002**.
438. **Hensen H., Loehl T., Tesmann H., Kahre J.** (Henkel) *Surface-active compositions, especially cosmetics, containing glycerol carbonate as emulsifiant*. DE 19756454, **1999**.
439. **Boden R. M., Licciardello M.** (Internat. Flavors and Fragrances Inc.) *Flavoring with cyclic carbonate*. US 4402985, **1983**.
440. Food Chemical News, **1996**, 38, 16.
441. **Boden R. M., Licciardello M.** (Internat. Flavors and Fragrances Inc.) *Use of cyclic carbonate in augmenting or enhancing the aroma or taste of feedstuffs and chewing gums*. US 4405646, **1983**.
442. **Machac J. R., Jr, Marquis E. T., A. W. S.** (Huntsman Petrochemical Corporation) *Paint stripping compositions*. US 6479445, **2002**.
443. **Murayama K., Yamashita M., Yoshitake H.** (Ube Industries) *Improved diesel fuel combustion system*. EP 0728835, **1996**.
444. **Shaw G., Ladwig P. K.** (Exxon Chemical) *Improved low viscosity aromatic carbonate lubricating oil concentrates*. EP 0448238, **1991**.
445. **Morris G. E.** (British Petroleum Co. P.L.C.) *Process for the production of dihydrocarbyl carbonates, their use as fuels additives and fuel compositions containing them*. WO 8402339, **1984**.
446. **Smith H. A.** (Dow Chemical Corp.) *Dialkyl carbonates as phase separation inhibitors in liquid hydrocarbon fuel and ethanol mixtures*. US 4380455, **1983**.
447. **Gruber W., Galinke J., Wegemund B.** (Henkel) *Anaerobically hardening adhesives and sealants based on (meth)acrylic esters containing reaction products of glycidyl-(meth)acrylate and half esters containing carbonate groups*. US 4126737, **1978**.
448. **Beaujean H.-J., Holz E., Riese-Meyer L.** (Henkel) *Paste cleaner for aluminium surface - contg. solid of alkali metal cpd. or fatty amine ethoxylate and liq. phase of polyethylene glycol, propylene carbonate, propylene glycol or fatty alcohol ethoxylate*. DE 4219836, **1993**.

449. **Iimori T., Shibazaki T., Ikegami S.** *A Novel Intramolecular Decarboxylative Glycosylation via Mixed Carbonate.* Tetrahedron Letters, **1996**, 37, 2267-2270.
450. **Jones D. S., Tittensor J. R.** *The preparation of dinucleoside carbonates.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1969**, 21, 1240a.
451. **Matassa V. G., Maduskuie T. P., Shapiro H. S., Hesp B., Snyder D. W.** *Evolution of a series of peptidoleukotriene antagonists: synthesis and structure/activity relationships of 1,3,5-substituted indoles and indazoles.* J. Med. Chem., **1990**, 33, 1781-1790.
452. **Fujiwara Y., Kokuta T., Okada T.** (Takade Chemical Ind. Ltd) *Production of iodine compound.* JP 5201931, **1993**.
453. **Lopez Molina I., Palomo Coll A., Domingo Coto A.** (Union Quimica Farmaceutica S.A.) *Ciprofloxacin bactericide prepn.* ES 2009072, **1989**.
454. **Shervington L. A., Shervington A.** *Guaiifenesin.* Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients: **1998**, 121-164.
455. **Buzzolini M. G.** (Sandoz Inc.) *Bis(4-(4-hydroxybenzyl)phenyl) carbonic acid ester.* US 3931275, **1976**.
456. **Hodge E. B.** (Int. Minerals & Chem. Corp.) *6' Carbonate esters of zearalanol and its derivatives.* US 4751239, **1988**.
457. **Pianka M., Sweet P. J.** J. Sci. Food Agric., **1968**,
458. **Pianka M.** J. Sci. Food Agric., **1966**, 17, 47.
459. **Becher M., Sehring R.** (Boehringer) DE-OS 2054255, **1970**.
460. **Becher H.-M., Sehring R.** (C. H. Boehringer Sohn) *O-(4-Cyano-3,6-dihalogenphenyl)-carbonate.* DE 2060825, **1972**.
461. **Hardies D. E., Rinehart J. K.** (PPG Industries Inc.) *Herbicide fluorinated carbonates.* US 4022609, **1977**.
462. **Adams J. B., Jr** (E.I. du Pont de Nemours and Co.) *Oxime carbonates an fungicides.* WO 9204318, **1992**.
463. **Gier D. W.** (Chemagro Corp.) *Process for killing growing plants.* US 3348939, **1967**.
464. **Takata T., Takagi H., Furusho Y.** *Synthesis of Calix[4]arene and Porphyrin Tethering Four Chiral Five-Membered Cyclic Carbonates.* Enantiomer, **2002**, 7, 129-132.
465. **Matsumoto K., Fuwa S., Kitajima H.** *Enzyme-mediated enantioselective hydrolysis of cyclic carbonates.* Tetrahedron Lett., **1995**, 36, 6499-6502.

466. **Matsumoto K., Fuwa S., Shimojo M., Kitajima, H.** *Preparation of Optically Active Diol Derivatives by Enzymatic Hydrolysis of Cyclic Carbonates.* Bull. Chem. Soc. Jpn, **1996**, 69, 2977-2987.
467. **Matsumoto K., Shimojo M., Kitajima H., Hatanaka M.** *Enzyme-Catalyzed Enantioselective Hydrolysis of 6-Membered Cyclic Carbonates Using Water-Immiscible Co-Solvent System.* Synlett, **1996**, Novembre, 1085-1086.

Partie II :

*Réactions d'échanges de carbonates
entre carbonates d'alkylène et
composés polyhydroxylés*



Introduction

1. Antériorité et savoir-faire

Parmi les voies de synthèse des carbonates organiques, nombre d'entre elles font intervenir les composés hydroxylés, mais il s'agit essentiellement d'alcools possédant un seul groupe hydroxyle. Les carbonates ainsi obtenus sont donc généralement des carbonates à chaîne ouverte tels que les carbonates de dialkyle. En revanche, la carbonatation de polyols, qui certes aboutit elle aussi à l'obtention de dérivés carbonates linéaires, permet également de synthétiser des carbonates cycliques.

Le tableau II-1 recense les méthodes de carbonatation des polyols. Les travaux effectués au sein du laboratoire ont permis de développer deux procédés originaux de synthèse du carbonate de glycérol et d'acquérir connaissances et savoir-faire concernant la carbonatation du glycérol, polyol en C3.

D'une part un procédé de carbonylation catalytique, en deux étapes, à partir de l'urée a été développé [1-4] :

- formation de l'uréthane de glycérol (carbamoxylation)
- carbonatation de l'uréthane de glycérol en carbonate de glycérol.

Il s'agit de réactions semblables à celles décrites précédemment (fig. I-16) et également appelées alcoololyse de l'urée. La réaction a lieu entre 90 et 120 °C en présence d'un catalyseur solide constitué par un sel métallique ou un mélange de sels métalliques, présentant des sites catalytiques de type acide de Lewis. L'ammoniac est le co-produit de la réaction.

D'autre part, c'est la réaction de transcarbonatation qui a été mise à profit. Les sources de carbonates sont principalement le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène [5]. De plus les carbonates, tout d'abord le carbonate réactif puis le carbonate produit (CG), jouent le rôle de co-solvants ; l'ajout d'un tiers solvant n'est donc plus nécessaire.

Tableau II-1 : Conditions opératoires utilisées pour la carbonatation de polyols

<i>Polyols</i>	<i>Sources de carbonates</i>	<i>Catalyseurs</i>	<i>Conditions opératoires</i>	<i>Produits obtenus</i>	<i>Réf.</i>
Glycérol	Carbonate d'éthylène et carbonate de diéthyle	Conditions alcalines (NaHCO ₃ , KHCO ₃ , NaOH)	80 < t° < 140 °C Acidification puis distillation	Carbonate de glycérol	[6]
Erythritol, xylitol, sorbitol, mannitol, maltitol, glucose, sucrose, ...	Carbonates de dialkyle et de diaryle	Dialkyle et diaryle oxydes d'étain	100 < t° < 140 °C Distillation, lavages, recristallisation	Carbonates cycliques de polyols	[7]
Polyols : di-, ..., hexahydroxylés, polysaccharides	Arylchloroformiates	Bases : pyridine et analogues	10 < t° < 100 °C Précipitation, recristallisation, lavages, et distillation	Polycarbonates d'aryle	[8]
Alcools : Gly, polyalkylène-glycols, etc.	Carbonates inorganiques	Sels d'ammonium, amines tertiaires, éthers-couronnes	En présence de CO ₂ . 70 < t° < 150 °C Filtration	Carbonates de dialkyle symétriques et dissymétriques, et polycarbonates	[9]
Diols vicinaux	Trichloroacétate d'alkyle	Bases (carbonates de métaux alcalins, amines)	100 < t° < 250 °C Distillation	Carbonates cycliques	[10]
Diols vicinaux	Triphogène	Bases (carbonates de métaux alcalins, amines)	100 < t° < 250 °C Distillation	Carbonates cycliques	[11]
Polyols (EG, Gly, etc.)	Carbonate de diallyle	Bases (NaOH, Na ₂ CO ₃ , résines échangeuses d'ion)	50 < t° < 150 °C Distillation, lavage, filtration	Polycarbonates linéaires	[12]
Alcanediols aliphatiques (de 3 à 8 atomes de carbone)	Urée ou carbamates	Composés à base de thallium ou de plomb	140 < t° < 190 °C Distillation	Polycarbonates cycliques	[13]
Diéthylène glycol et triéthylène glycol	Phosgène ou carbonates de dialkyle ou de diaryle	Oxydes, carbonates, ... de métaux alcalins	100 < t° < 130 °C	Polycarbonates cycliques	[14]

*Partie II : Réaction d'échanges de carbonates entre carbonates d'alkylène
et composés polyhydroxylés*

Alcools : Gly, polyéthylène glycol	2,3-dioxy- carbonylpropyl- chloroformiate	Bases	- 10 < t° < 20 °C	Polycarbonates mixtes	[15]
1,6-hexanediol	Carbonates de dialkyle et de diaryle	Alkoxyde de métal alcalin	100 < t° < 220 °C	Polycarbonates	[16]
Diols vicinaux	Urée	Composés à base d'étain	100 < t° < 250 °C	Carbonates cycliques	[17]
Poly(hydro-éthers) de mono- et oligo- saccharides	Carbonates de dialkyle	Bases : hydroxydes, carbonates, alkoxydes, ... de métaux alcalins	50 < t° < 300 °C Distillation et lavages	Composés polycarbonatés (chaînes linéaires)	[18]
Diols aliphatiques	CO et O ₂	Complexes de Co	25 < t° < 200 °C Distillation	Carbonates cycliques	[19]
Diols vicinaux	Urée	Oxydes, hydroxydes, carbonates, ... de Zn ou Mg	120 < t° < 200 °C Distillation	Carbonates cycliques	[20]
Diols vicinaux	Urée	Composés à base d'étain	100 < t° < 200 °C	Carbonates cycliques	[21]
Oligosaccharides substitués	Carbonates de dialkyle	Bases : NaOH, KOH, Na ₂ CO ₃ , etc.	t° ~ 110-120 °C Lavages et distillation	Dérivés carbonatés	[22]
Diols : EG, PG, butanediols, etc.	Carbonate d'alkylène	Acides (HF, HCl, ...) et sels d'oniums	t° < 150 °C Distillation, filtration	Carbonate linéaire avec un hydroxyle terminal	[23]
Diols aliphatiques	Carbonate de diméthyle	Hydroxydes et alkoxydes métalliques	100 < t° < 250 °C	Oligocarbona- tes	[24]

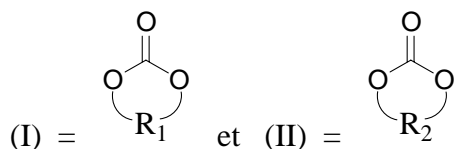
Une des originalités de ce procédé réside dans l'utilisation de catalyseurs avantageux, en l'occurrence des catalyseurs solides comportant des sites basiques. Il s'agit en particulier de

résines macroporeuses anioniques bicarbonatées ou hydroxylées. La réaction a lieu entre 50 et 110 °C. Les co-produits sont alors les alcools issus des carbonates utilisés comme réactifs donneurs de carbonates.

C'est à partir de ce dernier système réactionnel que nous allons étudier les réactions d'échanges de carbonates entre carbonates d'alkylène et composés polyhydroxylés.

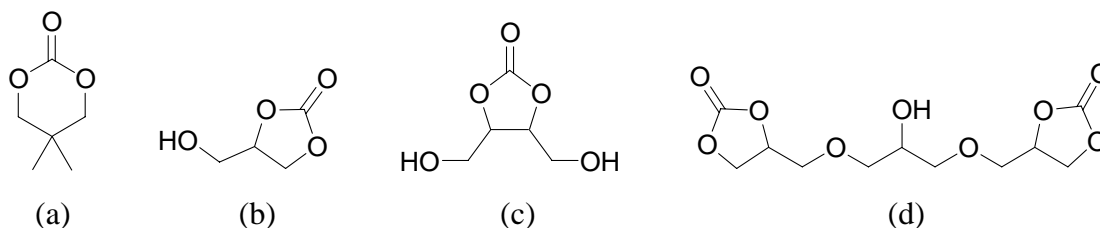
Outre les réactions en milieux conventionnels présentées ci-dessus, la carbonatation du glycérol a également été développée en milieu CO₂ supercritique, en présence de carbonate d'éthylène et de catalyseurs solides [25].

Récemment, un brevet intéressant a paru concernant la fonctionnalisation de polyol en carbonates [26]. Il décrit un procédé de synthèse de composés présentant notamment des groupements carbonates cycliques et linéaires, en particulier au moins un groupement carbonate cyclique à cinq chaînons et au moins un groupement carbonate linéaire. La réaction a lieu entre un carbonate cyclique à six chaînons ou plus (I) et un carbonate cyclique à cinq chaînons (II), de formules générales :

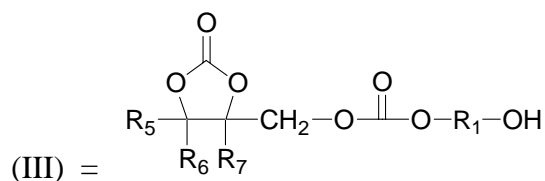


avec R₁ : radical alkylène bivalent -(CR₃R₄)_p- avec p ≥ 3, et R₂ : radical -(CR₅R₆-CR₇R₈)-. R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, et R₈ sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, les radicaux cycloaliphatiques, aromatiques, et les chaînes alkyles, alkylènes et alkenylènes de 1 à 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiées, avec de 0 à 8 ponts éthers. R₃ et R₄ peuvent être substitués par des groupements alkyles ou alkényles, pourvu que R₃ et R₄ ne possèdent aucune fonction hydroxyle ; en revanche, R₅, R₆, R₇, et R₈ peuvent être substitués par des groupements alkyles ou alkényles, hydroxyles, ou un autre carbonate de type (II), pourvu que l'un des radicaux R₅, R₆, R₇, ou R₈ possède une fonction hydroxyle.

Les réactifs utilisés préférentiellement sont le carbonate de néopentylglycol (a) pour (I), et le carbonate de glycérol (b), le carbonate de méso-érythritol (c) ou le biscarbonate de diglycidyl éther de glycérol (d) pour (II).



Avec, par exemple, $R_8 = -CH_2OH$, le produit obtenu a pour formule (III) :



Les catalyseurs mentionnés pour cette réaction sont nombreux : acides de Brönstedt, résines échangeuses de cations acides, bases de Brönstedt, acides de Lewis, etc. Le brevet décrit ensuite l'acrylation des produits ; les composés ainsi obtenus peuvent être utilisés dans des compositions soumises à une photopolymérisation, telles que certaines encres notamment.

Néanmoins, ce procédé ne permet pas l'obtention de carbonates mixtes directement à partir de polyols ; pour la synthèse du carbonate de glycérol et du carbonate d'érythritol, il est fait référence pour le premier à nos travaux [5] et pour le second à la réaction entre le dioxyde de carbone et l'oxirane [27], lui-même issu de l'époxydation du but-2-ène-1,4-diol [28]. De plus, le carbonate de glycérol n'est pas utilisé comme donneur de carbonate puisque le motif cyclocarbonate des réactifs de type (II) est conservé.

2. Propriétés des carbonates d'alkylène

Les réactions que nous allons étudier impliquent des polyols, et plus précisément des alcools de sucres et des mono- et disaccharides. Il s'agit donc de composés hydrophiles.

Considérons les propriétés physico-chimiques des carbonates d'alkylène.

2.1. Lipophilie versus hydrophilie

Le coefficient de partage P_{oe} est un paramètre classiquement utilisé pour déterminer le caractère lipophile d'un composé (et par déduction son caractère hydrophile). Il mesure la distribution d'une substance entre deux phases non miscibles : l'octanol et l'eau. La valeur du coefficient de partage, exprimée par $\log P_{oe}$, est d'autant plus élevée que le composé étudié est lipophile.

Tableau II-2 : Coefficient de partage n-octanol/eau $\log P_{oe}$ de carbonates organiques

Composé	$\log P_{oe}$
Carbonate d'éthylène	- 0,89 ^{a)}
Carbonate de propylène	- 0,50 ^{a)}
Carbonate de glycérol	- 1,55 ^{a)}
Carbonate de diéthyle	1,21 ^{b)}
Carbonate d'éthyle phényle	2,02 ^{c)}
Carbonate de diphényle	3,28 ^{d)}

a) d'après Matéo [29]

b) d'après Sangster [30]

c) d'après Ostergaard et coll. [31]

d) d'après Hansch, Leo et Hoekman [32]

Le tableau II-2 témoigne du caractère hydrophile plus prononcé pour les carbonates d'alkylène.

2.2. Constante diélectrique

Comme nous l'avons vu dans la première partie, les carbonates cycliques sont utilisés comme solvant pour leur caractère polaire. Les constantes diélectriques (ou permittivités relatives) de carbonates d'alkylène sont, notamment [29, 33] :

- $\epsilon = 90,8$ pour le carbonate d'éthylène à 30 °C
- $\epsilon = 69,0$ pour le carbonate de propylène à 23 °C
- $\epsilon = 121,8$ pour le carbonate de propylène à 25 °C

La polarité de ces carbonates en fait donc des solvants - réactifs propices à la réaction avec des composés polyhydroxylés hydrophiles.

2.3. Paramètres de solubilité de Hansen

Afin d'évaluer les affinités entre les réactifs, carbonates d'alkylène et polyols, on utilise les paramètres de solubilité de Hansen. Il s'agit d'une extension des paramètres de Hildebrand, dans le cas des systèmes impliquant des liaisons hydrogènes. Le modèle élaboré par Hansen consiste à déterminer un « rayon de solubilité » définissant une sphère pour chaque substance. Si le centre de la sphère d'un composé *i* se trouve à l'intérieur du volume sphérique de *j*, alors *i* est un solvant de *j*. L'équation de Hansen permet de calculer la distance entre les centres de chacune des deux sphères.

$${}^i j R = [4 ({}^i \delta_d - {}^j \delta_d)^2 + ({}^i \delta_p - {}^j \delta_p)^2 + ({}^i \delta_h - {}^j \delta_h)^2]^{1/2}$$

avec ${}^i j R$: rayon, ou affinité entre *i* et *j*

δ_d : composante de la force de dispersion des molécules (forces de London)

δ_p : composante de la force polaire (forces de Keesom)

δ_h : composante de la force des liaisons hydrogènes.

Les valeurs de ces paramètres sont répertoriées dans le tableau II-3.

**Tableau II-3 : Valeurs des paramètres de solubilité de Hansen
(MPa^{1/2}) à 25 °C [29, 34]**

	δ_a	δ_p	δ_h
Carbonate de propylène	20,0	18,0	4,1
Carbonate d'éthylène	19,4	21,7	5,1
Carbonate de glycérol	19,5	26,0	12,5
Ethylène glycol (C2)	17,0	11,0	26,0
Glycérol (C3)	17,4	12,1	29,3
Saccharose (C12)	21,7	26,3	29,6

Tableau II-4 : Valeurs des $\overset{i}{j}R$ en MPa^{1/2} (à 25 °C)

$\overset{i}{j}R$	CE	CG	CP
Ethylène glycol (C2)	24,0	20,8	23,8
Glycérol (C3)	26,3	22,2	26,3
Saccharose (C12)	25,3	17,7	27,0

Le rayon de la sphère de solubilité du carbonate de glycérol est de 23,1 MPa^{1/2}. Tous les $\overset{i}{j}R$ calculés pour les polyols (tableau II-4) sont inférieurs à cette valeur ; par conséquent ils sont tous miscibles avec le carbonate de glycérol.

3. Oléochimie et valorisation du glycérol

Les travaux accomplis à partir du glycérol [1-5, 35] concernent la filière glycéline des oléoprotéagineux. En effet, le glycérol est un co-produit majeur de l'industrie oléochimique via les activités de transformations des huiles végétales.

L'hétérocyclisation en carbonate de glycérol fait partie d'une stratégie de valorisation du glycérol, via le développement d'applications nouvelles. De plus, les études menées ensuite sur la fonctionnalisation du carbonate de glycérol ont notamment permis l'obtention de molécules de deuxième génération :

- synthèse du glycidol à partir du carbonate de glycérol [35, 36]
- synthèse d'esters de carbonate de glycérol, notamment par transestérification avec l'ester méthylique de tournesol oléique [37, 38].

Le carbonate de glycérol est ainsi devenu un agro-synthon, à l'origine de produits de plus fortes valeurs ajoutées, contribuant par incidence à la valorisation du glycérol.

De tels développements permettent l'accès à un panel de molécules nouvelles et/ou issues de procédés innovants et prometteurs, basés sur la valorisation de ressources renouvelables. L'objectif est donc désormais d'appliquer de telles stratégies de valorisation, en particulier à d'autres polyols issus de la matière végétale.

4. Sucrochimie et valorisation des composés polyhydroxylés

Après les travaux effectués sur la carbonatation du glycérol, il est finalement logique d'envisager la transposition des systèmes et des conditions opératoires développés, et de poursuivre ainsi ces recherches en étudiant la carbonatation de polyols « supérieurs », en l'occurrence les polyols en C4, C5 et C6. Cette étude concerne donc désormais la filière des alcools de sucre, en particulier issus des plantes saccharifères. La carbonatation des mono- et disaccharides sera également étudiée afin d'explorer davantage les réactions d'échanges de carbonates en sucrochimie.

En outre, poursuivre l'étude de la carbonatation en la généralisant à d'autres composés polyhydroxylés a pour objectif d'acquérir davantage de connaissances quant à la synthèse de carbonates de polyols, en matière de :

- réactivité des sources de carbonates
- fonctionnalisation des polyols
- détermination structurale et de la composition des carbonates de polyols les contenant.

Analyse et caractérisation des carbonates de polyols

5. Description des milieux réactionnels

Nous avons choisi d'étudier les réactions de transestérification entre les carbonates d'alkylène et les polyols. Les co-produits de ce type de réaction sont les carbonates organiques et les alcools. Nous avons donc été confrontés à l'analyse de milieux complexes, comprenant en particulier plusieurs composés de mêmes familles, en l'occurrence les polyols (réactif et co-produit) et les carbonates (réactif et dérivés carbonatés formés).

La résolution d'un tel mélange a déjà été effectuée lors de la synthèse du carbonate de glycérol. Il s'agissait alors de séparer deux polyols : l'éthylène glycol et le glycérol, ainsi que deux carbonates organiques : le carbonate d'éthylène et le carbonate de glycérol [39]. Le milieu réactionnel peut être défini de façon schématique, comme l'illustre le tableau II-2 dans le cas de la carbonatation du glycérol par le carbonate d'éthylène [5].

Tableau II-5 : Description schématique du système réactionnel dans le cas de la synthèse du carbonate de glycérol

Constituants	Famille	Composé
Réactif	Polyol	Glycérol
Co-réactif donneur de carbonate	Carbonate cyclique	Carbonate d'éthylène
Produit	Dérivé(s) carbonaté(s)	Carbonate de glycérol
Co-produit	Polyol	Ethylène glycol

Les systèmes réactionnels étudiés peuvent être envisagés de façon analogue. Néanmoins, la résolution analytique des milieux obtenus s'avère beaucoup plus complexe. En effet, d'une

part, s'agissant de polyols possédant de quatre à six groupes hydroxyles, de nombreux dérivés carbonatés différents peuvent se former, d'autre part le co-produit polyhydroxylé apparaît comme un nouveau substrat (ce qui n'avait pas été observé pour l'éthylène glycol lors de la synthèse du carbonate de glycérol). Il s'agit donc désormais de séparer les constituants d'un milieu réactionnel analogue à celui décrit précédemment mais de complexité bien supérieure.

Les systèmes, ou milieux réactionnels, seront désignés par la combinaison des réactifs qui les ont engendrés : réactif/source de carbonate. Par exemple, le système décrit dans le tableau II-2 sera appelé : milieu réactionnel glycérol/carbonate d'éthylène.

6. Stratégie analytique

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est la technique séparative utilisée. Elle sera tout d'abord mise en œuvre avec un détecteur à indice de réfraction afin d'étudier la composition des mélanges réactionnels.

Ensuite, afin de procéder à l'identification des composés nouveaux, il faut coupler la séparation par HPLC à un outil analytique capable de fournir des informations sur la structure des molécules. Le couplage chromatographie liquide haute performance - spectrométrie de masse va nous permettre d'accéder à des informations structurales significatives. De plus, la spectrométrie de masse tandem ou MS-MS (spectromètres en série) sera sollicitée afin de compléter la caractérisation des structures des édifices moléculaires synthétisés.

L'un des principaux avantages de la spectrométrie de masse est d'apporter des informations à partir d'une quantité minime d'échantillon. Aussi cette technique sera-t-elle également utilisée pour observer la composition des bruts réactionnels, sans séparation chromatographique préalable.

6.1. Séparation par chromatographie en phase liquide

6.1.1. Essais préliminaires

Il nous faut déterminer les conditions analytiques qui permettent de séparer le plus grand nombre de constituants. Ne connaissant pas de façon exhaustive la composition finale des milieux réactionnels étudiés, nous nous baserons sur le nombre de pics chromatographiques obtenus pour définir les conditions analytiques les plus favorables.

Dans un premier temps, on teste les conditions analytiques utilisées au sein du laboratoire pour l'analyse par chromatographie liquide haute performance de milieux glycérol/carbonate d'éthylène, soit :

- colonne : Car-H
- éluant : H_2SO_4 $4 \cdot 10^{-3}$ N
- débit : 0,8 mL/min
- température : ambiante

avec un détecteur à indice de réfraction (fonctionnant à 35 °C). Le réfractomètre différentiel mesure en continu la différence d'indice de réfraction entre la phase mobile et l'effluent de la colonne chromatographique.

Intéressons-nous tout d'abord aux résultats obtenus pour les deux familles de composés étudiées : les polyols et les carbonates organiques. Ils sont recensés dans le tableau II-6.

Tableau II-6 : Description schématique des systèmes réactionnels étudiés

	A partir du CE	A partir du CG
Substrat	Erythritol / xylitol / sorbitol	
Source de carbonate	Carbonate d'éthylène	Carbonate de glycérol
Produit	Carbonates d'érythritol / de xylitol / de sorbitol	
Co-produit	Ethylène glycol	Glycérol

Le chromatogramme suivant rassemble les composés-témoins disponibles, figure II-1.

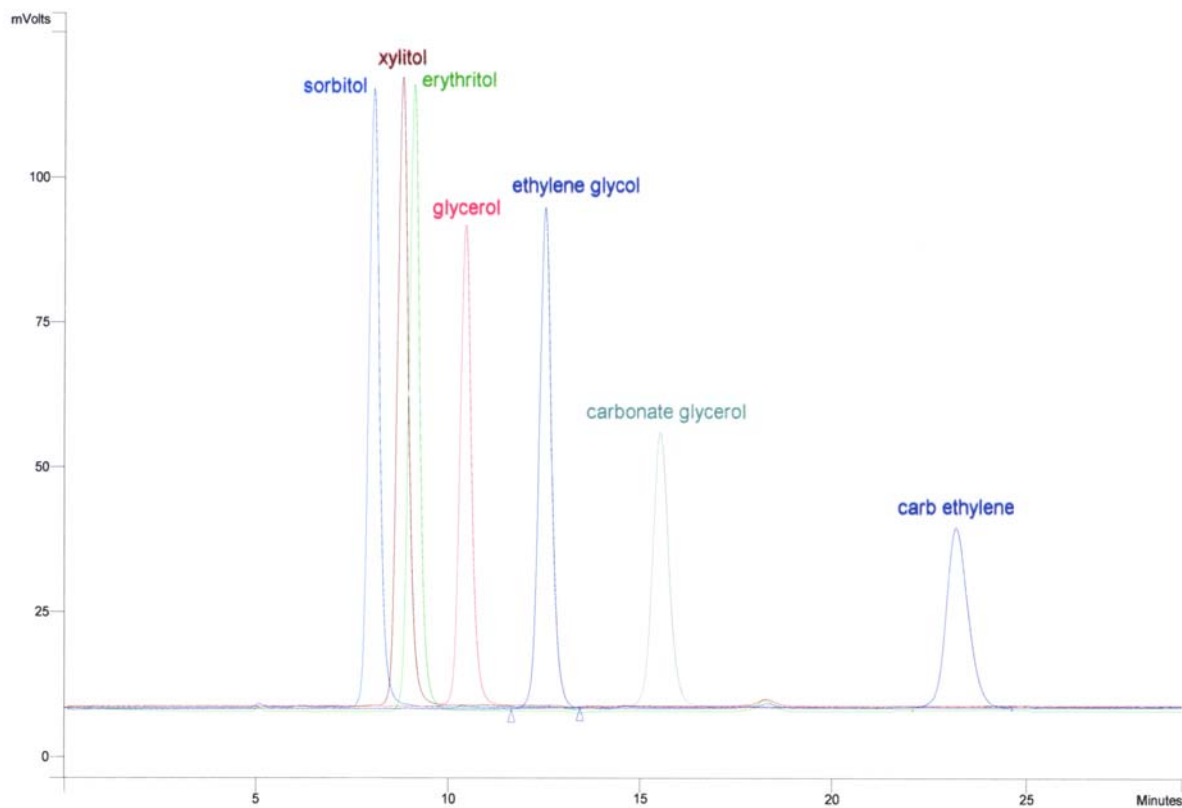


Figure II-1 : Superposition des chromatogrammes obtenus pour chaque composé témoin (colonne Car-H, éluant H_2SO_4 4.10^{-3} N à 0,8 mL/min)

Composé	Sorbitol	Xylitol	Erythritol	Glycérol	Ethylène glycol
t_R (min)	8,04	8,79	9,09	10,43	12,52

La séparation est satisfaisante dans la mesure où seuls les pics des substrats se chevauchent ; or ils ne se trouveront pas simultanément dans un même milieu réactionnel. Le sorbitol a le temps de rétention le plus court et l'éthylène glycol est le dernier élué, avec $t_R \text{ C6} < t_R \text{ C5} < t_R \text{ C4} < t_R \text{ C3} < t_R \text{ C2}$.

La colonne Car-H est une colonne fonctionnant sur le principe de l'exclusion ionique. Elle est composée d'un échangeur de cations H^+ couplés à une matrice polymérique. Deux paramètres sont donc à prendre en compte. Le phénomène d'exclusion intervient de façon (plus ou moins) discriminante sur l'élution : les composés les plus lourds, ou les plus volumineux, traversent la colonne rapidement entraînés par l'éluant, alors que les composés de volumes réduits sont davantage retenus, diffusant et circulant à l'intérieur des réticulations de la phase stationnaire. Dans le cas présent, l'ordre d'élution des polyols est conforme aux considérations stériques.

En outre, la phase stationnaire est une résine synthétique greffée d'ions H^+ , elle influence donc la séparation en fonction de l'affinité des solutés pour les charges positives. Li et coll. ont montré que le temps de rétention de dérivés de mannose diminue avec le nombre de groupes hydroxyles [40]. Ces résultats sont issus d'analyses par chromatographie haute performance à échange d'anions, ce qui corrobore l'ordre d'élution obtenu avec la colonne Car-H, inversé par rapport au nombre d'hydroxyles.

De même la séparation chromatographique des carbonates organiques utilisés comme réactifs se fait selon leur taille. En effet, le carbonate de glycérol a un temps de rétention plus court que le carbonate d'éthylène, justifié par sa masse molaire supérieure.

<i>Composé</i>	Carbonate de glycérol	Carbonate d'éthylène
<i>t_R (min)</i>	15,53	23,25

La séparation obtenue pour les bruts réactionnels semble acceptable. Néanmoins, rien ne permet d'affirmer que tous les composés soient séparés. Les figures II-2 et II-3 illustrent les profils chromatographiques obtenus pour les milieux réactionnels sorbitol/CG et érythritol/CG.

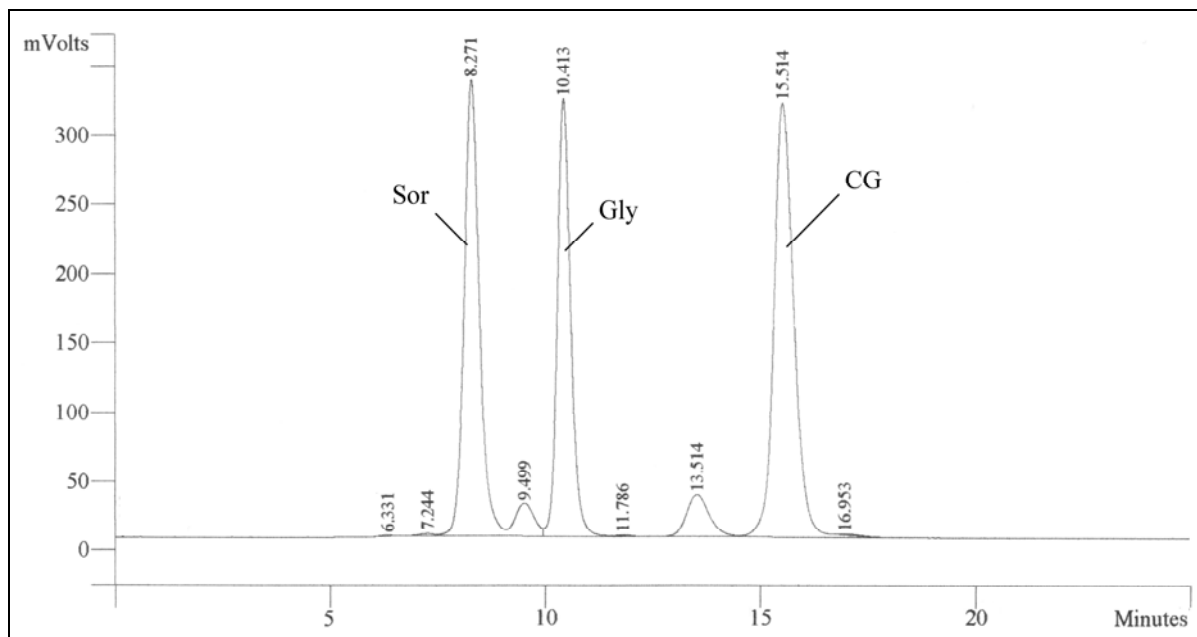


Figure II-2 : Profil chromatographique du brut sorbitol/CG
(colonne Car-H, éluant H_2SO_4 4.10^{-3} N à 0,8 mL/min)

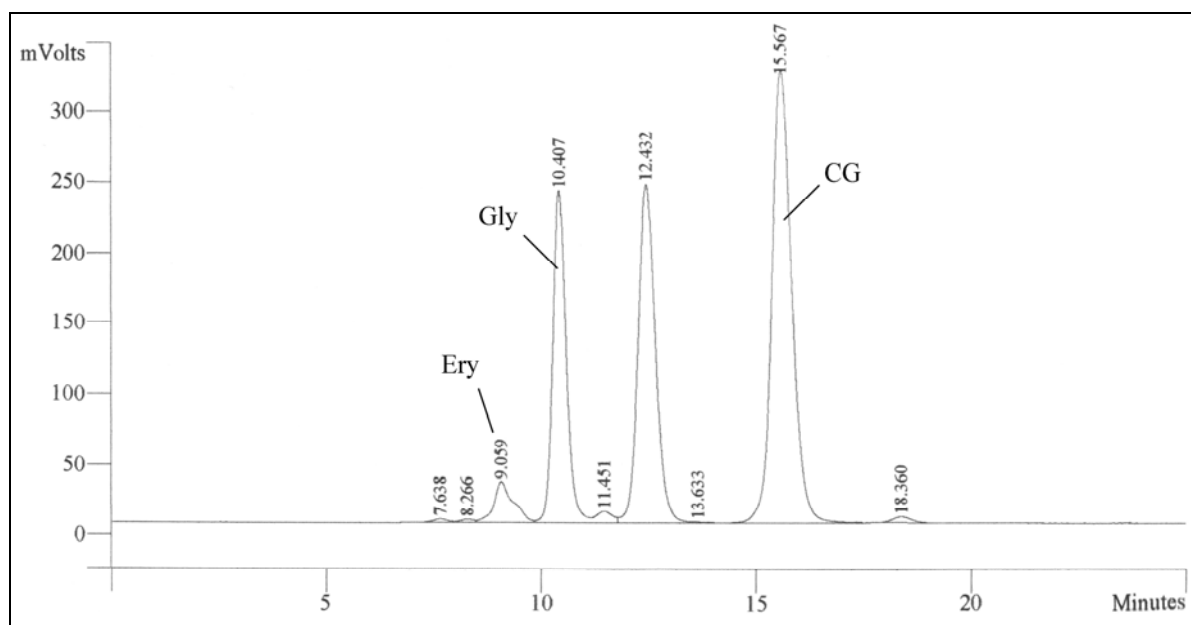


Figure II-3 : Profil chromatographique du brut érythritol/CG
(colonne Car-H, éluant H_2SO_4 $4 \cdot 10^{-3}$ N à 0,8 mL/min)

Afin d'améliorer la résolution de certains bruts réactionnels, on effectue des essais à un débit d'éluant inférieur : soit 0,5 mL/min au lieu de 0,8 mL/min. Le temps d'analyse augmente logiquement, mais aucune amélioration significative n'apparaît. On conserve donc la valeur de 0,8 mL/min pour le débit qui, par ailleurs, ne peut être augmenté car limité par la pression imposée à l'intérieur de la colonne.

6.1.2. Mise au point analytique de conditions compatibles avec le couplage HPLC-MS

Afin de pouvoir envisager un couplage HPLC-MS, les solvants nécessaires à l'élution des analytes doivent non seulement satisfaire aux conditions chromatographiques (notamment la parfaite solubilisation des échantillons) mais aussi aux conditions imposées par la spectrométrie [41]. L'éluant employé jusqu'à présent ne peut pas être utilisé dans le cas d'un couplage avec un spectromètre de masse. En effet, tout usage d'acide inorganique, traditionnellement utilisé pour conserver un pH acide dans la colonne, est à proscrire. Ces contraintes nous amènent à envisager l'analyse par HPLC dans d'autres conditions, en particulier avec des solvants organiques.

Les produits attendus à l'issue des réactions de transcarbonatation étudiées sont des dérivés carbonatés, avec des groupements *O*-alkoxycarbonyles et des carbonates cycliques. Nous avons constaté que la majorité des dérivés présentent des groupements cyclocarbonates. Or les carbonates cycliques sont des composés polaires, ce qui exclut par conséquent l'utilisation de phases mobiles apolaires, qui seraient peu appropriées. Quant à l'éluant, il ne doit pas être trop polaire sans quoi les solutés resteront dans la phase mobile sans développer d'interaction avec la phase stationnaire.

Très peu de publications décrivent l'analyse de carbonates de polyols. Lors de la synthèse d'esters et de carbonates de saccharose, Thévenet et coll. utilisent l'HPLC dans les conditions suivantes :

- colonne Nucleosil NH₂
- éluant MeCN/eau en proportions 9/1
- débit : 0,8 mL/min

avec un détecteur à indice de réfraction [42].

Les conditions analytiques appliquées aux esters de polyols peuvent également fournir des renseignements intéressants, dans la mesure où leurs structures sont proches de celles des carbonates de polyols étudiés. Au laboratoire, l'analyse des milieux réactionnels issus de la transestérification entre l'ester méthylique oléique et le carbonate de glycérol est réalisée par HPLC en travaillant également en phase normale avec :

- une colonne Sphérisorb Si 60
- un éluant constitué par un mélange d'hexane, de chloroforme et d'acétone (gradient ternaire)
- un débit de 1,5 mL/min

avec un détecteur à diffusion de lumière (ou DDL) [37]. Ces conditions permettent également de séparer des esters de glycérol : les mono-, di- et trioctanoate de glycérol. Des conditions semblables ont aussi été utilisées pour séparer différents esters de saccharose [43]. Par ailleurs, pour l'analyse de diester de sorbitol, Arcos, Bernabé et Otero emploient [44] :

- une colonne Lichrospher 100 RP-18
- un mélange d'acétonitrile, de méthanol, d'eau (gradient ternaire) et de 0,1 % d'acide acétique
- à un débit de 1 ou 2 mL/min

avec un détecteur à indice de réfraction. Néanmoins, il s'agit dans tous ces cas d'analyser des dérivés à chaînes grasses.

Divers essais ont été effectués afin de tester les performances de différents systèmes analytiques. Les principales combinaisons colonne/éluant évaluées sont indiquées dans le tableau II-7. Différentes compositions ont été testées pour les éluants binaires, mais aucun de ces systèmes n'a donné de résultats intéressants avec les milieux réactionnels étudiés.

Tableau II-7 : Systèmes colonne/éluant testés pour l'analyse par HPLC

Colonne	Éluant	Débit (mL/min)
Spherisorb ODS2	MeOH/H ₂ O	0,6
Spherisorb Silice	CH ₃ CN	1,5
Spherisorb Silice	MeOH/CHCl ₃	1,5
Spherisorb Silice	MeOH/H ₂ O	1,5

Nous avons également testé les conditions analytiques définies par Pelet, Yoo et Mouloungui pour l'analyse de carbonates cycliques [39] :

- colonne : Car-H
- éluant : eau/acétonitrile 60/40 (v/v) acidifié avec de l'acide sulfurique (0,001 N)
- débit : 0,6 mL/min

avec un détecteur à indice de réfraction.

La solubilité de l'érythritol dans l'acétonitrile n'est pas suffisante pour que l'on puisse l'utiliser comme éluant. Parce que l'utilisation d'un alcool devrait permettre de résoudre ces difficultés de solubilisation, on remplace l'acétonitrile par le méthanol dont la polarité est proche. Ces conditions donnent des résultats satisfaisants et surtout davantage de pics apparaissent, ce qui témoigne d'une meilleure séparation. On teste donc différents paramètres afin d'optimiser la séparation, la composition de l'éluant tout d'abord. On expérimente les rapports méthanol/eau suivants : 70/30, 50/50 et 30/70. C'est la composition MeOH/H₂O : 70/30 qui donne la meilleure séparation pour les bruts réactionnels. En outre, afin de maintenir un pH compatible avec la phase stationnaire (pH = 2 ~ 3), on ajoute de l'acide acétique. L'influence de la quantité d'acide ajoutée, dans les limites définies, est également évaluée. De plus, on diminue le débit à 0,5 mL/min afin d'améliorer la séparation, tout en conservant un temps d'analyse convenable.

Finalement, les conditions analytiques utilisées pour l'analyse des bruts réactionnels étudiés sont les suivantes :

- colonne Car-H
- éluant MeOH/H₂O : 70/30 acidifié avec 2 % d'acide acétique
- débit : 0,5 mL/min

avec un réfractomètre thermostaté à 35 °C.

Dans ces conditions, les temps de rétention des polyols et des sources de carbonates sont répertoriés dans les tableaux suivants.

Pour les polyols :

<i>Composé</i>	Sorbitol	Xylitol	Erythritol	Glycérol	Ethylène glycol
<i>t_R (min)</i>	18,30	16,46	17,71	18,59	20,44

Pour les carbonates :

<i>Composé</i>	Carbonate de glycérol	Carbonate d'éthylène
<i>t_R (min)</i>	17,48	23,16

Ces nouvelles conditions d'analyse permettent de séparer davantage de composés pour chaque milieu réactionnel, en particulier des molécules inconnues à ce stade de l'étude. L'enjeu étant de caractériser les structures issues de la transcarbonatation, ce sont ces dernières conditions que nous utiliserons pour le couplage HPLC-MS.

6.2. Caractérisation par spectrométrie de masse

Les spectromètres de masse ont tous en commun un principe de fonctionnement en trois étapes : production, séparation, et détection des ions. La production des ions est réalisée dans la source du spectromètre de masse. La spectrométrie de masse permet de mesurer la masse d'un ion, caractérisé par son rapport masse/charge (m/z), et de déterminer son abondance. On

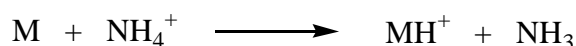
peut ainsi accéder à la masse moléculaire d'une substance et obtenir des données structurales par l'analyse des ions issus de sa fragmentation.

Deux types de sources d'ions seront utilisés lors de cette étude. D'une part une source « classique », l'ionisation chimique, sera mise en œuvre avec introduction directe du mélange à analyser. Elle permettra d'accéder à la mesure des masses molaires des constituants des milieux réactionnels étudiés. D'autre part, on fera appel à la spectrométrie de masse tandem (avec électrospray), qui consiste en une association en série de spectromètres de masse, et qui sera couplée à la chromatographie en phase liquide. On pourra ainsi analyser les structures séparément.

6.2.1. Spectrométrie de masse par ionisation chimique

L'ionisation chimique (ou CI pour « chemical ionization ») est une méthode d'ionisation douce, qui communique peu d'énergie aux ions formés, ce qui limite ainsi leurs fragmentations ; en résulte généralement la formation d'ions pseudo-moléculaires, issus de l'échange d'un proton. L'ammoniac est utilisé comme gaz précurseur ; l'ion réactif est alors NH_4^+ (espèce protonante). Les principales réactions pouvant être observées entre NH_4^+ et les composés M analysés sont les suivantes [45] :

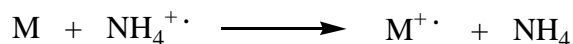
➤ un transfert de proton :



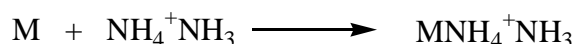
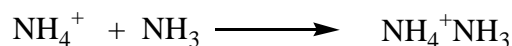
➤ une condensation :



➤ un transfert de charge :

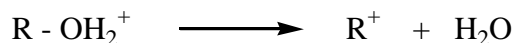


Deux autres réactions dites « d'association » sont observées [46] :



L'ion NH_4^+NH_3 est aussi désigné par N_2H_7^+ .

Les réactions de transfert de protons sont les plus fréquentes, néanmoins certains composés ont tendance à se fragmenter. Ainsi la forme protonée d'un alcool expulse spontanément une molécule d'eau.



H₂O, fragment neutre éliminé lors de la fragmentation des ions moléculaires, est caractéristique de la fonction alcool [45].

L'ionisation chimique et le bombardement électronique sont les deux seules techniques déjà utilisées pour l'analyse par spectrométrie de masse des carbonates organiques [47, 48].

6.2.2. Spectrométrie de masse tandem (MS-MS)

Des difficultés d'identification et de caractérisation des produits issus de milieux de polycondensation sont généralement rencontrées. C'est le cas avec les dérivés d'alkylpolyglucosides (APG). En effet, lors de la fonctionnalisation des APG, le nombre important de groupes hydroxyles libres entraîne la formation de mélanges complexes. Le couplage CPG-MS est alors la méthode d'analyse privilégiée [49].

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 superpositions
- caractériser les pics non identifiés par détermination des structures moléculaires correspondantes.

Le couplage entre la chromatographie en phase liquide et la spectrométrie de masse LC-MS n'a été étudié qu'à partir de 1974 en raison de difficultés techniques élevées. Elles furent surmontées en 1986 [50] par la mise au point d'une interface permettant d'ajouter une deuxième dimension analytique à l'HPLC.

La spectrométrie de masse tandem consiste à sélectionner un ion à l'aide d'un premier spectromètre de masse, puis à analyser les ions fragments avec un second spectromètre. Les

informations structurales sur un ion de m/z déterminé se fait ainsi indépendamment des autres ions produits. L'ion peut donner lieu à des fragmentations compétitives ou successives. L'appareillage est principalement constitué d'une source électrospray (électronébulisation) utilisée en mode positif, et d'un analyseur à trappe d'ions qui permet de confiner les ions induits afin qu'ils soient progressivement éjectés vers le détecteur en fonction de leur rapport m/z .

On obtient 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-MS. De manière générale, on obtient par HPLC-MS des profils chromatographiques analogues à ceux obtenus par HPLC-RI, mais les intensités des pics sont modifiées du fait des sensibilités différentes des détecteurs.

Les réactions d'échange de carbonates entre les carbonates d'alkylène et les polyols

L'étude de la carbonatation des polyols s'est focalisée sur trois substrats polyhydroxylés : l'érythritol (C4), le xylitol (C5) et le sorbitol (C6). Bien que l'érythritol ne soit synthétisé et employé à l'échelle industrielle que depuis quelques années, il avait déjà été cité (avec le sorbitol) comme alternative au glycérol entre les années 1910 et 1939, face à la forte demande en glycérine en ces temps de guerre [51]. C'est un polyol encore très peu exploité.

Le nombre de groupements hydroxyles augmentant, la polyhétérocyclisation du substrat doit être envisagée. C'est pourquoi nous avons étendu l'étude de la carbonatation à des substrats polyhydroxylés de structures proches de celles du glycérol et de l'érythritol, possédant cinq et six atomes de carbone : le xylitol et le sorbitol. Nous pourrions ainsi observer l'influence du nombre de groupes hydroxyles sur le degré de substitution des polyols. Parmi les polyols en C5 et C6, le xylitol et le sorbitol ont été choisis pour leurs analogies avec l'érythritol. En effet, comme nous le verrons, tous trois présentent des propriétés physico-chimiques similaires, et partagent donc logiquement de nombreux domaines d'application.

En outre, la disponibilité des polyols étudiés est évidemment un paramètre fondamental pour envisager un éventuel développement industriel ultérieur. Nous examinerons donc pour chacun d'eux, les voies d'obtention actuellement utilisées et en cours de développement, l'existence de productions basées sur la biomasse étant un atout déterminant.

7. Les polyols : données générales et présentation des trois polyols choisis comme réactifs

7.1. Présentation générale des polyols

Le terme « polyol » provient de la contraction de polyalcool, c'est-à-dire un corps possédant plusieurs fonctions alcools : l'adjectif correspondant est polyhydrique. En anglais, on recense plusieurs qualificatifs : « polyol », « sugar alcohol », et « polyhydric alcohol ».

Les polyols sont issus des glucides (ou hydrates de carbone), c'est pourquoi on les appelle encore parfois sucres-alcools. Les glucides désignent l'ensemble des oses (monosaccharides, ou sucres réducteurs non hydrolysables) et des osides qui, par hydrolyse, donnent un ou plusieurs oses ; ils ont pour formule $C_x(H_2O)_y$ et portent au moins une fonction réductrice carbonylée (aldéhyde ou cétone) et deux fonctions alcools, dont l'une au moins est une fonction alcool primaire. L'ose le plus simple est le glycéraldéhyde (1,2-dihydroxypropanal) à trois atomes de carbone.

Présents dans tous les organismes vivants, animaux et végétaux (70 à 75 % de l'extrait sec des plantes), les glucides sont utilisés aussi bien comme source d'énergie que comme substances de réserve (amidon) ou de soutien (cellulose). Ils sont synthétisés en majorité par les plantes grâce à la photosynthèse (glucose, fructose, saccharose, amidon, maltose, cellulose, ...) tandis que les animaux ne sont capables d'en synthétiser que deux : le lactose (du lait) et le glycogène (du foie).

Les oses sont susceptibles de subir une réduction catalytique sur leur groupement carbonyle, par voie chimique ou par voie enzymatique, donnant les polyols.

7.2. Intérêt économique des polyols

La production et la commercialisation de polyols débutèrent dans les années 1920 pour fournir une alternative alimentaire aux personnes devant limiter leur consommation de sucre, en particulier les diabétiques. En effet, les polyols sont métabolisés par l'homme mais n'entraînent pas d'augmentation significative de la glycémie ou de la sécrétion d'insuline [52]. De plus, les polyols présentent d'autres nombreux avantages : ils ont une valeur énergétique inférieure à celle du sucre [53, 54], sont non-cariogènes et biologiquement et chimiquement plus stables, par rapport à la réaction de Maillard notamment, du fait de l'absence de groupement carbonyle. C'est grâce à ces atouts que les polyols sont devenus bien plus que des additifs, de véritables ingrédients particulièrement avantageux, en particulier pour l'industrie alimentaire.

Pour répondre à l'envie grandissante d'aliments plus sains, de plus en plus de produits mis sur le marché revendiquent un effet bénéfique sur la santé. Au cours de cette évolution, le marché des édulcorants est celui qui a bénéficié du développement le plus important [55].

Depuis 1972, la consommation de sucre de canne et de betterave diminue au profit des édulcorants issus du maïs et d'édulcorants non caloriques ; parmi eux, les polyols tels que le sorbitol, le maltitol, le xylitol et l'érythritol [56].

Néanmoins, bien que motivée par un souci de bien-être et de santé, la consommation de produits plus sains est pérenne à condition que les améliorations nutritionnelles apportées ne le soient pas au détriment du goût. C'est le cas en particulier de la saveur sucrée qui peut difficilement être sacrifiée, d'où l'importance, tant sanitaire qu'économique, de trouver des succédanés peu ou pas caloriques.

Leurs qualités fonctionnelles et nutritionnelles font des polyols d'excellents substituts du sucre dans la réalisation de confiseries, ainsi que dans de nombreux autres produits alimentaires faiblement caloriques. Ils trouvent d'autres applications nombreuses en pharmacie, cosmétologie, biochimie, papeterie, industrie, et nutrition animale.

Tableau II-8 : Production et prix de glucides et de polyols [57]

		<i>Production</i> <i>t/a</i>	<i>Prix</i> <i>€/kg</i>
Glucides	Sucrose	130 000 000	0,30
	D-glucose	5 000 000	0,60
	Lactose	295 000	0,60
	D-fructose	60 000	1,00
	Isomaltulose	50 000	2,00
	Maltose	3 000	3,00
	D-xylose	25 000	4,50
	L-sorbose	60 000	7,50
Polyols	D-sorbitol	900 000	1,80
	D-xylitol	30 000	5,00
	D-mannitol	50 000	8,00

Le tableau II-8 indique les prix et les quantités produites pour les principaux glucides et polyols. Le marché mondial des polyols est estimé à 1,3 milliards de dollars, avec un volume de vente de 1 397 000 tonnes en 2000, et progression moyenne attendue de 2,7 % par an, atteignant ainsi 1 597 000 tonnes en cinq ans. Le sorbitol représente plus d'un million de tonnes et les autres polyols, de 20 000 à 200 000 tonnes [58, 59]. Malgré leur grande disponibilité, l'industrie chimique utilise encore peu ces matières premières.

Intéressons nous maintenant plus particulièrement aux polyols choisis pour cette étude : le sorbitol, le xylitol, et l'érythritol.

7.3. Le sorbitol

7.3.1. Abondance et propriétés physico-chimiques

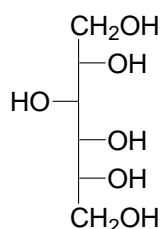


Figure II-40 : D-sorbitol

Le sorbitol (fig. II-4) tient son nom du sorbier *Sorbus aucuparia* car c'est dans ses baies qu'il a été découvert en 1968 [60, 61]. Depuis, on a recensé de nombreux fruits d'autres rosacées, riches en sorbitol : ainsi les prunes, les poires, les pêches, et les pommes, mais aussi les dattes, les groseilles, les raisins, les coings, les abricots, les cerises, et les fruits à noyau en général, le sorbitol pouvant représenter plus de 10 % du poids frais. On trouve également du sorbitol dans les feuilles, à une teneur pouvant alors dépasser 16 % de la masse de feuilles sèches [60, 62-64]. Le sorbitol apparaît en général comme intermédiaire lors des synthèses d'amidon, de cellulose, de sorbose et de vitamine C [60, 63, 65] ; principal produit de la photosynthèse dans de nombreuses espèces de rosacées, il représente 60 à 90 % du carbone transporté des feuilles vers les fruits [62]. On trouve également du sorbitol dans le soja, lors de la germination, et dans le maïs (grains et barbe) [66, 67].

Dans le règne animal, le sorbitol est un intermédiaire formé lors de l'absorption du glucose ou de la synthèse de fructose à partir de glucose [63, 68, 69].

Tableau II-9 : Propriétés physico-chimiques du sorbitol

Masse molaire	182 g/mol
Point de fusion	97 °C
Propriétés organoleptiques	Cristaux blancs, Sucrosité ~ 60 % de celle du saccharose, légère odeur sucrée et goût rafraîchissant
Valeur énergétique	~ 1/3 du saccharose
Stabilité thermique	> 160 °C
Enthalpie de dissolution	- 26 kJ/mol
Hygroscopie	Légère
Solubilité	Soluble dans l'eau (256 g/100 g d'eau à 25 °C), dans l'acide acétique dilué, le méthanol, l'éthanol chaud. Pratiquement insoluble dans les solvants organiques

7.3.2. Applications

D'un point de vue législatif, le sorbitol n'est soumis à aucune restriction d'usage puisque son innocuité a été officiellement reconnue, notamment en Europe où il est considéré comme additif alimentaire (E420) et aux Etats-Unis par la labellisation GRAS (Generally Recognized As Safe) [63].

Le sorbitol est surtout utilisé dans le secteur alimentaire, en cosmétique et en pharmacie pour ses propriétés physico-chimiques, en particulier en tant qu'agent hygroscopique, mais aussi pour ses propriétés organoleptiques, essentiellement comme édulcorant.

En alimentation, le sorbitol est très largement utilisé comme édulcorant acariogène pour les chewing-gums, les dragées et les bonbons. Il est aussi très employé comme humectant (texturant et stabilisant) en diététique, confiserie, pâtisserie, dans les produits carnés et à base de poisson, les sauces et les boissons, et dans les produits dérivés du tabac. Il joue parfois aussi le rôle d'agent cryo-protecteur. Le sorbitol est aussi utilisé comme humidifiant dans un grand nombre de produits cosmétiques à base d'eau tels que les crèmes, les lotions, les gels, et surtout les dentifrices et bains de bouche ; il est alors utilisé sous forme de sirop de sorbitol, et remplace le glycérol [63].

Le sorbitol est utilisé pour ces mêmes propriétés comme excipient dans les préparations pharmaceutiques et pour remplacer le sucre dans les aliments pour diabétiques et

l'alimentation parentérale*. Enfin, le sorbitol possède des propriétés cholérétiques[◇] et laxatives, ces dernières étant d'ailleurs la seule limite à son utilisation [70]. L'ensemble de ces propriétés fait du sorbitol un ingrédient intéressant aussi pour l'alimentation animale.

Par ailleurs, le sorbitol est utilisé pour ses propriétés stabilisantes et adoucissantes en papeterie et dans les adhésifs, pour le conditionnement de textile (permettant aux matières textiles d'atteindre l'équilibre hygroscopique dans une atmosphère ambiante), et pour stabiliser l'humidité de mousses polyuréthanes [63].

Le sorbitol est également un réactif important, en particulier dans la synthèse de la vitamine C, qui consommait en 1992 environ un quart de la production mondiale de sorbitol. Le sorbitol est aussi un intermédiaire nécessaire à l'obtention des dérivés de sorbitan tels que les esters obtenus à partir d'acide gras, utilisés comme émulsifiants en cosmétique et en pharmacie [63].

Précisons enfin que le sorbitol fait partie des « concurrents » du glycérol, qu'il remplace avantageusement dans certains cas, parfois simplement pour des raisons économiques, notamment dans les produits cosmétiques, dans lesquels tous deux sont utilisés comme humectants [51]. Les nombreuses applications des esters de glycérol et de sorbitol sont un argument supplémentaire pour envisager les dérivés carbonatés de polyols en général, et du sorbitol en particulier [71].

7.3.3. Production

La première synthèse du sorbitol fût réalisée en 1980 par Fischer par réduction du glucose et la première hydrogénation catalytique en 1912 par Ipatieff [63, 72, 73]. Désormais, le sorbitol est essentiellement produit à partir du glucose issu de l'amidon (provenant notamment du maïs) et à partir du saccharose.

A titre d'illustration, on peut citer le procédé actuellement utilisé par l'entreprise Archer Daniels Midland, qui augmentait sa production de 60 % fin 2003 pour dépasser 163 000 tonnes par an [74]. Le sorbitol est alors obtenu par transformation de l'amidon de maïs. La

* alimentation par toute voie autre que la voie digestive.

◇ qui facilitent l'évacuation de la bile.

première étape est la liquéfaction de l'amidon, qui est ensuite hydrolysé en dextrose (ou D-glucose) via des enzymes ; s'ensuit l'hydrogénation du dextrose qui produit le sorbitol.

Bien que la synthèse à l'échelle industrielle soit essentiellement basée sur le procédé d'hydrogénation catalytique du glucose, d'autres voies d'obtention font l'objet de recherches, en particulier les méthodes de transformations enzymatiques ; l'une d'elles consiste en la conversion du glucose et du fructose par *Zymomonas mobilis* [63, 75].

En 1992, la production mondiale de sorbitol était estimée à 650 000 tonnes (calculé sur la base de solution à 70 %, à 0,95 – 1,40 \$/kg), soit un marché mondial évalué à plus de 900 millions de dollars en 1993 [63]. Le prix du sorbitol solide est d'environ 1,90 – 2,50 \$/kg et représente 20 % de la production. Actuellement, le marché du sorbitol est estimé à plus d'un million de tonnes de sorbitol vendu aux Etats-Unis, en Europe et en Asie [58].

Le sorbitol est actuellement le polyol le plus utilisé, car le moins cher. Il représentait plus de 54 % de la production totale d'alcools de sucre en 2002 [76]. De plus, bien que le prix du sucre soit inférieur à celui du sorbitol, la demande en sorbitol ne cesse d'augmenter, comme en témoignent les investissements récents de groupes internationaux. Ainsi en février 2004, le préparateur de maïs chinois Global Bio-chem s'est associé au fabricant de produits chimiques japonais Mitsui et annonçait une production de 60 000 tonnes par an afin de fournir en sorbitol le marché chinois en pleine expansion [58]. En 2004, les principaux fournisseurs étaient : Cargill, Archer Daniels Midland, Lonza, Roquette America et SPI Polyols [58, 59].

7.4. Le xylitol

7.4.1. Abondance et propriétés physico-chimiques

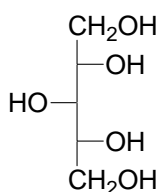


Figure II-5 : D-xylitol

Le xylitol (fig. II-5) est naturellement présent dans les levures, le lichen, les champignons, ainsi que dans divers fruits et légumes. Le corps humain est aussi capable de le synthétiser, puisqu'il apparaît comme intermédiaire dans le métabolisme du glucose [63, 77].

Tableau II-10 : Propriétés physico-chimiques du xylitol

Masse molaire	152 g/mol
Point/intervalle de fusion	92 – 96 °C
Propriétés organoleptiques	Cristaux blancs Sucrosité ~ 60 % de celle du saccharose, légère odeur sucrée et goût rafraîchissant
Valeur énergétique	2,4 kcal/g
Stabilité thermique	Jusqu'à 150 °C
Enthalpie de dissolution	- 36,5 kJ/mol
Hygroscopie	Légère
Solubilité	Soluble dans l'eau (168,8 g/100 g d'eau à 20 °C) et faiblement soluble dans l'éthanol et le méthanol

7.4.2. Applications

Concernant l'innocuité du xylitol, au niveau international, le Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEFCA) a décidé en 1983 d'une non limitation de la consommation journalière : « not-specified ADI (Acceptable Daily Intake) » et en 1984, le « Scientific Committee for Food » de la Commission Européenne indiquait lui aussi l'absence de limite à la consommation du xylitol, en conseillant néanmoins de ne pas dépasser 50 g par jour pour cause d'effets laxatifs [70]. Son utilisation est autorisée pour toute application alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. Au niveau de la Communauté Européenne, il est répertorié comme additif alimentaire E967.

Parmi les polyols, le xylitol est celui qui a le pouvoir sucrant le plus élevé. Il possède également l'effet rafraîchissant le plus intense. Outre ces propriétés organoleptiques, le xylitol présente des avantages intéressants d'un point de vue technologique : il est faiblement hygroscopique et a un point de fusion peu élevé (tab. II-10). Il est compatible avec les

procédés de compression directe et microbiologiquement stable en solution aqueuse, et ne donne pas lieu à la réaction de Maillard lors d'étapes de stérilisation [63, 78-80].

Le xylitol est principalement utilisé comme édulcorant, notamment pour la confection de chewing-gums et autres confiseries sans sucre, dans la composition de produits laitiers, de sauces, et autres denrées alimentaires [81] mais aussi dans les dentifrices et les bains de bouche. Récemment, l'utilisation de xylitol dans la composition de tétines pour bébés a même été brevetée [82]. Le xylitol est également utilisé en préparations pharmaceutiques (comprimés vitaminés, sirops, etc.).

7.4.3. Production

Le xylitol est produit industriellement depuis le début des années 1970 par hydrogénation catalytique du D-xylose. Ce dernier est obtenu par hydrolyse acide de matières premières végétales constituées de xylane, comme par exemple les écorces de noisetier et de bouleau, l'enveloppe du riz, les rafles de maïs, de paille, etc. [63]. La purification est une étape délicate car l'hydrolysate contient souvent d'autres pentoses et hexoses [83].

La société Roquette utilise un procédé de bioconversion qui transforme le dextrose en xylose, suivi d'une étape d'hydrogénation pour obtenir le xylitol. La réduction du xylose en xylitol peut être effectuée par de micro-organismes extraits de la nature ou issus du génie génétique [84, 85]. Une autre voie biologique existe : il s'agit de transformations successives du glucose par *Pichia ohmeri* en arabitol, converti par *Acetobacter suboxydans* en xylulose, finalement transformé en xylitol par des levures [75, 86], mais il s'agit d'un procédé lent et cher, du fait des nombreuses étapes de fermentation et de purification. Enfin, un brevet récent propose une méthode de production directe de xylitol à partir de glucose notamment, par la modification génétique des voies métaboliques de production de D-arabitol [83]. Depuis les années 1980, la production du xylitol par voie biologique est l'objet de nombreux brevets [77], témoins de l'intérêt économique de tels procédés.

Les principaux producteurs sont Danisco, Xyrofin Oy et America Xyrofin Inc. [87].

7.5. L'érythritol

7.5.1. Propriétés physico-chimiques et abondance

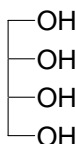


Figure II-6 : Erythritol

L'érythritol (fig. II-6) est un alcool de sucre à quatre atomes de carbone. C'est une molécule symétrique qui n'existe donc que sous la forme *méso*.

Tableau II-4 : Propriétés physico-chimiques du xylitol

Masse molaire	122 g/mol
Point/intervalle de fusion	121 – 122 °C
Propriétés organoleptiques	Cristaux blancs Sucrosité 60 - 70 % de celle du sucre
Valeur énergétique	< 0,2 kcal/g
Stabilité thermique	> 160 °C
Enthalpie de dissolution	- 23,3 kJ/mol
Solubilité	58 g / 100 g d'eau à 20 °C

L'érythritol est présent dans nombre de fruits et de légumes, notamment les melons et les pastèques, les poires, les raisins, mais aussi dans les champignons et dans certains aliments fermentés tels que le fromage, le vin, le saké, la bière, et la sauce de soja [88-96]. L'érythritol est donc naturellement présent dans l'alimentation.

Du fait de sa petite taille, il est rarement métabolisé par le système enzymatique humain, et est éliminé tel quel [88, 89]. Cela lui confère une propriété essentielle et originale par rapport aux autres polyols [55]. On trouve également l'érythritol dans les tissus et les fluides biologiques des animaux et des humains, notamment le plasma et l'urine [88, 89, 97-104].

7.5.2. Applications

Les études concluant à l'innocuité de l'érythritol [89, 105] ont permis l'obtention de la classification GRAS en 1997 [88].

L'érythritol est le polyol qui possède la tolérance digestive/alimentaire la plus grande, avec une valeur énergétique inférieure à plus de 90 % à celle du sucre. Il est ainsi utilisé pour l'alimentation et les boissons « allégées », notamment en confiserie, boulangerie et pâtisserie [89, 105].

Bien plus que les autres polyols, l'érythritol présente une solubilité faible dans l'eau et une enthalpie de dissolution très faible, ce qui lui confère un effet endothermique rafraîchissant, propriété particulièrement propice à l'utilisation dans les chewing-gums, fondants et crèmes fraîches. Sa stabilité thermique assure l'absence de produits de décomposition, de même que sa stabilité dans une large gamme de pH permet de le conserver longtemps même au contact de produits acides ou basiques [55]. Ces propriétés sont extrêmement avantageuses pour des applications alimentaires, afin d'améliorer le goût, la texture et la conservation.

L'érythritol est aussi utilisé dans les domaines de la pharmacie, comme vasodilatateur, dans les polymères et les fibres textiles, et comme agent antimicrobien [75].

7.5.3. Production

Bien que des voies concurrentes de synthèse chimique et d'extraction existent, l'érythritol est principalement produit par voie biologique [75] ; c'est le premier polyol produit par un procédé intégralement biotechnologique [55]. Les substrats recensés sont : les alcanes [63, 106, 107], les glucides [63, 108] dont le saccharose et le glucose [75], et le glycérol [75].

L'érythritol est généralement obtenu à partir d'amidon de blé ou de maïs, hydrolysé par voie enzymatique pour obtenir le glucose qui est ensuite fermenté par les levures : soit *Moniliella pollinis*, soit *Trichosporonoides megachliensis*, ou bien transformé par le champignon *Aureobasidium* sp. [89]. Le milieu est ensuite filtré, puis l'érythritol est cristallisé.

Les principaux producteurs sont les sociétés Nikken Chemicals et Cerestar [63], qui appartient désormais à Cargill, qui a ouvert début 2004 la première unité de production

d'érythritol des Etats-Unis ; elle est intégrée aux procédés de fractionnement du maïs [109-111]. Il n'y avait alors que deux unités produisant de l'érythritol dans le monde.

7.6. Conclusion

Le xylitol et surtout le sorbitol sont présents dans d'innombrables applications industrielles. Ils apparaissent tous deux parmi les polyols les plus fréquemment mentionnés, comme le glycérol, le mannitol, etc. De récents brevets en témoignent : ils sont par exemple cités parmi les polyols employés comme humectants en formulation pharmaceutique [112] ou comme stabilisant pour polyester de conditionnement (d'aliments, de boissons et de médicaments) [113]. En revanche l'érythritol n'a pas encore complètement intégré la famille des polyols communément exploités du fait de son apparition récente à l'échelle industrielle. Néanmoins, les développements récents prouvent l'intérêt économique de ce composé, qui bénéficie d'un atout essentiel grâce à la maturité technologique de son procédé de production par voie biologique.

8. Les échanges de carbonates par transestérification de polyols

8.1. Conditions opératoires

Les conditions opératoires ont été définies selon les paramètres favorables à la carbonatation du glycérol à partir du carbonate d'éthylène [5]. Néanmoins, elles sont adaptées aux nouveaux systèmes réactionnels. Ainsi par exemple, le ratio nombre de groupements carbonates/nombre de groupes hydroxyles est privilégiée par rapport au ratio quantité de source de carbonate/quantité de substrat.

De plus, dans le but de limiter la quantité de source de carbonate résiduel, les masses de réactifs sont ajustées afin d'avoir initialement autant de groupements carbonates que de groupes hydroxyles. Par conséquent, le rapport molaire polyol/source de carbonate est :

- 1/4 pour l'érythritol
- 1/5 pour le xylitol
- 1/6 pour le sorbitol.

Le carbonate d'alkylène donneur de carbonates est le carbonate d'éthylène. Le carbonate de glycérol sera testé comme nouvelle source de carbonate.

Les conditions de réaction sont les suivantes :

- un ratio nombre d'hydroxyles/nombre de carbonates : 1/1
- une charge catalytique de résine bicarbonatée de 3 % de la masse totale
- une température de 80 °C
- une agitation de 300 tr/min
- une durée de réaction de 5 heures
- à pression atmosphérique.

Le catalyseur est une résine macroporeuse basique Ambersep 900 OH utilisée permutée sous forme bicarbonatée HCO_3^- . Il s'agit d'une résine semblable à la résine Amberlyst A-26 exploitée dans les travaux antérieurs sur le glycérol. Elle est initialement disponible sous la forme hydroxylée HO^- ; la permutation est effectuée par nos soins selon le protocole décrit dans le partie expérimentale. La résine sous forme hydroxylée présente des risques de décomposition pour une température supérieure à 60 °C ; en revanche, la forme bicarbonatée lui confère une stabilité jusqu'à 120-130 °C [35].

Après cinq heures de réaction, le milieu réactionnel est filtré afin d'éliminer le catalyseur.

L'étude systématique de systèmes réactifs est menée avec les milieux réactionnels suivants :

- sorbitol/carbonate d'éthylène
- xylitol/carbonate d'éthylène
- érythritol/carbonate d'éthylène
- sorbitol/carbonate de glycérol
- xylitol/carbonate de glycérol
- érythritol/carbonate de glycérol.

La détermination du nombre de carbonate à mettre en jeu découle de la réaction secondaire entre le carbonate d'éthylène donneur de carbonate et l'éthylène glycol accepteur de carbonate. Nous avons étudié la réaction d'échange entre les carbonates réactifs et l'éthylène glycol, accepteur de carbonate afin de valider le rôle des carbonates organiques en tant que donneur de carbonates.

8.2. Réactions de transcarbonatation avec l'éthylène glycol

8.2.1. Système réactif éthylène glycol/carbonate d'éthylène

Les profils chromatographiques obtenus avec le spectromètre de masse révèlent la présence d'un ion de rapport m/z 239 à un temps de rétention de 11,61 minutes, ainsi que d'ions de m/z 151 et 89. L'analyse MS-MS (fig. II-7) confirme que ces deux derniers ions sont des fragments du premier. Il s'agit du produit de la carbonatation des deux -OH de l'éthylène glycol formant ainsi le dérivé di-*O*-alkoxycarbone. La fragmentation de ce composé entraîne effectivement l'apparition du dérivé à une seule chaîne carbonate linéaire (m/z 151) et de son complément : le carbonate d'éthylène (m/z 89). Les autres ions sont issus de la perte d'une ou deux molécules d'eau, caractéristiques des groupements hydroxyles.

Le dérivé monocarbonaté de l'éthylène glycol apparaît à 13,44 minutes. La fragmentation est similaire à celle du dérivé dicarbonaté. On observe :

- la perte de molécule d'eau, qui produit l'ion majoritaire
- le clivage au niveau du groupement *O*-alkoxycarbone entraînant l'apparition d'ion de m/z 89.

Les tableaux II-12 et II-13 décrivent les principaux fragments ainsi obtenus pour m/z 239 et m/z 151.

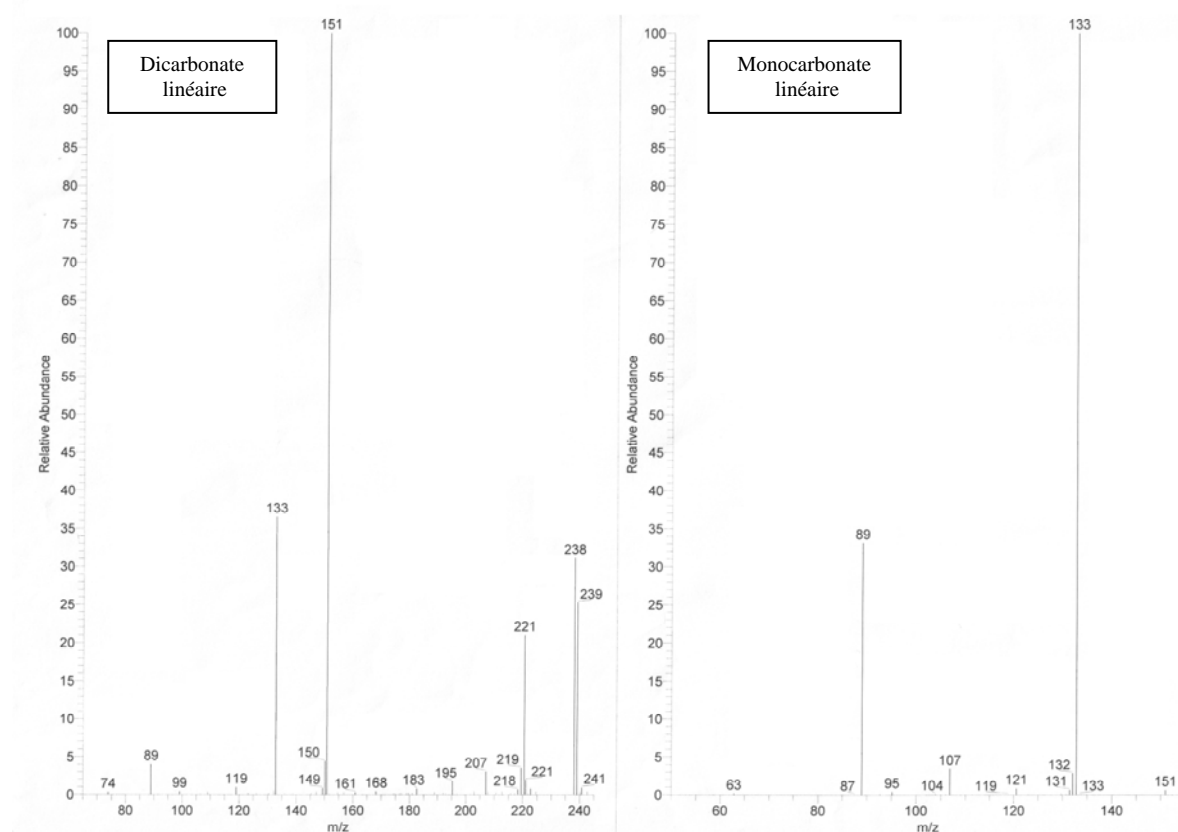


Figure II-7 : Spectres de masse des carbonates linéaires de l'éthylène glycol

Tableau II-12 : Ions-fragments induits m/z 239

m/z	Attribution
239	$[M]^+$
221	$[M - H_2O]^+$
151	$[M - CE]^+$
133	$[M - H_2O, CE]^+$
89	$[M - CE, EG]^+$ ou $[M - H_2O, CE, CO_2]^+$

Tableau II-5 : Ions-fragments induits pour m/z 151

<i>m/z</i>	<i>Attribution</i>
133	[M – H ₂ O] ⁺
107	[M – CO ₂] ⁺
89	[M – EG] ⁺ ou [M – H ₂ O, CO ₂] ⁺

L'analyse des différentes voies de fragmentation montre formellement qu'il y a, soit élimination de CE, soit de CO₂. On peut ainsi en déduire le nombre de groupements carbonates. De surcroît, il est intéressant de constater que dans le cas du dérivé possédant deux chaînes carbonatées, la perte de l'une d'elle se fait facilement et produit le dérivé monocarbonaté alors que dans le cas du monocarbonate, l'élimination de CO₂ est largement prépondérante.

Pour la chaîne *O*-(2-hydroxy)éthylloxycarbonyle, la fragmentation a lieu au niveau des liaisons C-O, incluant ou non la fonction carbonyle, comme indiqué figure II-8. Les fragments ainsi libérés correspondent donc respectivement soit au carbonate d'éthylène, soit à l'éthylène glycol (cf. tableaux II-12 et II-13).

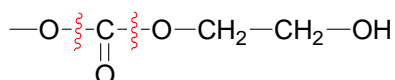


Figure II-8 : Fragmentation de la chaîne *O*-alkyloxycarbonyle

Le clivage des liaisons voisines de la fonction carbonyle font partie des processus de fragmentation habituels des acides carboxyliques, des esters et des lactones [114]. La perte du fragment -O-CO-O-R apparaît également pour des carbonates asymétriques d'alkylméthyle, tels que les carbonates étudiés par Gais et coll., dont l'analyse par spectrométrie de masse indique la formation de fragments issus de la perte du groupement -O-CO-O-CH₃, parfois même comme ion majoritaire [115]. Plus récemment encore, Kenar, Knothe et Copes ont obtenu des fragments symétriques issus des clivages des liaisons C_α-O de carbonates de dialkyle [47], comme illustré fig. II-9.

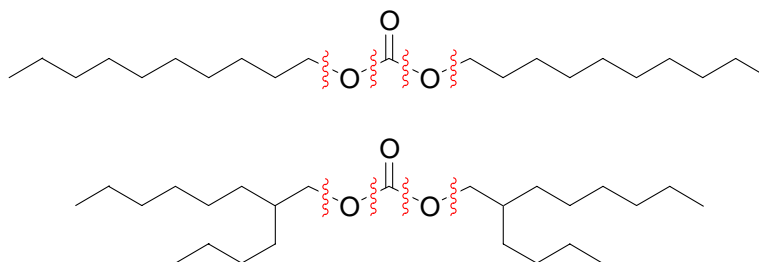
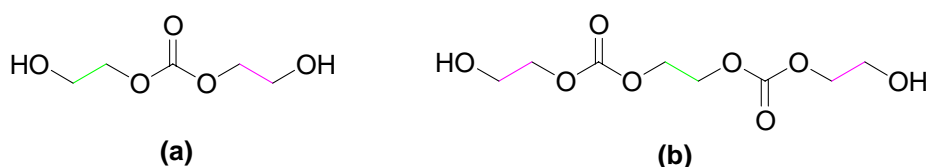


Figure II-9 : Fragmentations du carbonate de didécyle et du carbonate de bis-(2-butyl)octylcarbonate) [47]

Ces résultats nous permettent de confirmer l'existence et la nature des produits issus de la réaction de transcarbonatation entre l'éthylène glycol et le carbonate d'éthylène (fig. II-10) soit :

- le *O*-(2-hydroxy)éthylloxycarbonyle d'éthylène glycol ou carbonate de bis(2-hydroxyéthyle)
- le di-*O*-(2-hydroxy)éthylloxycarbonyle d'éthylène glycol ou l'éthane 1,2-bis(2-hydroxyéthyl carbonate).



**Figure II-10 : Dérivés *O*-(2-hydroxy)éthylloxycarbonyle de l'éthylène glycol
(a) dérivé monocarbonaté et (b) dérivé dicarbonaté**

De plus, ces carbonates sont des modèles intéressants pour reconnaître des structures semblables, tels d'autres carbonates à chaîne(s) linéaire(s), par la mise en évidence de clivages préférentiels lors de la fragmentation.

La figure II-11 présente le profil chromatographique obtenu dans les conditions d'analyse par HPLC-RI.

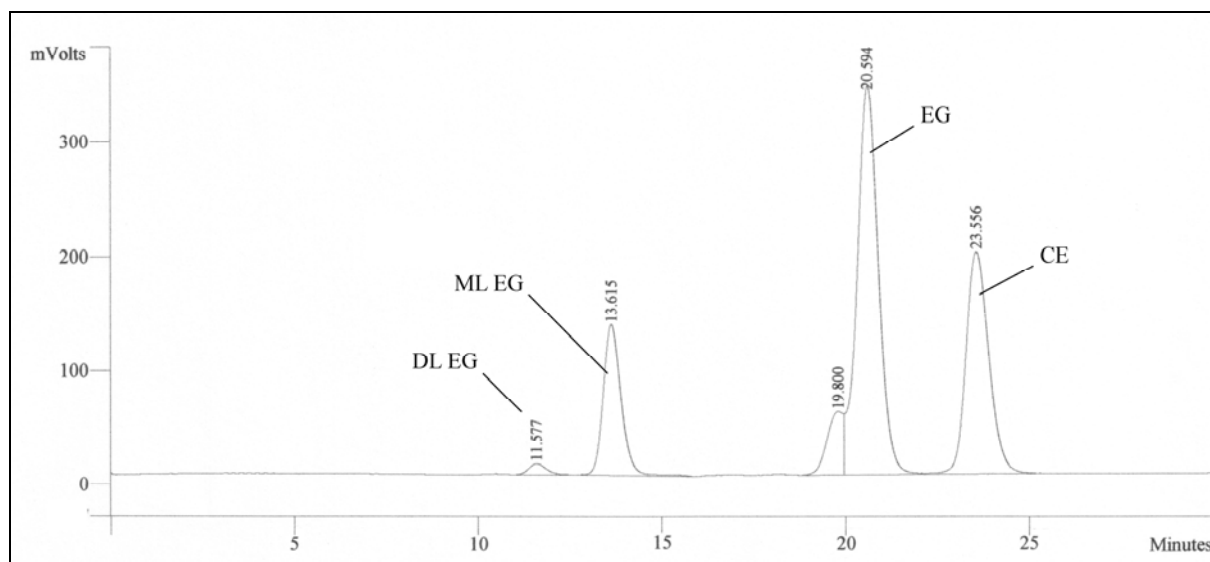


Figure II-11 : Profil chromatographique (HPLC-RI) du milieu réactionnel EG/CE
ML EG : monocarbonate linéaire d'éthylène glycol
DL EG : dicarbonate linéaire d'éthylène glycol

Si l'on soumet le mélange réactionnel directement à l'analyse par spectrométrie de masse, on obtient le spectre figure II-12. Les ions produits sont issus des réactions avec l'ion réactif NH_4^+ , comme indiqué précédemment ; leurs attributions sont indiquées dans le tableau II-14.

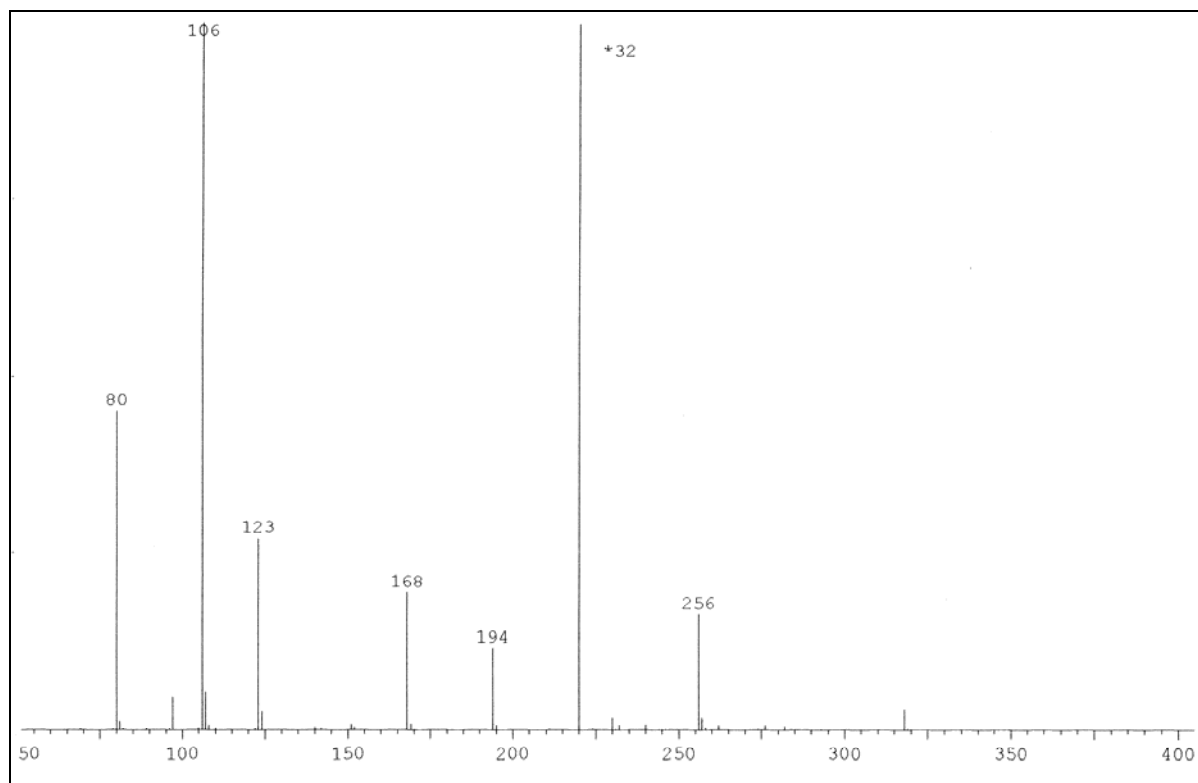


Figure II-12 : Spectre de masse du milieu réactionnel EG/CE (CI NH₃)

Tableau II-14 : Attribution des ions obtenus pour le milieu réactionnel EG/CE (SM CI NH₃)

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
80	45,06	EG (NH ₄ ⁺)
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
123	27,06	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
168	19,40	Monocarbonate linéaire de l'EG (NH ₄ ⁺)
194	11,59	CE (x2+NH ₄ ⁺)
256	0,51	Dicarbonate linéaire de l'EG (NH ₄ ⁺)

L'attribution représente l'ion produit indiqué sous la forme : Molécule (nature de l'espèce ionisée).

8.2.2. Système réactif éthylène glycol/carbonate de glycérol

La principale réaction envisagée est schématisée ci-dessous (fig. II-13) :

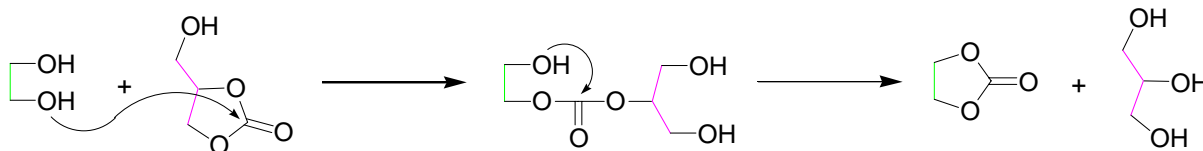
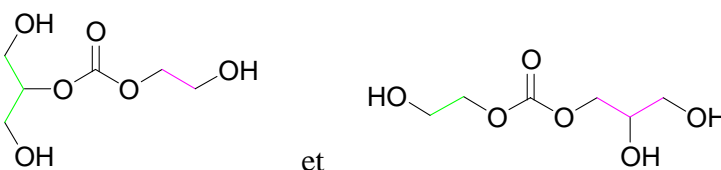


Figure II-13: Schéma de la réaction de transcarbonatation envisagée entre l'éthylène glycol et le glycérol

On constate que coexistent finalement les deux carbonates d'alkylène étudiés : le carbonate d'éthylène et le carbonate de glycérol. La réaction de transcarbonatation intramoléculaire entraîne conjointement la production de glycérol. De nombreuses réactions d'échanges peuvent donc avoir lieu entre les différents groupes hydroxyles des polyols et des dérivés et les carbonates des carbonates d'alkylène et les dérivés carbonatés, ce qui crée un système réactif complexe.

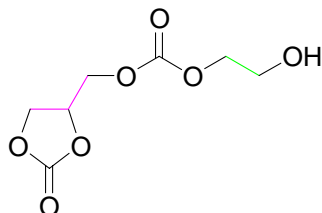
Parmi les composés mis en évidence grâce à l'analyse par HPLC-MS, on observe la présence du dérivé à chaîne carbonate linéaire de l'éthylène glycol (m/z 151) à 13,52 minutes. En revanche le dérivé dicarbonaté n'apparaît pas. On remarque d'autres composés susceptibles d'être les suivants :

➤ à 12,70 minutes et m/z 181, un composé issu de la transcarbonatation soit entre le glycérol avec le carbonate d'éthylène, soit entre l'éthylène glycol avec carbonate de glycérol, ce qui génère la formation d'une même structure :



Partie II : Réaction d'échanges de carbonates entre carbonates d'alkylène et composés polyhydroxylés

➡ à 15,06 minutes et m/z 207, issu de la réaction entre le carbonate de glycérol et le carbonate d'éthylène, le carbonate mixte de glycérol, ou *O*-(2-hydroxy)éthylloxycarbonyle de carbonate de glycérol :



Bien qu'ils ne soient pas majoritaires, dans ces conditions, il est très intéressant d'envisager la formation de ces composés.

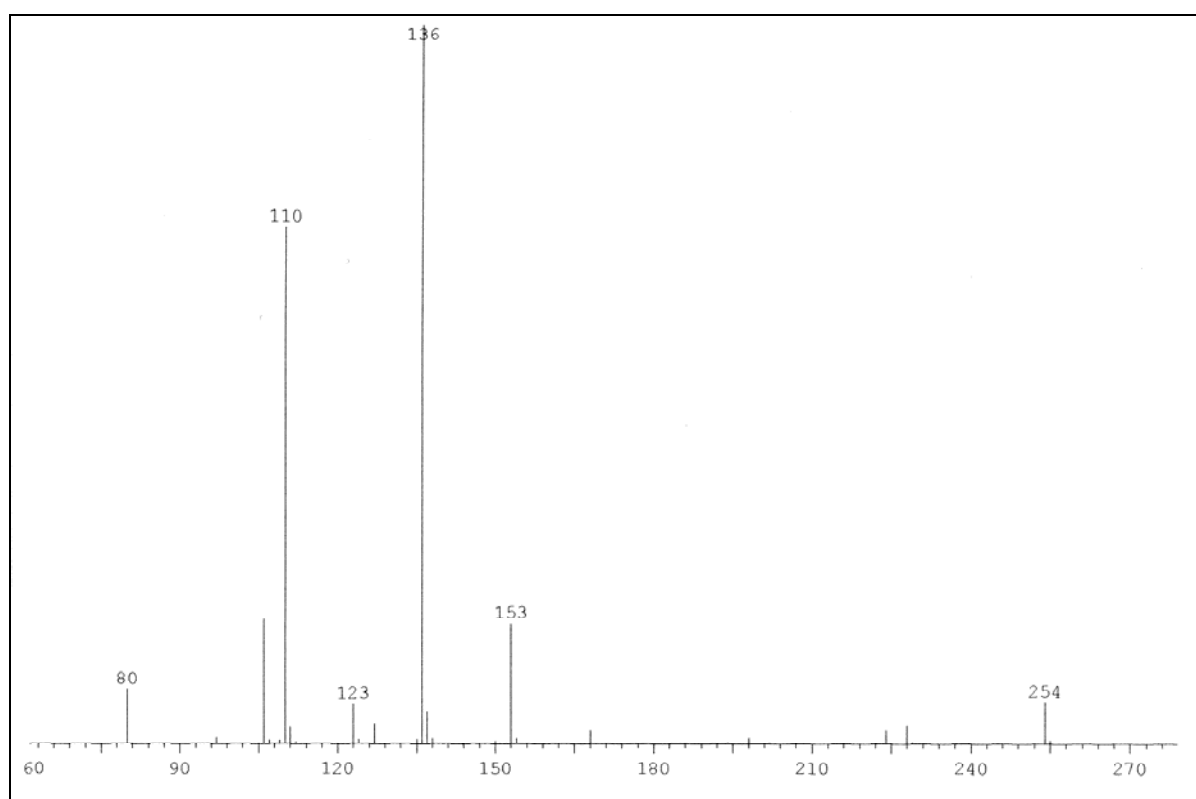


Figure II-14 : Spectre de masse du milieu réactionnel EG/CG (CI NH_3)

**Tableau II-15 : Abondance et attribution des ions issus du milieu réactionnel EG/CG
(SM CI NH₃)**

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Composé</i>
80	7,69	EG (NH ₄ ⁺)
106	17,44	CE (NH ₄ ⁺)
110	71,88	Gly (NH ₄ ⁺)
123	5,55	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
136	100	CG (NH ₄ ⁺)
153	16,74	CG (N ₂ H ₇ ⁺)
168	1,90	Monocarbonate linéaire de l'EG (NH ₄ ⁺)
198	1,02	Produit de condensation Gly/CE ou EG/CG
224	1,96	Dicarbonate mixte de Gly (NH ₄ ⁺)
254	5,81	CG (x2+NH ₄ ⁺)

En conclusion, la réactivité de l'éthylène glycol soumis aux conditions de transcarbonatation dans les conditions opératoires définies est importante. De plus, nous avons mis en évidence la formation du carbonate d'éthylène par cyclisation de dérivés mono-*O*-alkoxycarbonyle d'éthylène glycol. On peut en déduire que cette réaction se produit également à partir des dérivés **(a)** et **(b)**, ce qui signifie que le carbonate d'éthylène est ainsi régénéré. La réaction de transestérification étant une réaction réversible, dont l'équilibre se déplace dans le temps et dans l'espace, la carbonatation de l'éthylène glycol en général, et la production de carbonate d'éthylène en particulier, favorise le déplacement de l'équilibre en faveur de la carbonatation du polyol initial (réactif).

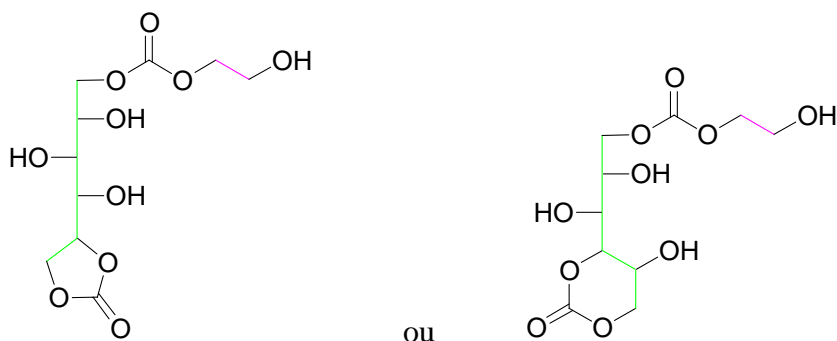
8.3. Transcarbonatation à partir du sorbitol

8.3.1. Système réactif sorbitol/carbonate d'éthylène

Le profil chromatographique est décrit par ordre d'éluion.

➔ A 9,37 minutes, d'après le rapport m/z 385 correspondant, il pourrait s'agir d'un dérivé carbonaté présentant un motif cyclique et deux motifs linéaires.

➤ A 9,98 minutes pour m/z 297, apparaît un dérivé carbonaté présentant un motif cyclique et un seul motif linéaire, telles par exemple les molécules suivantes :



Ce type de structure est validé par l'analyse MS-MS. En effet, les fragments recensés (tableau II-16) sont principalement issus de la perte des groupements suivants :

- une molécule d'eau
- un fragment de masse 88 g/mol, soit : $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, correspondant au carbonate d'éthylène
- un fragment de masse 44 g/mol correspondant au CO_2 , caractéristique des groupements carbonates [48, 116].

Tableau II-6 : Ions-fragments induits pour m/z 297

m/z	Attribution
279	$[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$
253	$[\text{M} - \text{CO}_2]^+$
235	$[\text{M} - \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2]^+$ ou $[\text{M} - \text{EG}]^+$
267	$[\text{M} - \text{CH}_2\text{O}]^+$
191	$[\text{M} - \text{H}_2\text{O}, \text{CE}]^+$, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}, 2 \text{CO}_2]^+$ ou $[\text{M} - \text{EG}, \text{CO}_2]^+$
147	$[\text{M} - \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CE}]^+$ ou $[\text{M} - \text{EG}, \text{CE}]^+$
129	$[\text{M} - 2 \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CE}]^+$ ou $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}, \text{EG}, \text{CE}]^+$

➤ A 11,54 et 12,30 minutes, apparaissent deux pics partiellement séparés correspondant à m/z 209. L'analyse MS-MS de chacun de ces composés nous permet de les caractériser (fig. II-15).

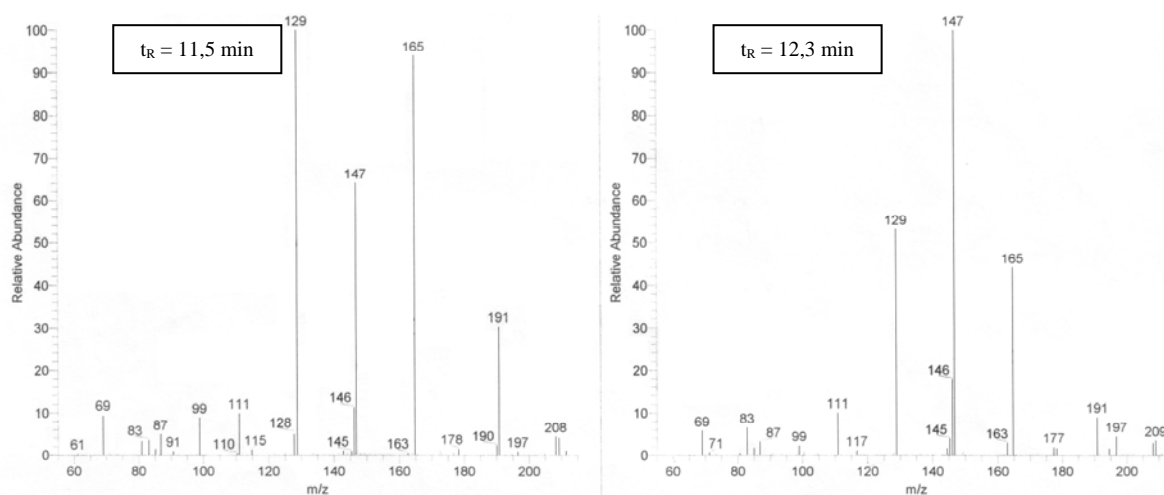


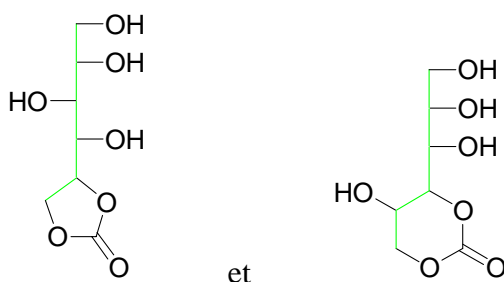
Figure II-15 : Spectres de masse pour m/z 209 à $t_R = 11,5 \text{ min}$ et $t_R = 12,3 \text{ min}$

On obtient deux spectres de masse analogues. Les fragments associés à ces ions sont indiqués dans le tableau II-17.

Tableau II-17 : Ions-fragments induits pour m/z 209

<i>m/z</i>	<i>Attribution</i>
191	$[M - H_2O]^+$
165	$[M - CO_2]^+$
147	$[M - H_2O, CO_2]^+$
129	$[M - 2 H_2O, CO_2]^+$
111	$[M - 3 H_2O, CO_2]^+$

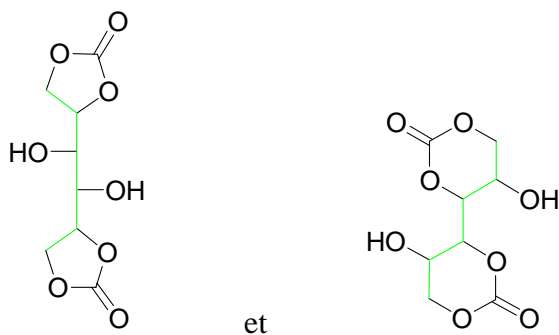
Les pertes de molécules d'eau étant attribuées aux groupes hydroxyles et la perte de CO_2 au groupement carbonate, les différentes voies de fragmentation indiquent la présence de trois groupes hydroxyles et d'un groupement carbonate. Il s'agit donc vraisemblablement des isomères suivants :



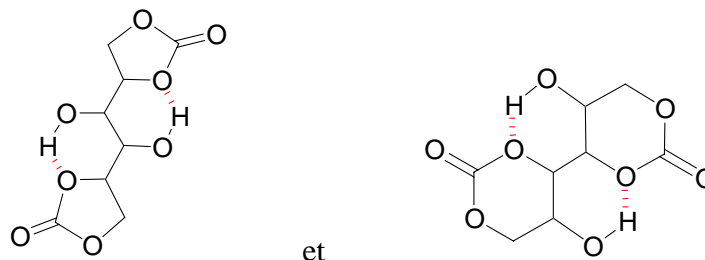
L'isomère possédant un cycle à six chaînons est susceptible d'apparaître à 12,30 minutes car son spectre de masse met en évidence un fragment largement majoritaire à m/z 147, ce qui correspond à la perte d'une molécule d' H_2O et d'une molécule de CO_2 . En effet, seule cette configuration confère une position particulière à un groupement hydroxyle et permet ainsi d'expliquer la prédominance du fragment issu de la perte d'une molécule d'eau et d'une molécule de CO_2 .

D'autre part on peut aussi remarquer que pour les trois types de dérivés cités précédemment, présentant un groupement cyclique ainsi que deux, une ou aucune chaîne carbonatée linéaire, l'ordre d'éluion est fonction du nombre de ces chaînes : plus leur nombre augmente, plus le temps de rétention est court. Le phénomène d'exclusion joue son rôle sur la séparation de ces molécules : les composés les plus encombrés sont les moins retenus alors que les moins volumineux cheminent davantage dans la phase stationnaire.

➤ A 13,25 et 14,63 minutes, m/z 235 coïncide avec la masse du dérivé à deux groupements carbonates cycliques. Il est attribué aux composés suivants :



probablement dans les conformations suivantes :



L'existence d'un dérivé présentant conjointement un cycle à cinq chaînons et un cycle à six est également envisageable.

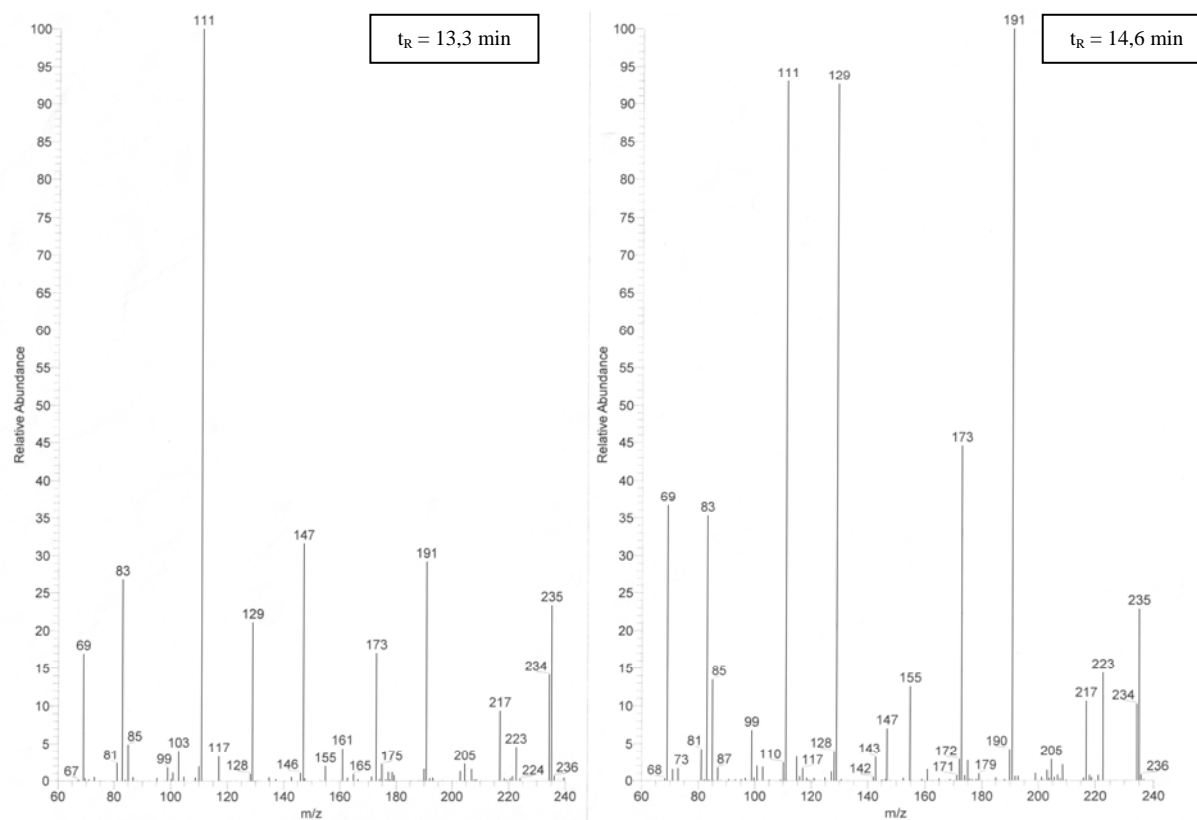


Figure II-16 : Spectres de masse pour m/z 235 à $t_R = 13,3$ min et $t_R = 14,6$ min

Les résultats de l'analyse MS-MS (fig. II-16) indiquent pour le premier dérivé un spectre de masse présentant un pic largement majoritaire à m/z 111, issu de la perte de deux molécules d'eau et de deux molécules de dioxyde de carbone. Le second présente en revanche trois voire quatre pics prédominants associés par paires. Dans chaque cas, cela correspond aux pertes couplées d'une molécule d' H_2O et d'une molécule de CO_2 , ce qui s'explique aisément dans le cas des cycles à six chaînons, comme nous l'avons vu pour le dérivé à un seul groupement cyclocarbonate.

➤ A ces mêmes temps de rétention, 13,27 et 14,69 minutes, on constate la présence de deux pics d'intensités importantes pour m/z 267. Les résultats de l'analyse MS-MS confirment la formation d'adduits entre les composés ci-dessus (m/z 235) et l'éluant (MeOH / H_2O / CH_3COOH). En effet, il y a d'une part un ion m/z 253 issu du couplage avec une molécule d'eau $(M + H_2O)^+$ et un second, m/z 267, correspondant à l'association avec une molécule de méthanol $(M + CH_3OH)^+$ (fig. II-17).

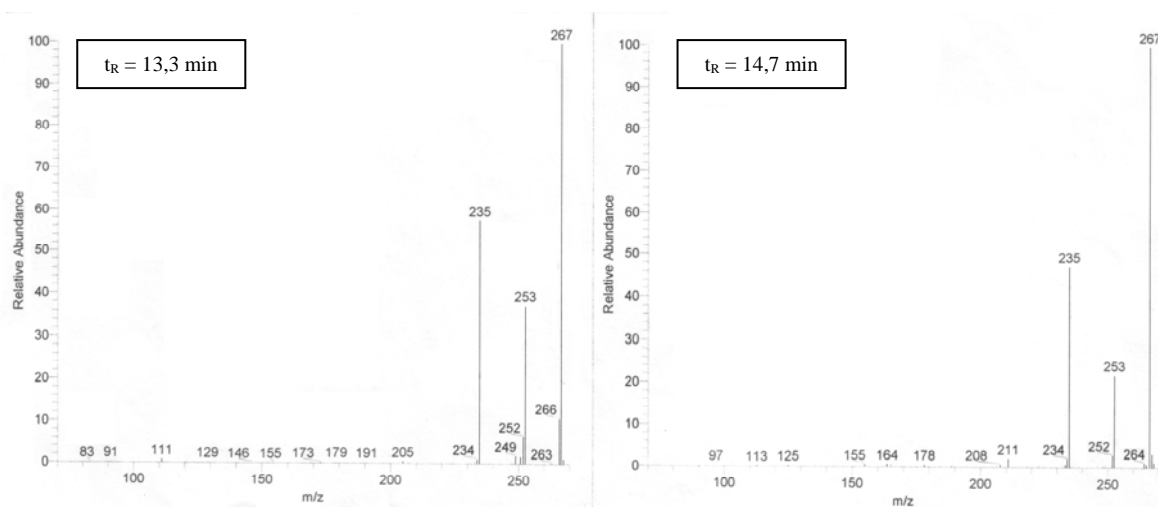


Figure II-17 : Spectres de masse m/z 267 à $t_R = 13,3$ et $t_R = 14,7$ min

Enfin, associés à m/z 239 et 151, ce sont les dérivés carbonatés issus de la carbonatation du co-produit, l'éthylène glycol, respectivement à 11,5 et 13,6 minutes. On constate ici encore que pour deux structures identiques par ailleurs, c'est celle possédant le plus grand nombre de

chaînes carbonatées linéaires qui a le temps de rétention le plus court ; ce qui confirme manifestement les hypothèses émises concernant l'ordre d'éluion des dérivés du sorbitol.

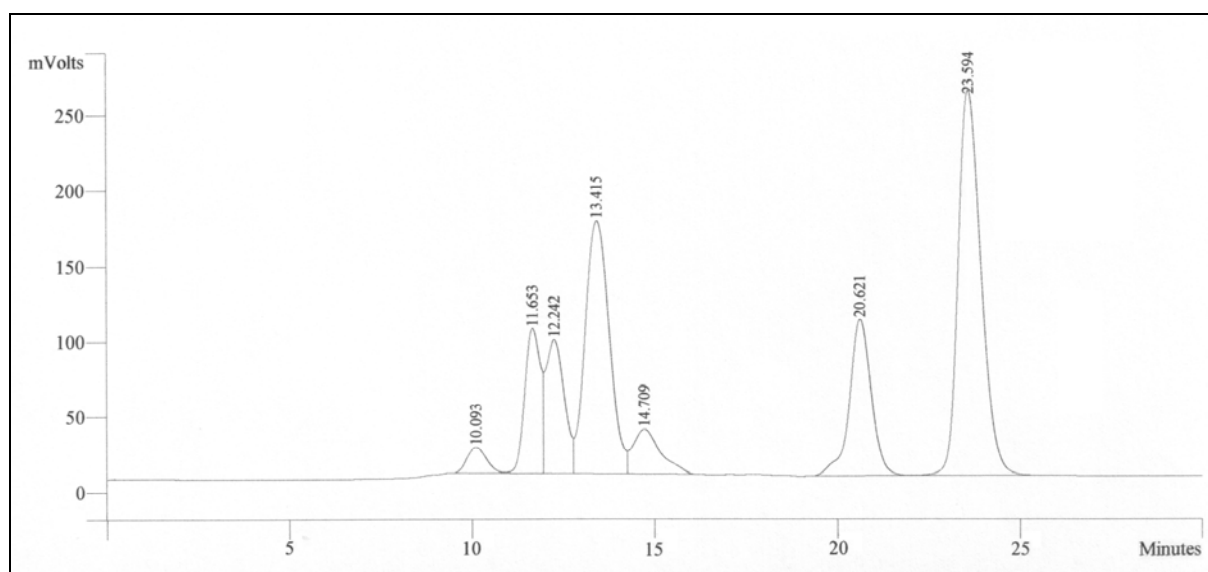


Figure II-18 : Profil chromatographique du milieu réactionnel sorbitol/carbonate d'éthylène obtenu par HPLC-RI

L'attribution des pics (fig. II-18) est indiquée dans le tableau II-18.

Tableau II-18 : Profil chromatographique du milieu réactionnel sorbitol/carbonate d'éthylène

<i>t_R</i> (min)	Composé	Masse (g/mol)
10,09	Tricarbonate de sorbitol possédant un motif cyclocarbonate et deux chaînes <i>O</i> -alkyloxy-carbonyle	384
	Dicarbonate de sorbitol possédant un motif cyclocarbonate et une chaîne <i>O</i> -alkyloxy-carbonyle	296
11,65	Monocarbonate cyclique de sorbitol (cycle à 5 chaînons)	208
	Dicarbonate d'éthylène glycol	238
12,24	Monocarbonate cyclique de sorbitol (cycle à 6 chaînons)	208
13,42	Dicarbonate cyclique de sorbitol	234
	Monocarbonate d'éthylène glycol	150
14,71	Dicarbonate cyclique de sorbitol	234
20,62	Ethylène glycol	62
23,59	Carbonate d'éthylène	88

On effectue une analyse MS par ionisation chimique directement sur le mélange, sans séparation chromatographique préalable. L'attribution des ions est corroborée par les résultats de l'analyse structurale qui précède.

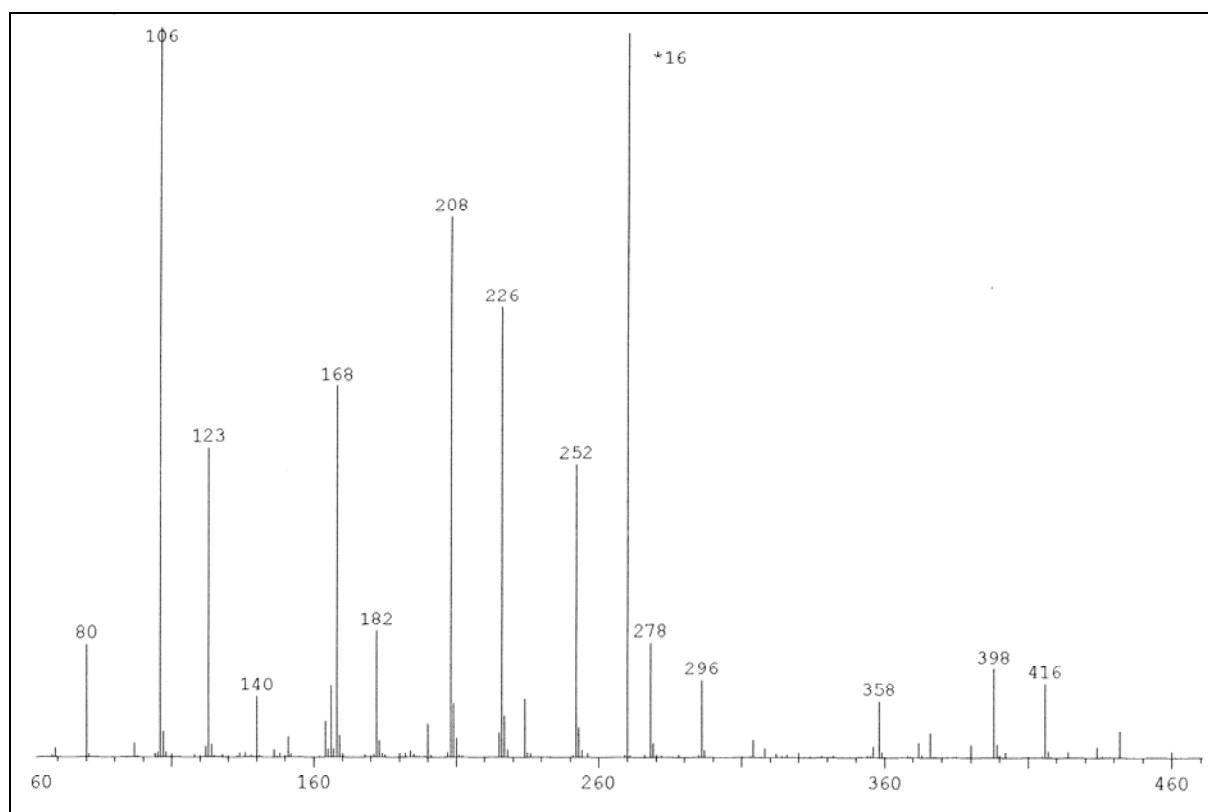


Figure II-19 : Spectre de masse CI NH₃ du milieu réactionnel sorbitol/CE

Tableau II-19 : Abondance et attribution des ions obtenus par SM CI NH₃ pour le milieu réactionnel sorbitol/CE

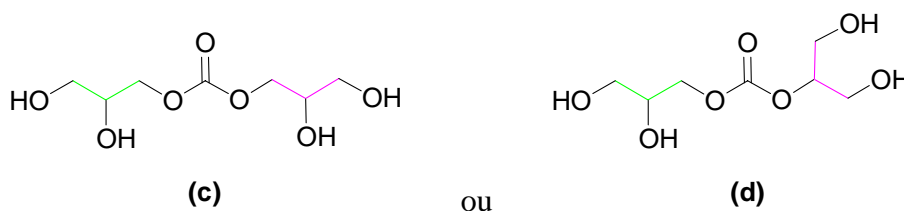
<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
123	42,56	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
150	0,33	Monocarbonate de EG (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
151	3,02	Monocarbonate de EG (H ⁺)
168	50,92	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
194	1,11	?
208	74,09	Monocarbonate cycl. de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
209	7,60	Monocarbonate cyclique de sorbitol (H ⁺)
226	61,72	Monocarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
234	8,19	Dicarbonat cyclique de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
252	40,36	Dicarbonat cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
256	0,70	Dicarbonat de EG (NH ₄ ⁺)
278	1,00	Tricarbonat cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)

8.3.2. Système réactif sorbitol/carbonate de glycérol

➤ L'analyse par HPLC-MS indique des résultats analogues aux précédents pour les dérivés de sorbitol possédant un ou deux groupements cyclocarbonates :

- présence de deux isomères pour le dicarbonate cyclique de sorbitol aux temps de rétention de 11,6 et 12,3 minutes ;
- présence de deux isomères pour le monocarbonate cyclique de sorbitol pour $t_R = 13,4$ et 14,8 minutes ;
- formation d'adduits (m/z 267).

Les dérivés à chaînes carbonatées non cyclisée du glycérol sont décelés à 11,82 minutes. De masse 210 g/mol, il s'agit d'un des isomères suivants :



La synthèse de l'isomère (d) est plus probable, selon le mécanisme indiqué figure II-20, via l'intermédiaire tétraédrique.

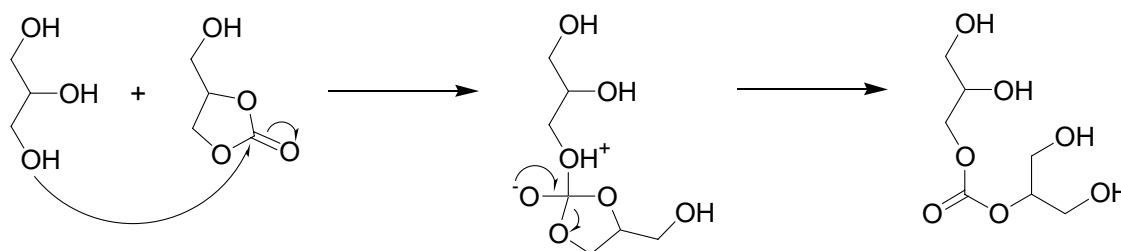


Figure II-20 : Mécanisme proposé pour la réaction de transcarbonatation entre le glycérol et le carbonate de glycérol

L'attribution des pics obtenus par HPLC-RI (fig. II-21) pour le système sorbitol/carbonate de glycérol est explicitée dans le tableau II-20.

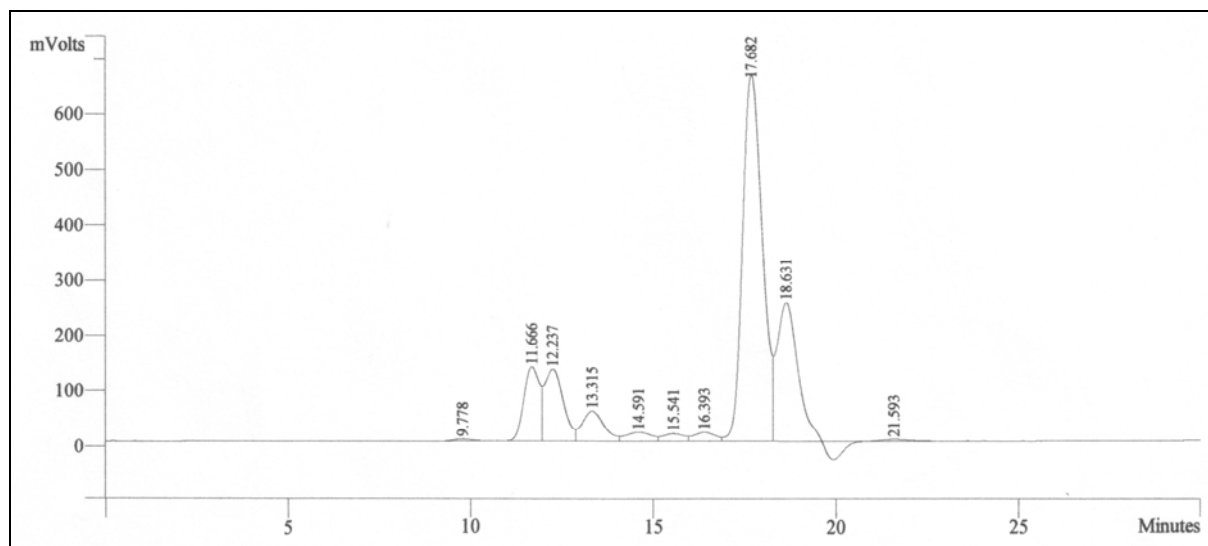


Figure II-21 : Profil chromatographique du milieu réactionnel sorbitol/carbonate de glycérol obtenu par HPLC-RI

Tableau II-7 : Profil chromatographique du milieu réactionnel sorbitol/carbonate de glycérol

t_R (min)	Composé	Masse (g/mol)
11,67	Monocarbonate cyclique de sorbitol (cycle à 5 chaînons)	208
12,24	Monocarbonate cyclique de sorbitol (cycle à 6 chaînons)	208
13,32	Dicarbonate cyclique de sorbitol	234
~ 14,8*	Dicarbonate cyclique de sorbitol	234
17,68	Carbonate de glycérol	118
18,63	Glycérol	92

* valeur obtenue par HPLC-MS

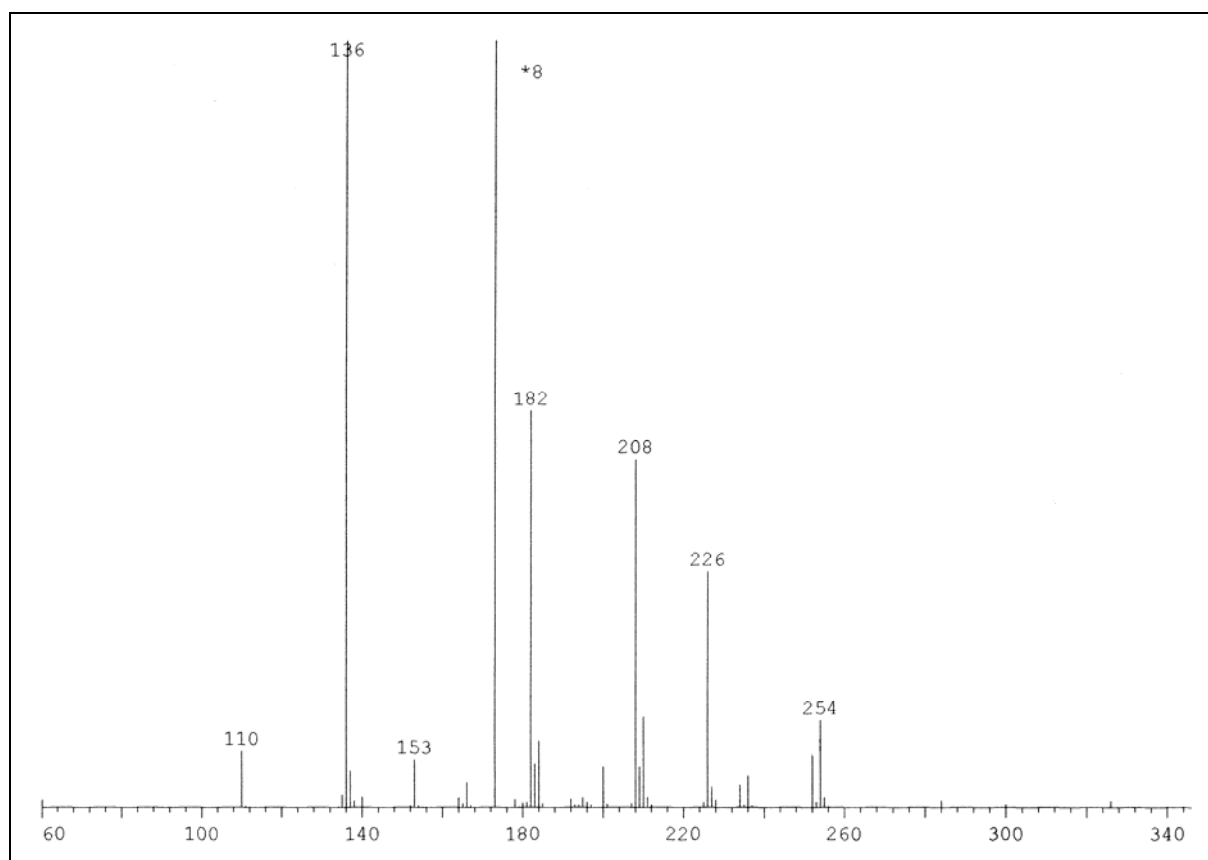


Figure II-22 : Spectre de masse CI NH₃ du milieu réactionnel sorbitol/CG

Tableau II-21 : Abondance et attribution des ions obtenus par SM CI NH₃ pour le milieu réactionnel sorbitol/CG

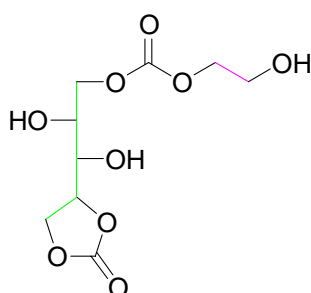
<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
110	7,46	Gly (NH ₄ ⁺)
136	100	CG (NH ₄ ⁺)
153	6,37	CG (N ₂ H ₇ ⁺)
182	6,48	Sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
208	5,69	Monocarbonate cycl. de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
209	0,69	Monocarbonate cyclique de sorbitol (H ⁺)
210	1,50	Monocarbonate linéaire de glycérol (H ⁺)
226	3,85	Monocarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
236	0,53	Dicarbonate mixte de glycérol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
252	0,90	Dicarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
254	1,44	Dicarbonate mixte de glycérol (NH ₄ ⁺) ou CG (x2+NH ₄ ⁺)

8.4. Transcarbonatation à partir du xylitol

8.4.1. Système réactif xylitol/carbonate d'éthylène

Comme précédemment, le profil chromatographique obtenu par HPLC-MS est décrit dans l'ordre d'apparition des constituants.

➔ A 11,13 minutes on identifie un dérivé carbonaté mixte de xylitol d'une masse de 266 g/mol :



Comme indiqué dans le tableau II-22, l'analyse MS-MS met en évidence des fragments issus de la perte de :

- -O-CO-CH₂-CH₂-O- ou carbonate d'éthylène
- CO₂
- H₂O

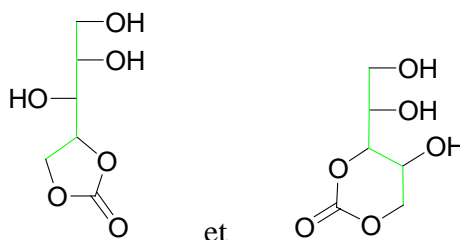
Tableau II-8 : Ions-fragments induits pour m/z 267

<i>m/z</i>	<i>Attribution</i>
249	[M - H ₂ O] ⁺
223	[M - CO ₂] ⁺
205	[M - H ₂ O, CO ₂] ⁺ ou [M - EG] ⁺
237	[M - CH ₂ O] ⁺
161	[M - H ₂ O, CE] ⁺
143	[M - 2 H ₂ O, CE] ⁺
117	[M - H ₂ O, CO ₂ , CE] ⁺ ou [M - EG, CE] ⁺
89	[M - 2 H ₂ O, CO ₂ , CE] ⁺ ou [M - H ₂ O, EG, CE] ⁺

On observe nombre d'analogies avec le spectre de masse du dérivé mixte de sorbitol (tableau II-16).

➤ A 11,62 et 13,61 minutes, de masses respectives 238 g/mol et 150 g/mol, on retrouve les dérivés carbonatés de l'éthylène glycol.

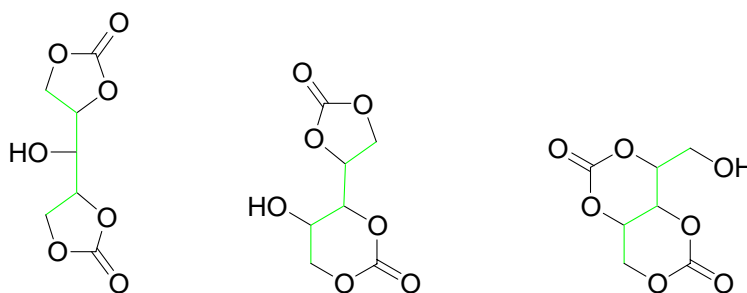
➤ A 13,11 minutes et en quantité nettement moins importante à 16,23 minutes, d'une masse de 178 g/mol, il s'agit de dérivés de xylitol possédant un groupement cyclocarbonate, tels :



Ceci est confirmé par l'analyse MS-MS qui montre la perte de CO₂ et H₂O, avec des spectres de masses d'allures différentes. On retrouve les mêmes pics mais avec des intensités relatives différentes. On attribue l'isomère majoritaire à 13,11 minutes au dérivé possédant un cycle à cinq chaînons.

➤ Aux mêmes temps de rétention, on observe leurs adduits avec le méthanol, d'une masse totale de 210 g/mol.

➤ A 19,10 et 20,91 minutes, apparaissent les dérivés de xylitol à deux motifs carbonates cycliques m/z 205. Dans le cas du xylitol, on peut envisager les composés suivants :



Là encore, on observe des analogies avec la forme à deux carbonates cycliques du sorbitol ; en effet, comme évoqué précédemment, la formation d'adduits avec les dérivés carbonatés à deux cycles suggère que ces isomères favorisent la formation de complexes, avec le méthanol ainsi qu'avec l'eau, stabilisés par des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène de l'éluant (méthanol et/ou eau) et les atomes d'oxygène des groupements carbonates cycliques.

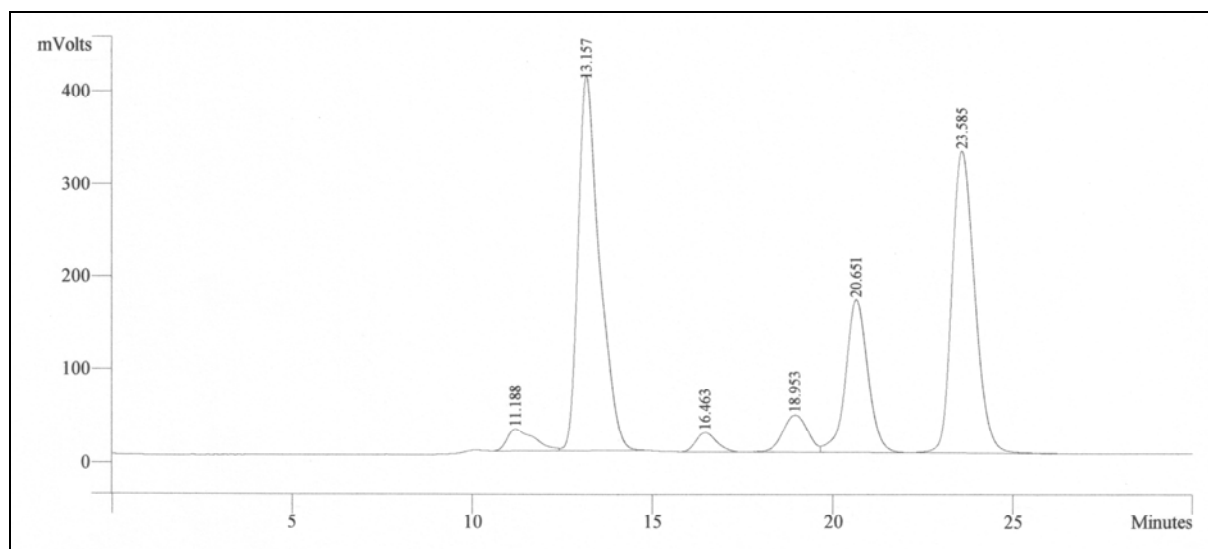


Figure II-23 : Profil chromatographique du milieu réactionnel xylitol/carbonate d'éthylène obtenu par HPLC-RI

Tableau II-23 : Profil chromatographique du milieu réactionnel xylitol/carbonate d'éthylène

<i>t_R</i> (min)	<i>Composé</i>	<i>Masse</i> (g/mol)
11,19	Dicarbonate de xylitol possédant un motif cyclocarbonate et une chaîne <i>O</i> -alokoxycarbobyle	266
~ 11,70	Dicarbonate d'éthylène glycol	238
13,16	Monocarbonate cyclique de xylitol (cycle à 5 chaînons)	178
	Monocarbonate d'éthylène glycol	150
16,46	Monocarbonate cyclique de xylitol (cycle à 6 chaînons)	178
18,96	Dicarbonate cyclique de xylitol	204
20,65	Ethylène glycol	62
	Dicarbonate cyclique de xylitol	204
23,59	Carbonate d'éthylène	88

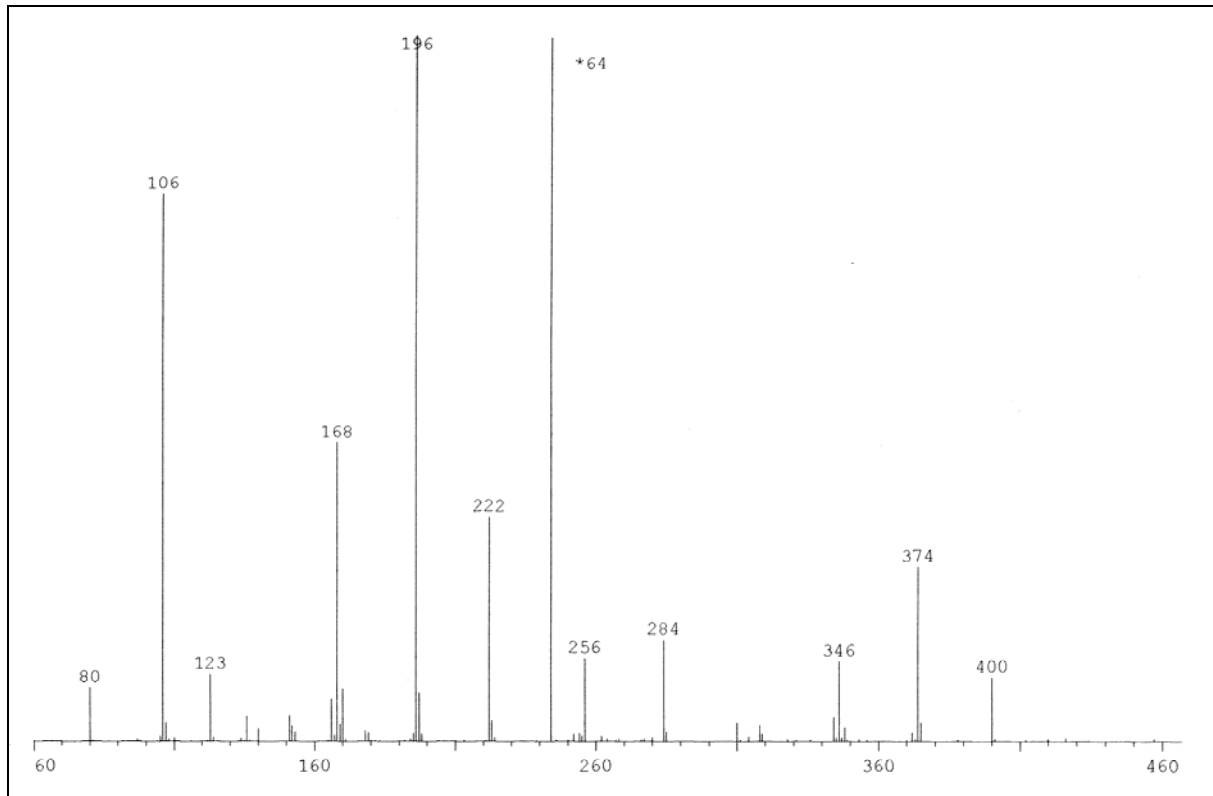


Figure II-24 : Spectre de masse CI NH₃ du milieu réactionnel xylitol/CE

Malgré les différences fondamentales entre les analyses par HPLC-RI et par spectrométrie de masse (CI NH₃), soit :

- analyse d'un de composés élués les uns après les autres / analyse d'un mélange
- détection en fonction des variations d'indice de réfraction / détection par ionisation du mélange,

on retrouve des résultats semblables d'un point de vue tant qualitatif que quantitatif.

Tableau II-9 : Abondance et attribution des ions obtenus par SM CI NH₃ pour le milieu réactionnel xylitol/CE

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
80	7,77	EG (NH ₄ ⁺)
106	77,38	CE (NH ₄ ⁺)
123	9,63	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
150	0,16	Monocarbonate de EG (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
151	3,80	Monocarbonate de EG (H ⁺)
152	2,32	Xylitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
168	42,30	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
170	7,56	Xylitol (NH ₄ ⁺)
178	1,64	Monocarbonate cyclique de xylitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
196	100	Monocarbonate cyclique de xylitol (NH ₄ ⁺)
222	31,82	Dicarbonate cyclique de xylitol (NH ₄ ⁺)
256	0,19	Dicarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
284	0,23	Dicarbonate mixte de xylitol (NH ₄ ⁺)
346	0,18	Dicarbonate linéaire de xylitol (NH ₄ ⁺)
374	0,39	Monocarbonate cyclique de xylitol (x2+NH ₄ ⁺)

8.4.2. Système réactif xylitol/carbonate de glycérol

Pour le milieu réactionnel xylitol/carbonate de xylitol, on détermine les composés suivants :

- à 13,09 et 16,26 minutes, les isomères à un motif carbonate cyclique pour m/z 179 ;
- à 18,88 minutes, l'adduit dicarbonate cyclique de xylitol / MeOH / H₂O. Le dérivé carbonaté semble être totalement masqué par la présence de cet adduit ;
- à 17,82 minutes, le carbonate de glycérol (m/z 119) et l'adduit correspondant (m/z 151).

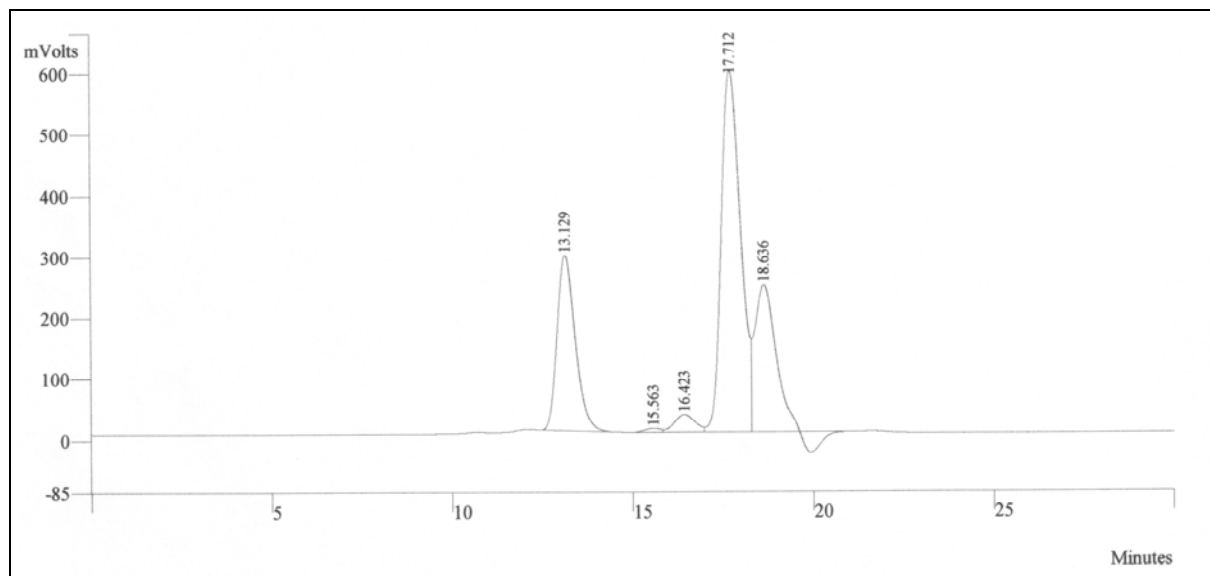


Figure II-25 : Profil chromatographique du milieu réactionnel xylitol/CG obtenu par HPLC-RI

Tableau II-10 : Profil chromatographique du milieu réactionnel xylitol/CG

t_R (min)	Composé	Masse (g/mol)
13,13	Monocarbonate cyclique de xylitol (cycle à 5 chaînons)	178
16,42	Monocarbonate cyclique de xylitol (cycle à 6 chaînons)	178
~ 18,9	Dicarbonate cyclique de xylitol ?	204
17,71	Carbonate de glycérol	118
18,64	Glycérol	92

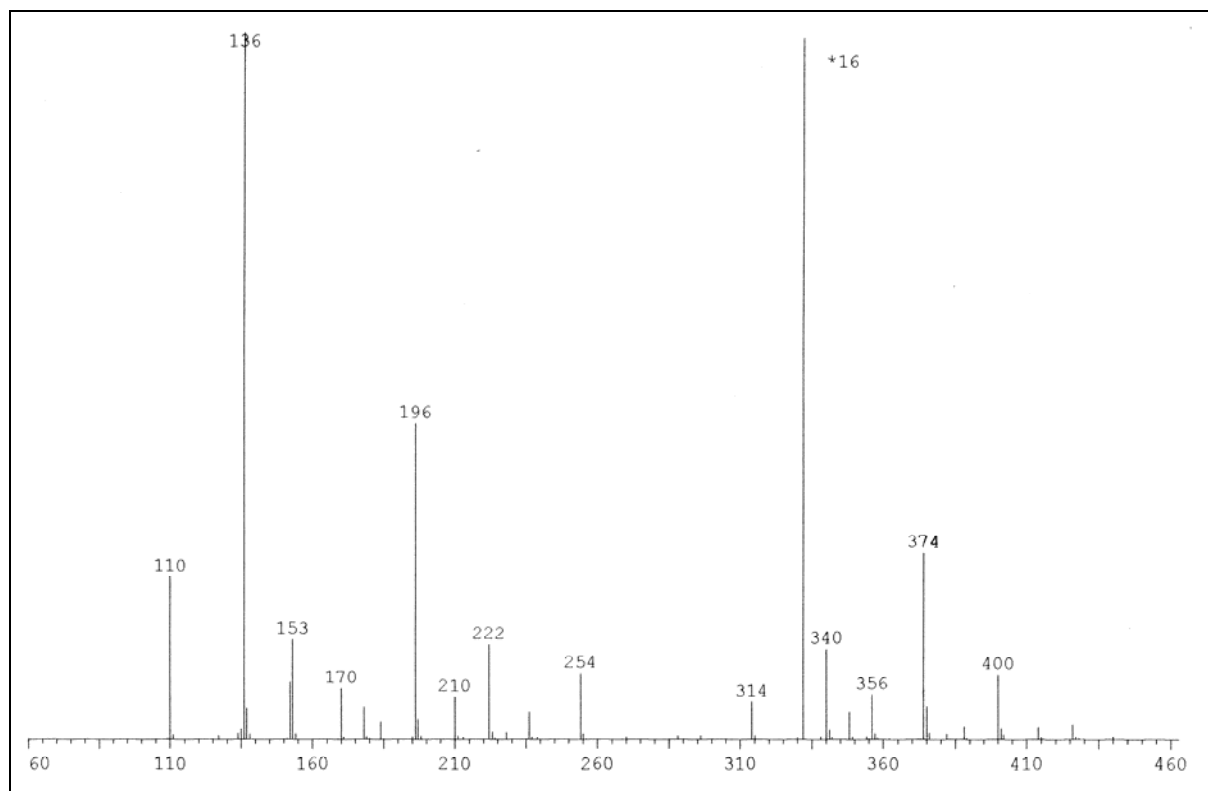


Figure II-241 : Spectre de masse CI NH₃ obtenu pour le milieu réactionnel xylitol/CG

Dans ce cas, la spectrométrie de masse révèle la présence d'un dérivé de xylitol totalement carbonaté, avec quatre hydroxyles impliqués dans la formation de deux carbonates cycliques, et le cinquième -OH fonctionnalisé par un carbonate linéaire.

Tableau II-11 : Abondance et attribution des ions obtenus par SM CI NH₃ pour le milieu réactionnel xylitol/CG

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
110	23,09	Gly (NH ₄ ⁺)
136	100	CG (NH ₄ ⁺)
152	8,26	Xylitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
153	14,25	CG (N ₂ H ₇ ⁺)
170	7,42	Xylitol (NH ₄ ⁺)
178	4,67	Monocarbonate cyclique de xylitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
196	44,78	Monocarbonate cyclique de xylitol (NH ₄ ⁺)
210	6,21	Monocarbonate lin. de glycérol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
228	1,13	Monocarbonate linéaire de glycérol (NH ₄ ⁺)
236	4,01	Dicarbonate mixte de glycérol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
254	9,55	Dicarbonate mixte de glycérol (NH ₄ ⁺)
270	0,59	Monocarbonate linéaire de xylitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
222	13,51	Dicarbonate cyclique de xylitol (NH ₄ ⁺)
284		Dicarbonate mixte de xylitol (NH ₄ ⁺)
288	0,68	Monocarbonate linéaire de xylitol (NH ₄ ⁺)
314	5,53	Dicarbonate mixte de xylitol (NH ₄ ⁺)
340	0,81	Tricarbonate avec deux motifs cycliques et un motif linéaire (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
374	1,66	Monocarbonate cyclique de xylitol (x2+NH ₄ ⁺)

8.5. Transcarbonatation à partir de l'érythritol

8.5.1. Système réactif érythritol/carbonate d'éthylène

➤ A 10,61 minutes, apparaît le dérivé d'érythritol à trois groupements carbonates : deux chaînes linéaires et une chaîne cyclique, comme le montre le spectre de masse pour m/z 325 (fig. II-27).

On envisage l'attribution des structures suivantes :

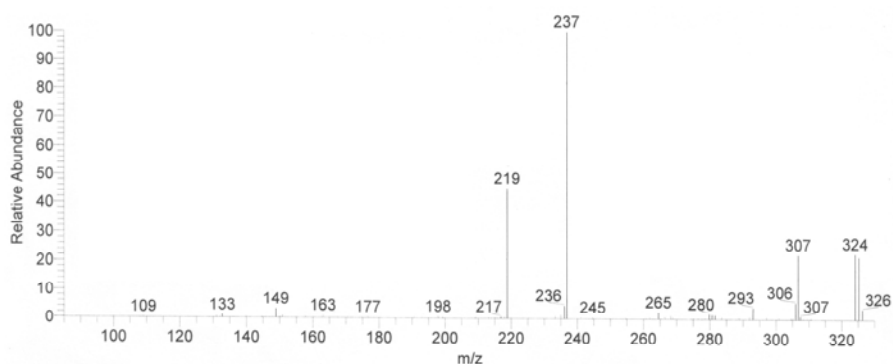
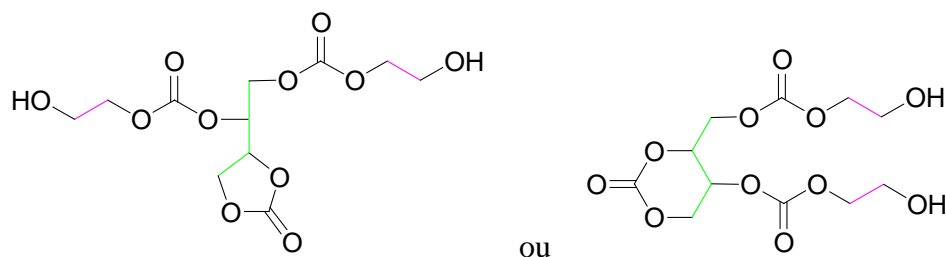


Figure II-27 : Spectre de masse pour m/z 325

Tableau II-27 : Ions-fragments induits pour m/z 325

<i>m/z</i>	<i>Attribution</i>
307	$[M - H_2O]^+$
237	$[M - CE]^+$
219	$[M - H_2O, CE]^+$
149	$[M - 2 CE]^+$

➔ A 11,99 minutes et m/z 237, il s'agit d'un dérivé avec deux groupements carbonates constitués par une fonction cyclique et une chaîne linéaire, caractérisé par analyse MS-MS. Le pic traîne légèrement (comme ceux des dérivés mixtes de sorbitol et de xylitol). On observe la perte des fragments $-CO-O-CH_2-CH_2-O-$ (CE), CO_2 , et H_2O et CH_2O .

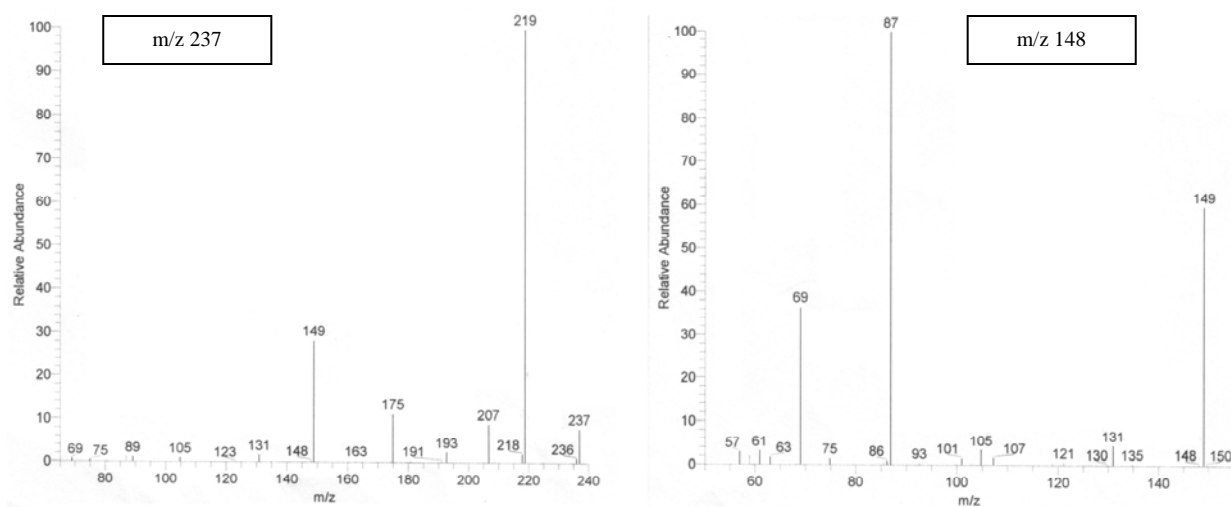


Figure II-28 : Spectres de masse pour m/z 237 et m/z 149

Tableau II-28 : Ions-fragments pour m/z 237

<i>m/z</i>	<i>Attribution</i>
219	$[M - H_2O]^+$
207	$[M - CH_2O]^+$
175	$[M - H_2O, CO_2]^+$
149	$[M - CE]^+$
131	$[M - H_2O, CE]^+$ ou $[M - H_2O, 2 CO_2]^+$
105	$[M - CE, CO_2]^+$

➤ A 14,87 minutes, il s'agit du dérivé monocarbonate cyclique de l'érythritol, comme le confirme le spectre de masse MS-MS pour m/z 149.

Tableau II-29 : Ions-fragments induits pour m/z 149

<i>m/z</i>	<i>Attribution</i>
131	$[M - H_2O]^+$
105	$[M - CO_2]^+$
87	$[M - H_2O, CO_2]^+$
69	$[M - 2 H_2O, CO_2]^+$

➤ A 16,19 minutes pour m/z 193, apparaît le dicarbonate cyclique d'érythritol associé à une molécule d'eau. On ne le détecte pas seul car vraisemblablement il forme un ou plusieurs adduits avec l'eau et/ou le méthanol.

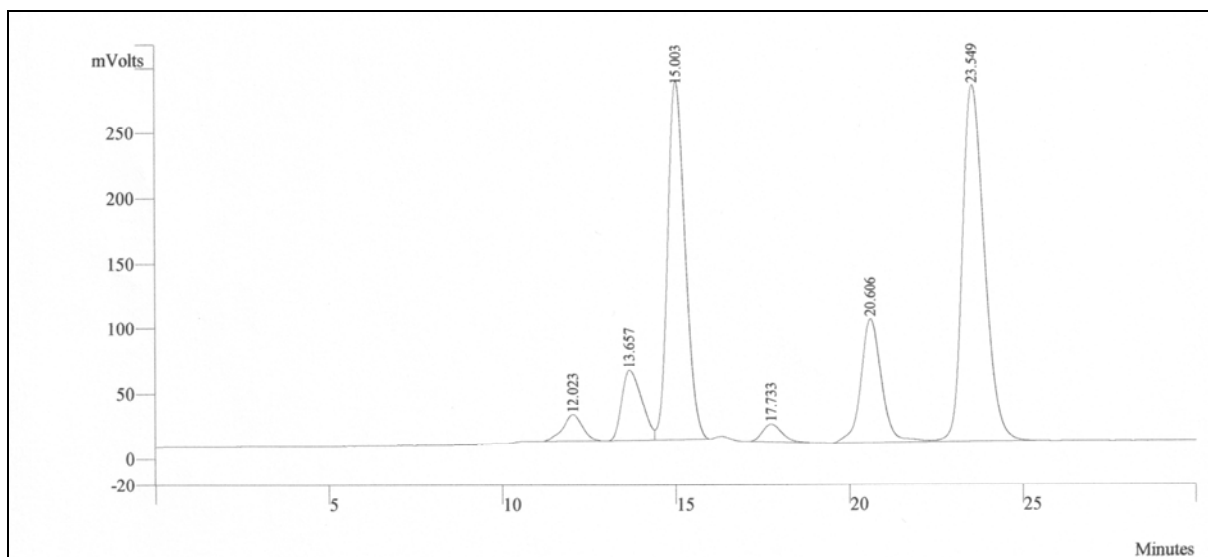


Figure II-29 : Profil chromatographique du milieu réactionnel érythritol/carbonate d'éthylène obtenu par HPLC-RI

Tableau II-30 : Profil chromatographique du milieu réactionnel érythritol/CE

t_R (min)	Composé	Masse (g/mol)
10,6*	Tricarbonate d'érythritol possédant un motif cyclocarbonate et deux chaînes <i>O</i> -alkyloxycarbonyle	324
~ 11,6	Dicarbonate d'éthylène glycol	238
12,02	Dicarbonate d'érythritol possédant un motif cyclocarbonate et une chaîne <i>O</i> -alkyloxycarbonyle	236
13,66	Monocarbonate d'éthylène glycol	150
15,00	Monocarbonate cyclique d'érythritol	148
17,73	Erythritol	122
20,61	Ethylène glycol	62
23,55	Carbonate d'éthylène	88

* valeur obtenue par HPLC-MS

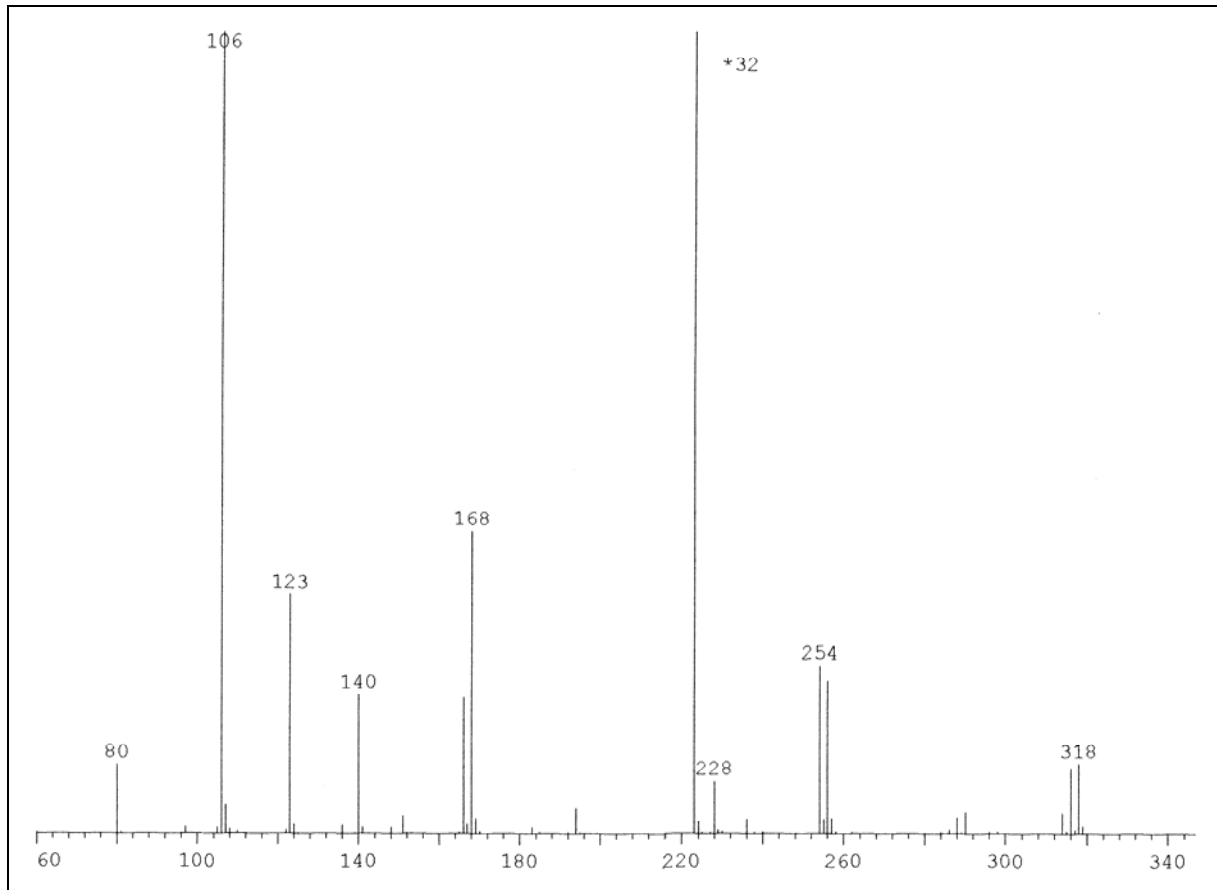


Figure II-30 : Spectre de masse CI NH₃ obtenu pour le milieu réactionnel érythritol/CE

Tableau II-12 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et l'érythritol

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Composé</i>
106	39,00	CE (NH ₄ ⁺)
122	2,58	Erythritol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
123	8,78	Erythritol (H ⁺) ou CE (N ₂ H ₇ ⁺)
140	20,22	Erythritol (NH ₄ ⁺)
148	4,42	Monocarbonate cycl. d'érythritol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
166	100	Monocarbonate cyclique d'érythritol (NH ₄ ⁺)
168	16,49	Monocarbonate d'EG (NH ₄ ⁺)
183	11,55	Monocarbonate cyclique d'érythritol (N ₂ H ₇ ⁺)
192	33,60	Dicarbonate cyclique d'érythritol (NH ₄ ⁺)
194	0,79	CE (x2+NH ₄ ⁺)
210	1,32	Monocarbonate lin. d'érythritol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
254	1,19	Dicarbonate cycl. et linéaire d'érythritol (NH ₄ ⁺)
314	10,45	Monocarbonate cyclique d'érythritol (x2+NH ₄ ⁺)

8.5.2. Système réactif érythritol/carbonate de glycérol

➤ A 11,19 minutes, il s'agit d'un dérivé mixte d'érythritol, possédant un groupement cyclocarbonate et une chaîne linéaire issue de l'ouverture du carbonate de glycérol avec m/z 267.

➤

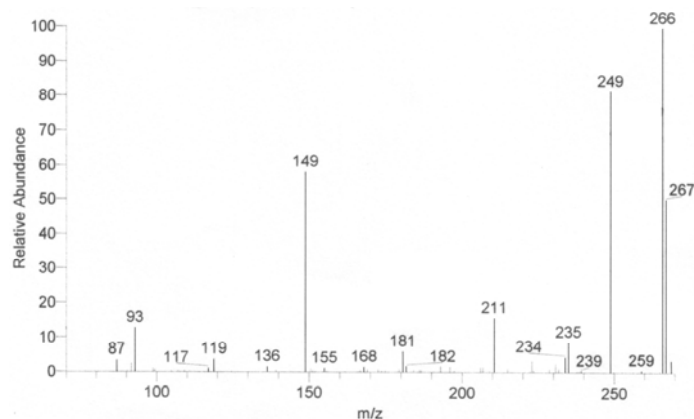


Figure II-31 : Spectre de masse m/z 267

Tableau II-13 : Ions-fragments induits pour m/z 267

<i>Masse (m/z)</i>	<i>Composé</i>
249	M – H ₂ O
149	M – CG

➤ A 11,84 minutes, pour m/z 211, on observe vraisemblablement le dérivé linéaire de glycérol ci-dessous :

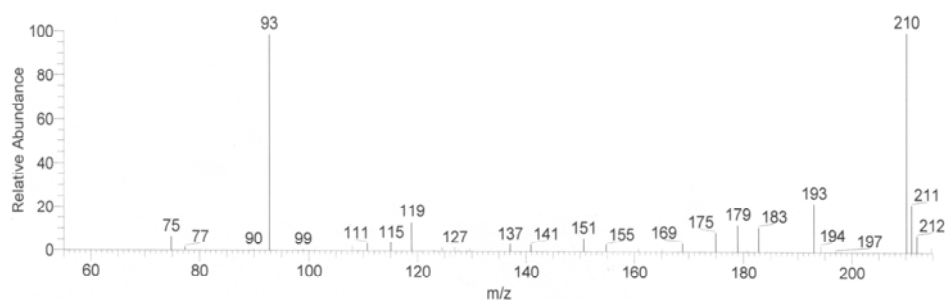


Figure II-32: Spectre de masse m/z 211

Tableau II-33 : Ions-fragments induits pour m/z 211

<i>m/z</i>	<i>Attribution</i>
193	[M – H ₂ O] ⁺
175	[M – 2 H ₂ O] ⁺
93	[M – CG] ⁺
75	[M – CG, H ₂ O] ⁺

➤ De façon analogue à 14,07 minutes apparaît le dérivé linéaire de carbonate de glycérol avec m/z 237.

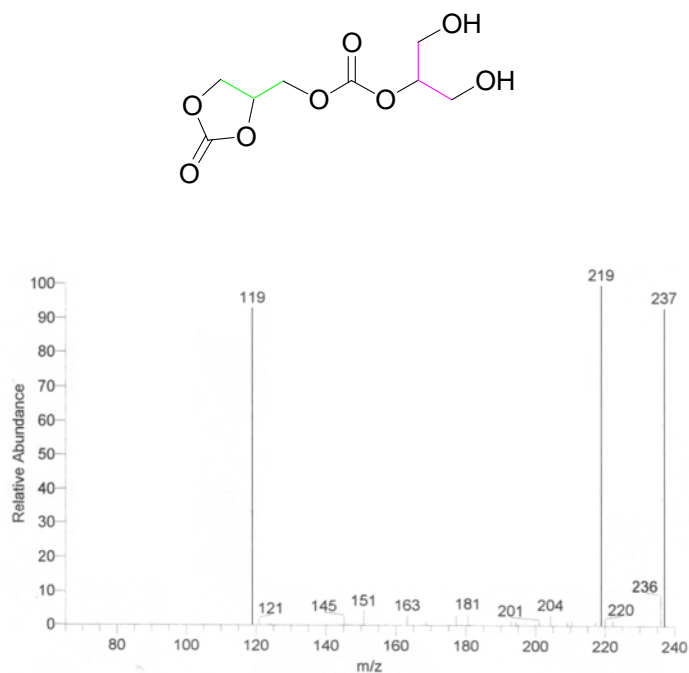


Figure II-33: Spectre de masse pour m/z 237

Tableau II-14 : Ions-fragments induits pour m/z 237

<i>Masse (m/z)</i>	<i>Attribution</i>
219	M – H ₂ O
119	M – CG

➤ A 16,24 minutes le dérivé à deux cycles carbonatés sous forme d'adduit de m/z 175, mais qui n'apparaît que sous forme d'adduit. Le pic, très haut et symétrique semble indiquer qu'il n'y a pas d'isomère mais un signal à 16,16 minutes se distingue à peine du bruit de fond.

Deux seules configurations sont envisageables :

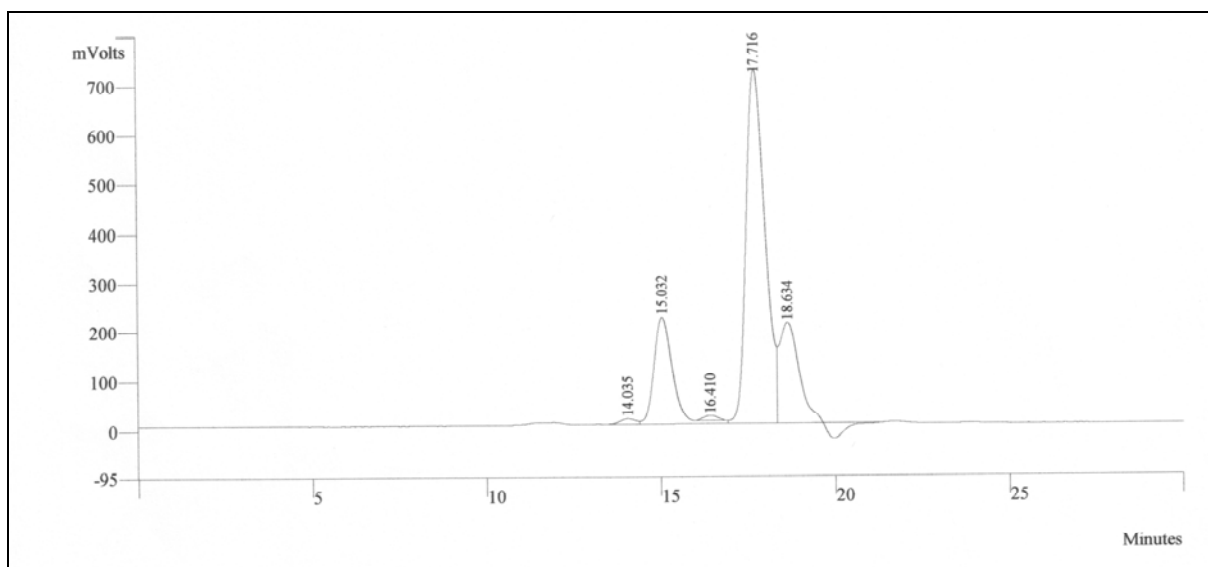
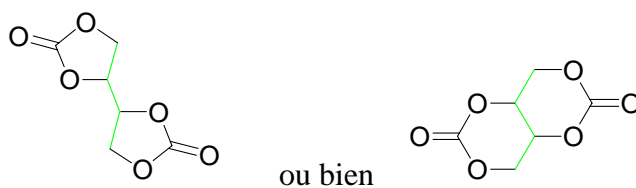


Figure II-34 : Profil chromatographique du milieu réactionnel érythritol/carbonate de glycérol obtenu par HPLC-MS

Tableau II-15 : Profil chromatographique du milieu réactionnel érythritol/CG

<i>t_R</i> (min)	Composé	Masse (g/mol)
11,2*	Dicarbonate d'érythritol possédant un motif cyclocarbonate et une chaîne <i>O</i> -alkyloxy-carbonyle	266
11,8*	Monocarbonate linéaire de glycérol	210
14,03	Dicarbonate mixte de glycérol possédant un motif cyclocarbonate et une chaîne <i>O</i> -alkyloxy-carbonyle	236
15,03	Monocarbonate cyclique d'érythritol	148
16,41	Dicarbonate cyclique d'érythritol	174
17,72	Erythritol	122
	Carbonate de glycérol	118
18,63	Glycérol	92

* valeurs obtenues par HPLC-MS

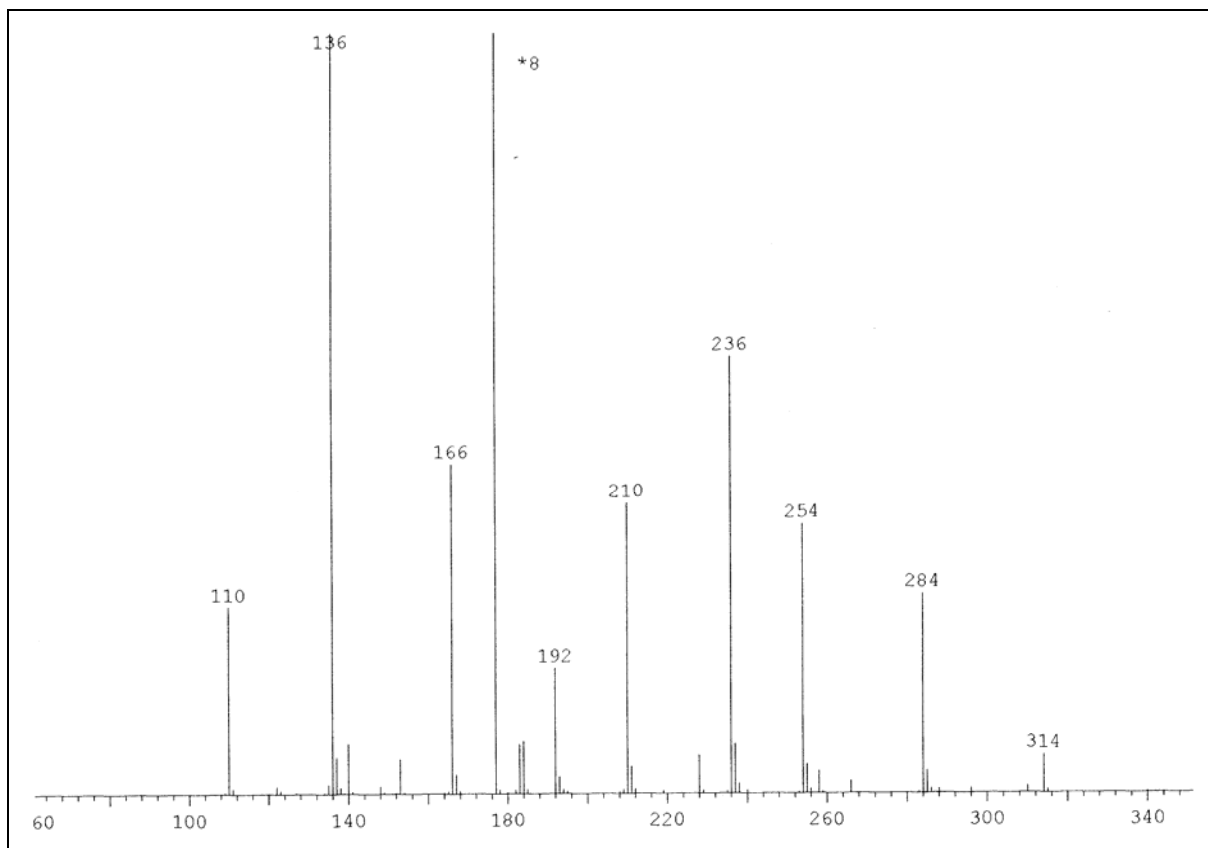


Figure II-35 : Spectre de masse IC NH₃ obtenu pour le milieu réactionnel érythritol/CG

Par ailleurs, lors d'essais complémentaires, on a observé que l'augmentation de la quantité de carbonate de glycérol ne permet pas d'aboutir à un système homogène après les cinq heures de réaction. Ainsi pour un ratio : nombre de groupes hydroxyles/nombre de groupements carbonates 2/5, on obtient un mélange biphasique. A l'issue de la filtration, on obtient le filtrat et une pâte solidaire du catalyseur.

Tableau II-16 : Attribution des ions obtenus par spectrométrie de masse IC NH₃ pour le milieu réactionnel érythritol/CG

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
110	24,60	Gly (NH ₄ ⁺)
119	0,13	CG (H ⁺)
123	0,57	Erythritol (H ⁺)
127	0,23	Gly (N ₂ H ₇ ⁺)
136	100	CG (NH ₄ ⁺)
140	6,60	Erythritol (NH ₄ ⁺)
148	1,11	Monocarbonate cycl. d'érythritol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
149	0,32	Monocarbonate cyclique d'érythritol (H ⁺)
153	4,66	CG (N ₂ H ₇ ⁺)
166	43,37	Monocarbonate cyclique d'érythritol (NH ₄ ⁺)
183	0,82	Monocarbonate cyclique d'érythritol (N ₂ H ₇ ⁺)
192	2,06	Dicarbonate cyclique d'érythritol (NH ₄ ⁺)
193	0,29	?
210	4,77	Monocarbonate linéaire de glycérol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
228	0,64	Monocarbonate linéaire de glycérol (NH ₄ ⁺)
236	7,18	Dicarbonate cycl. et lin. de glycérol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
254	4,42	Dicarbonate cyclique et linéaire de glycérol (NH ₄ ⁺) ou CG (x2+NH ₄ ⁺)
258	0,38	Monocarbonate linéaire d'érythritol (NH ₄ ⁺)
266	0,22	Dicarbonate cycl. et lin. d'érythritol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
284	3,27	Dicarbonate cyclique et lin. d'érythritol (NH ₄ ⁺)

8.6. Commentaires

Avant tout, l'observation des milieux réactionnels révèle à quel point la contribution des co-produits est déterminante quant à la solubilisation des composés. En effet, alors qu'initialement les polyols introduits restent en suspension, le mélange devient limpide dans les minutes qui suivent l'ajout du catalyseur.

D'un point de vue analytique, le couplage HPLC-MS est un outil d'autant plus performant pour la caractérisation de mélanges complexes, qu'il permet de détecter des molécules qui ne sont pas séparées par la chromatographie. La distinction de deux composés au même temps de

rétenion est possible à condition qu'ils aient des masses molaires différentes, et qu'ils soient présents en quantités comparables. Cet avantage s'est avéré salutaire dans certains cas, et en particulier pour l'identification d'adduits de dérivés cyclocarbonatés formés avec les petites molécules polaires comme l'eau et le méthanol.

La caractérisation des structures carbonatées produites a permis de mettre en évidence les nombreuses réactions d'échange de carbonates par transestérification. De nombreux dérivés ont été obtenus, avec des résultats cohérents pour les polyols en C4, C5, et C6, ainsi que pour l'éthylène glycol (C2). Les structures sont majoritairement cycliques, avec la rémanence de structures à chaîne ouverte *O*-alkoxycarbonyle.

De façon générale, les polyols étudiés possédant quatre à six groupes hydroxyles, différents isomères peuvent se former. La réactivité des fonctions alcools du saccharose a été étudiées [42] et les hydroxyles primaires sont indiqués comme les sites les plus réactifs lors de l'estérification [117]. Par conséquent, les groupes hydroxyles aux deux extrémités des polyols sont supposés être les premiers transformés en carbonates.

Concernant la cyclisation ultérieure générant les carbonates cycliques, on considère en général les cycles à six chaînons plus stables que ceux à cinq chaînons. Or cela n'est plus valable lorsque la molécule considérée possède une double liaison exocyclique [118] ; c'est alors la forme cyclique à cinq chaînons qui prévaut. Ainsi, c'est ce type de cycle qui prédomine pour les groupements cyclocarbonates. De plus, les études sur l'ouverture de carbonates cycliques parviennent aux mêmes conclusions quant à la plus grande stabilité des 1,3-dioxolan-2-ones, notamment par rapport aux 1,3-dioxan-2-ones [119]. Pour autant, la formation de ces derniers n'est pas exclue, mais résulte souvent d'une cyclisation contrainte par la protection des autres groupements hydroxyles en particulier. Enfin, rappelons que la cyclisation, par transestérification intramoléculaire, n'est pas systématique.

Les réactions d'échange de carbonates avec les mono- et disaccharides

9. De la diversité des structures issues de la fonctionnalisation des mono- et disaccharides : réactivité et contraintes stéréochimiques

Les différents carbonates potentiellement synthétisés à partir des monosaccharides sont considérés. L'hémiacétalisation intramoléculaire des oses entraîne la formation de cycles pyranose et furanose ; de nombreux produits carbonatés pourraient donc être attendus. Néanmoins, on assiste en général à une cyclisation sous forme d'hémiacétal cyclique à six chaînons ; la forme furanose est ainsi la plus communément rencontrée.

La transestérification avec le carbonate d'éthylène fournit des dérivés à chaîne carbonatée ouverte (ou pendante) $-O-CO-O-CH_2-CH_2-OH$. Pour un hexose, les structures envisageables sont nombreuses puisqu'il peut théoriquement se former des produits mono-, di-, tri-, tétra- ou pentacarbonatés à partir des cinq fonctions alcools disponibles, quelle que soit sa configuration. De semblables dérivés ont été obtenus, ainsi par exemple le tétra-*O*-(méthoxycarbonyl)-L-arabinose obtenu par réaction entre arabinose et esters chloroformiques (ou alkylchloroformiates $ROCOCl$) [120]. Néanmoins les hydroxyles primaires sont les plus réactifs comme l'indiquent Moh, Tang, et Tan, s'interrogeant sur le nombre d'isomères d'esters de saccharose envisageables à partir des huit groupes hydroxyles [117].

S'il y a ensuite réaction intramoléculaire avec un deuxième groupe hydroxyle, apparaissent alors des carbonates cycliques, de façon exclusive ou conjointe avec les carbonates à chaîne ouverte (*-O*-alkoxycarbonyle) produisant ainsi des produits mixtes. En outre, la réaction avec un second groupement hydroxyle peut également se produire par réaction intermoléculaire formant ainsi des ponts carbonates.

La compétition entre la réaction de transestérification intramoléculaire et la carbonatation par une nouvelle molécule de carbonate d'éthylène est illustré dans le cas du mannose figure

II-36. Il y a d'une part des considérations cinétiques, selon que l'attaque de la fonction carbonyle du carbonate d'éthylène avec ouverture du cycle est plus ou moins rapide que l'attaque de la fonction carbonyle du carbonate linéaire. D'autre part, il faut considérer l'encombrement stérique dû à la chaîne carbonatée ouverte qui limite l'approche du carbonate d'éthylène, et pouvant ainsi favoriser la transestérification intramoléculaire.

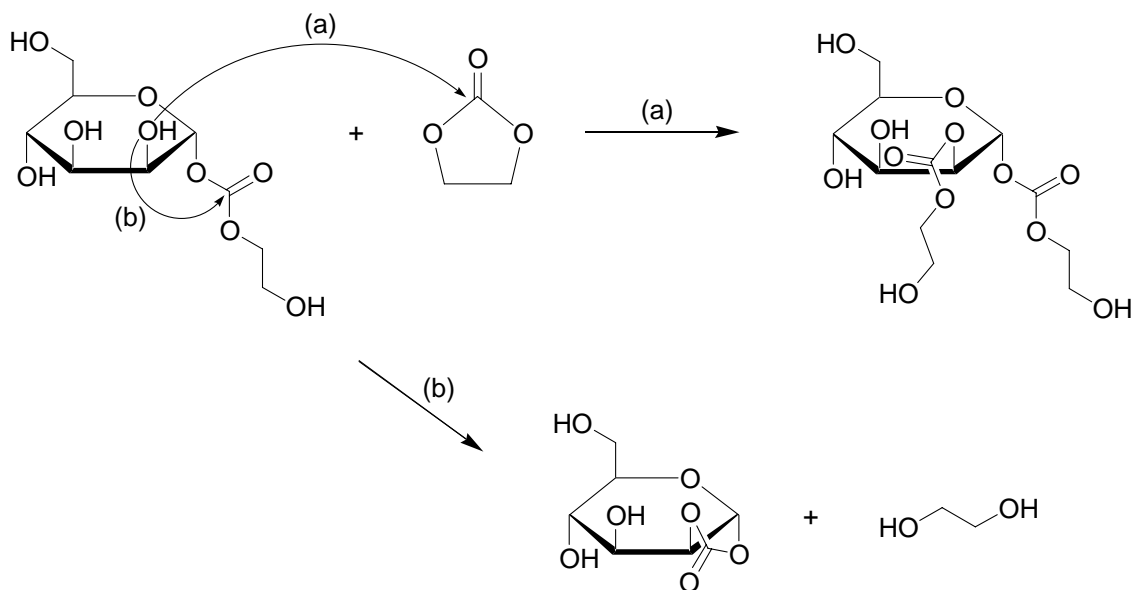


Figure II-36 : Compétition entre les réactions de transestérification intermoléculaire avec le carbonate d'éthylène (voie a) et intramoléculaire (voie b)

Dans la littérature, les raisons invoquées pour expliquer les différents résultats sont la stéréochimie et les conditions opératoires, soit :

- des considérations stériques (formation de l'acétal et positionnement des groupements hydroxyles)
- les effets de solvant
- le catalyseur utilisé.

La carbonatation à partir du phosgène favorise logiquement la formation de carbonates cycliques [120]. En revanche, l'utilisation d'alkylchloroformiates ou de 1,1-carbonyldiimidazole entraîne la formation de carbonates cycliques, linéaires et mixtes [120], les groupements hydroxyles libres n'étant pas systématiquement tous fonctionnalisés [121].

Selon Hough, Priddle, et Theobald, qui ont étudié la carbonatation des glucides, des carbonates cycliques se forment sur des groupements hydroxyles adjacents en positions *cis*, préférentiellement à partir d'hydroxyles primaires. En outre dans certains cas, notamment avec le mannose, le monosaccharide passe de la forme pyranose à la forme furanose (fig. II-37), facilitant ainsi la formation d'un deuxième dérivé cyclocarbonate à cinq chaînons [120].

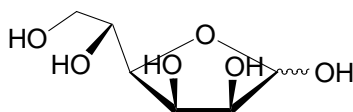


Figure II-342 : Forme furanose du D-mannose (ou D-mannofuranose)

Lorsque les groupements hydroxyles vicinaux sont en position *trans*, les dérivés -*O*-alkoxycarbonyles semblent se former majoritairement par rapport aux carbonates cycliques. Ce qui expliquerait la formation de produits issus de la voie (a) figure II-36. Cependant la formation de structures carbonatées cycliques *trans* est possible [122] et lorsque trois groupements hydroxyles sont laissés libres, il semble qu'un seul produit soit obtenu, possédant deux groupements carbonates : l'un cyclique et l'autre linéaire. La position du groupement cyclique est déduite de l'interprétation du spectre IR du produit.

10. Les échanges de carbonates par transestérification des monosaccharides

10.1. Carbonatation du mannose

Le D-mannose, présent en abondance dans la nature via les polysaccharides tels que le mannane [57], est choisi comme substrat (fig. II-38).

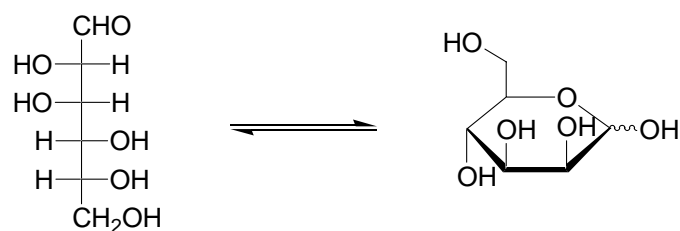


Figure II-38 : D-mannose

10.1.1. Carbonatation du mannose par le carbonate d'éthylène

La réaction d'échange de carbonates entre le mannose et le carbonate d'éthylène envisagée est indiquée figure II-39.



Figure II-39 : Carbonatation du mannose par le carbonate d'éthylène

Compte tenu du nombre d'hydroxyles sur le mannose, les structures des dérivés carbonatés de mannose sont potentiellement très nombreuses, c'est pourquoi elles ne sont pas représentées.

Les conditions de réaction sont les suivantes :

- un ratio nombre d'hydroxyles/nombre de carbonates = 1/10
- charge catalytique de résine Ambersep bicarbonatée = 3,5 g
- température = 80 °C
- agitation = 300 tr/min
- durée de réaction : 5 heures
- pression atmosphérique.

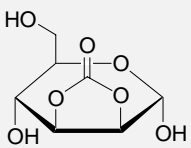
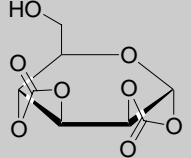
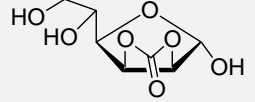
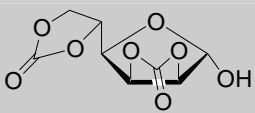
La seule différence avec les conditions expérimentales précédentes est le rapport nombre de -OH/nombre de -O-CO-O-, qui est ici largement en faveur du donneur de carbonate. Au cours de l'étude de la carbonatation des polyols, nous avons montré que le polyol co-produit est

aussi carbonaté et consomme donc en partie la source de carbonate. Le large excès vise ici à maintenir une large disponibilité du donneur de carbonate.

Après cinq heures de réaction, le milieu réactionnel est filtré afin d'éliminer le catalyseur. Une distillation sous pression réduite permet de soustraire l'éthylène glycol formé et le carbonate d'éthylène en excès.

Certains dérivés de mannose présentant des carbonates cycliques sont représentés dans le tableau II-37 afin d'illustrer les différentes structures possibles.

Tableau II-37 : Structures envisagées pour les carbonates cycliques de mannose

Dérivé carbonaté de mannose	Exemple
Monocarbonate cyclique à partir de la forme pyranose	
Dicarbonate cyclique à partir de la forme pyranose	
Monocarbonate cyclique à partir de la forme furanose	
Dicarbonate à partir de la forme furanose	

a) Analyse par spectroscopie IR

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet de confirmer la caractérisation des deux composés éliminés par distillation. L'éthylène glycol et le carbonate d'éthylène constituent effectivement les fractions récupérées.

L'analyse du spectre IR du résidu de distillation révèle la présence de bandes d'absorption à 1798 et 1787 cm^{-1} (fig. II-40). Ces valeurs diffèrent peu de celles indiquées dans le tableau II-38. Elles sont également proches des valeurs obtenues pour les bandes d'allongement des liaisons C=O du carbonate d'éthylène (1802 et 1774 cm^{-1}) et du carbonate de glycérol (1789 cm^{-1}). Les valeurs obtenues pour les bandes de carbonates sont :

- vibration d'élongation C-O-C : 1181 et 1080 cm^{-1}
- vibration de déformation C=O : 773 cm^{-1} .

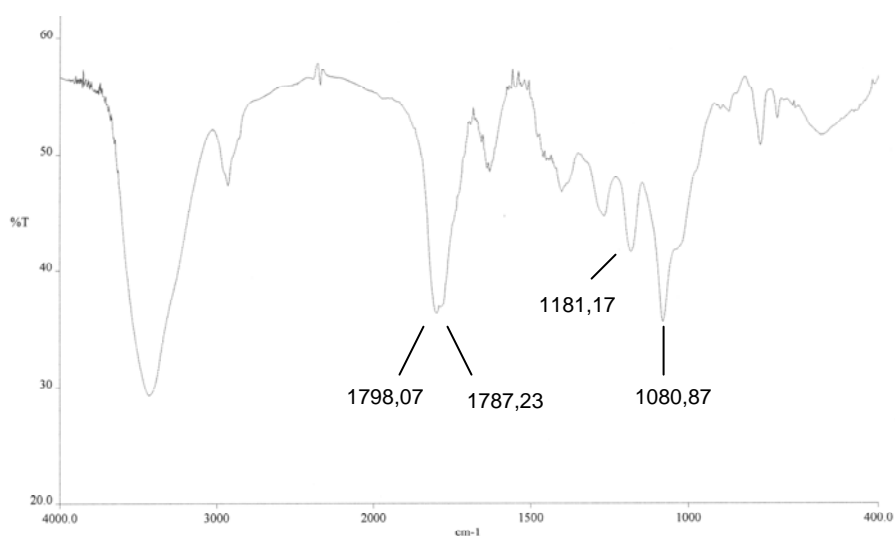


Figure II-40 : Spectre IR des produits de la carbonatation du mannose

Hough et coll. ont étudié différentes structures de carbonates de glucides, afin de distinguer les carbonates cycliques des carbonates à chaîne(s) ouverte(s) [123]. La bande d'absorption correspondant à l'élongation de la liaison C=O d'un groupement *O*-alkoxycarbonyle apparaît dans l'intervalle 1765-1750 cm^{-1} , alors que celle d'une liaison appartenant à un carbonate cyclique est décalée dans l'intervalle 1845-1800 cm^{-1} . Les valeurs

obtenues pour des dérivés carbonatés cycliques, linéaires et mixtes de mannose sont indiquées dans le tableau II-3. De plus Doane et coll. précisent que les bandes d'absorption situées dans la région 1844-1840 cm^{-1} correspondent à des carbonates cycliques formés à partir de deux groupements hydroxyles vicinaux en position *trans* [122]. Ils indiquent également qu'un dédoublement desdites bandes est caractéristique d'une structure *trans*.

Tableau II-38 : Nombres d'onde correspondant aux bandes d'absorption de l'élongation de la liaison C=O de groupements carbonates de mannose [123]

<i>Composé</i>	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
Méthyl-2,3,4,6-tétra- <i>O</i> -méthoxycarbonyl- α -D-mannopyranoside	1769, infl. 1759
Méthyl-2,3,4,6-tétra- <i>O</i> -éthoxycarbonyl- α -D-mannopyranoside	1763
2,3-carbonate de méthyl- α -D-mannopyranoside	1816, infl. 1800
2,3-carbonate de méthyl-4,6- <i>O</i> -benzylidène- α -D-mannopyranoside	1812*, 1752 (f)
2,3-carbonate de méthyl-4,6-di- <i>O</i> -méthoxycarbonyl- α -D-mannopyranoside	1828, 1761, 1750
2,3-carbonate de méthyl-4,6-di- <i>O</i> -éthoxycarbonyl- α -D-mannopyranoside	1840, 1762
2,3-carbonate de méthyl-4,6-di- <i>O</i> -benzyloxycarbonyl- α -D-mannopyranoside	1810, 1756

infl. = avec une inflexion

f = bande faible

* 1840, 1825 et 1809 cm^{-1} pour Doane et coll. [122]

Pour Bokadia et coll. qui ont préparé des carbonates cycliques *cis* et *trans* à partir de flavan-3,4-diols [124], non seulement deux bandes d'absorption sont obtenues pour certains carbonates de structure *cis*. Celles-ci apparaissent aussi à des valeurs inférieures à 1800 cm^{-1} . De plus, les bandes correspondant aux structures *trans* ne se situent pas exclusivement dans la région 1844-1840 cm^{-1} (tableau II-39). Enfin, les valeurs extraites de la littérature, se situent pour les carbonates acycliques, dans une zone élargie à l'intervalle 1765-1740 cm^{-1} [115, 125, 126].

**Tableau II-39 : Nombres d'onde $\nu_{C=O}$ de carbonates
cycliques à 5 chaînons [124]**

$\nu_{C=O} (cm^{-1})$ <i>structure trans</i>	$\nu_{C=O} (cm^{-1})$ <i>structure cis</i>
1845, 1818	1815, 1797
1828, 1795	1818, 1792
1842, 1810	1800, 1772
1826, 1805	1797

L'analyse infrarouge révèle donc la présence d'au moins un groupement cyclocarbonate, vraisemblablement d'une structure *cis* selon des considérations stéréochimiques, en 2,3 ou éventuellement en 5,6 avec la forme mannofuranose. En revanche, l'absence de bande dans la région 1765-1740 cm^{-1} indique qu'aucun groupement *O*-alkoxycarbonate ne s'est formé.

L'analyse approfondie des produits issus de la réaction de transcarbonatation du mannose est poursuivie à l'aide de deux outils analytiques suivants :

- la chromatographie liquide haute performance, afin d'identifier les composés connus du mélange réactionnel (mannose, carbonate d'éthylène et éthylène glycol), et d'évaluer le nombre de produits formés ;
- la spectrométrie de masse par ionisation chimique afin de valider la présence des structures carbonatées.

b) Analyse par HPLC

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 distillés (éthylène glycol et carbonate d'éthylène). Le mannose a également été identifié. Néanmoins, certains pics ne sont pas attribués et pourraient correspondre à des carbonates de mannose. Leurs temps de rétention sont compris entre ceux du mannose et du carbonate d'éthylène, à l'instar du carbonate de glycérol, qui possède à la fois une fonction alcool et un groupement cyclocarbonate.

Par ailleurs, la comparaison des compositions d'un brut réactionnel (après l'élimination du catalyseur) et d'un résidu de distillation, indique que la distillation entraîne la formation de produits supplémentaires en quantité importante. L'opération de distillation est pourtant réalisée sous vide partiel (à environ 1 mmHg), à température modérée (atteignant 100 – 110 °C maximum). Bien qu'efficace pour éliminer l'éthylène glycol produit et le carbonate d'éthylène en excès, la distillation perturbe l'interprétation de la synthèse étudiée. Par conséquent, les analyses des bruts réactionnels seront effectuées sans procéder à d'autre opération de séparation que l'élimination du catalyseur. Cela supprimera ainsi toute modification de la composition du milieu réactionnel subséquente à la réaction.

c) Analyse par spectrométrie de masse

Le spectre de masse obtenu par ionisation chimique positive à partir de l'ammoniac est représenté figure II-41. Le relevé des abondances des ions produits est indiqué dans le tableau II-40.

Des carbonates cycliques de mannose ont été synthétisés, avec un ou deux groupements cyclocarbonates. Néanmoins, il convient de préciser qu'un ion attribué à un dérivé monocarbonaté peut en fait être un fragment issu d'un dérivé polycarbonaté. En effet, bien que l'ionisation chimique soit une méthode d'ionisation douce, des ruptures de liaisons sont possibles, préférentiellement au niveau des liaisons C-O. Cependant, qu'il s'agisse de dérivés mono- ou dicarbonatés, confirmation est faite de la mise en oeuvre de la carbonatation du mannose, avec la certitude d'avoir synthétisé au moins un dérivé de mannose possédant deux groupements cyclocarbonates.

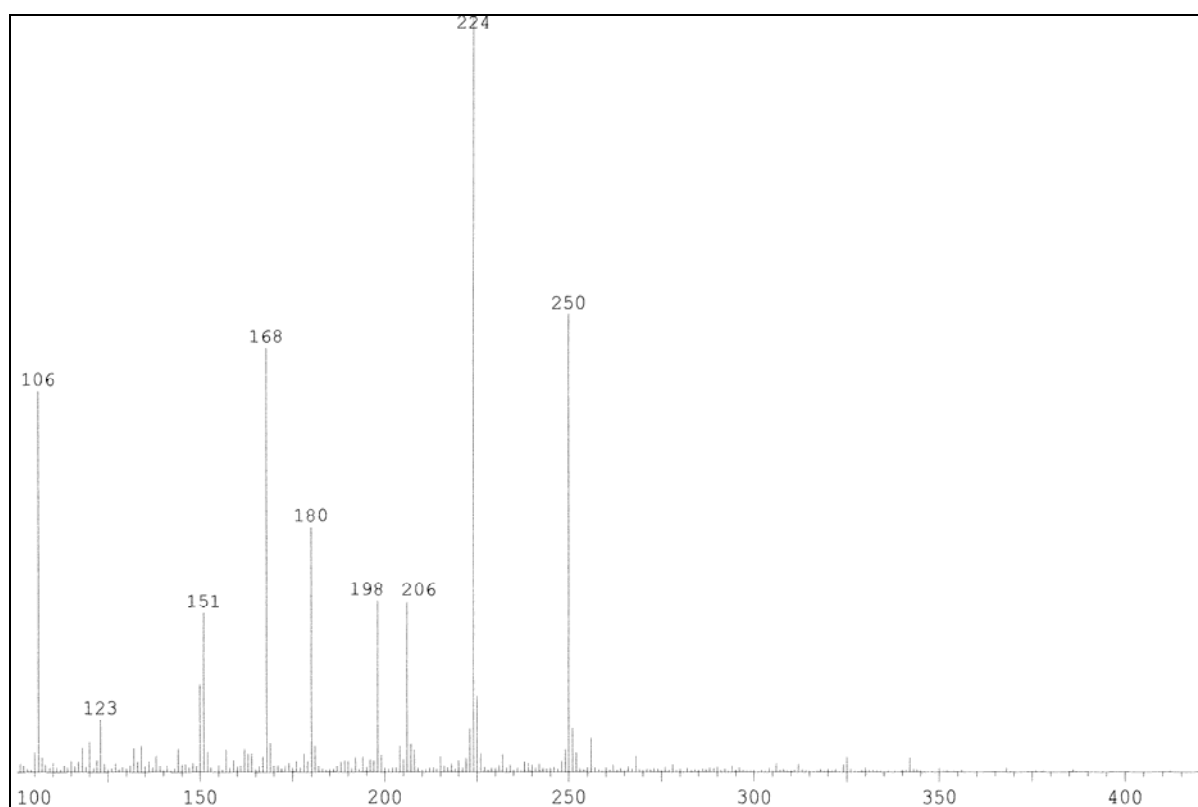


Figure II-41 : Spectre de masse des produits de la carbonation du mannose par le carbonate d'éthylène (brut réactionnel)

Tableau II-40 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse (IC NH₃)

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Composé</i>
224	100	Monocarbonate cyclique de mannose (NH ₄ ⁺)
250	60,30	Dicarbonate cyclique de mannose (NH ₄ ⁺)
168	55,87	Monocarbonate linéaire de l'EG (NH ₄ ⁺)
106	50,20	CE (NH ₄ ⁺)
180	32,35	D-mannose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
198	22,52	D-mannose (NH ₄ ⁺)
151	20,97	Monocarbonate linéaire de l'EG (NH ₄ ⁺)
206	22,32	Monocarbonate cycl. de mannose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
150	11,61	Monocarbonate linéaire de l'EG (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
123	6,91	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
256	4,55	Dicarbonate linéaire de l'EG (NH ₄ ⁺)

d) Conclusion

L'exploration du champ analytique nous permet d'en déduire :

- la formation de groupement(s) cyclocarbonate(s) via les bandes d'élongation caractéristiques de la liaison C=O révélées par la spectroscopie IR ;
- l'identification des composés, limitée aux substances connues, ce qui permet néanmoins de vérifier par HPLC la formation d'éthylène glycol co-produit de la réaction de transcarbonatation, et d'évaluer la composition du milieu réactionnel ;
- la présence de dérivés carbonatés, ainsi que leurs structures par spectrométrie de masse.

10.1.2. Carbonatation du mannose par le carbonate de glycérol

La réaction est la suivante (fig. II-42) :



Figure II-42 : Carbonatation du D-mannose par le carbonate de glycérol

Les essais effectués en remplaçant le carbonate d'éthylène par le carbonate de glycérol n'ont pas fourni de résultats définitivement convaincants.

Malgré la présence de carbonate de glycérol dans le milieu, l'analyse IR est suffisamment intéressante pour l'observation de la bande correspondant à l'élongation de la liaison C=O. En effet, on obtient une bande large à 1786 cm^{-1} avec un épaulement, ce qui correspond à une ou plusieurs structures de composés cyclocarbonates autres que le carbonate de glycérol, dont la bande $\nu_{\text{C=O}}$ apparaît à 1789 cm^{-1} . En revanche il est délicat, voire impossible, de prétendre à une interprétation plus approfondie du spectre IR dans le cas de ce mélange, où réactifs et produits possèdent les mêmes groupements fonctionnels.

En outre, l'analyse par HPLC fait apparaître des produits non identifiés dont les temps de rétention sont analogues à ceux des produits obtenus en utilisant le carbonate d'éthylène comme source de carbonate. Cependant dans ce dernier cas, les produits sont moins nombreux et les pics correspondants mieux définis, ce qui signifie que la sélectivité est meilleure.

Enfin, la spectrométrie de masse indique la présence de monocarbonate cyclique de mannose, mais en très faible quantité.

10.1.3. Efficacité des catalyseurs

Afin de compléter les résultats précédents, on effectue des essais avec différents catalyseurs.

Les conditions expérimentales sont définies comme suit :

- un rapport molaire D-mannose/carbonate de glycérol de 1/4
- une charge catalytique de 4 % de la masse totale
- une température de 80 °C
- une agitation de 300 tr/min
- une durée de réaction de 5 heures
- pression atmosphérique.

Les catalyseurs testés sont :

- un catalyseur acide liquide : l'acide sulfurique H_2SO_4
- un catalyseur acide solide : une résine macroporeuse acide (H^+)
- des catalyseurs basiques en solution : KOH, K_2CO_3 , $KHCO_3$
- des catalyseurs basiques solides : la résine macroporeuse sous forme HO^- (forme brute) et sous forme HCO_3^- (forme permutée)
- un sel métallique : $ZnSO_4$.

Les performances des catalyseurs sont évaluées d'après la composition des bruts réactionnels. L'analyse est faite par HPLC en étudiant la conversion du mannose et la

formation du glycérol d'une part, et la conversion du carbonate de glycérol et la formation du glycérol d'autre part. On considère les rapports entre la consommation du mannose ou du carbonate de glycérol, et la production de glycérol. Des résultats intéressants, en terme de consommation des réactifs et de formation du glycérol, ont été obtenus avec les catalyseurs basiques, en catalyse homogène avec KOH et les carbonates K_2CO_3 et $KHCO_3$, ainsi que par catalyse hétérogène avec la résine sous formes HO^- et HCO_3^- . De plus, les profils chromatographiques des bruts réactionnels obtenus avec $KHCO_3$ et K_2CO_3 sont superposables et pratiquement identiques.

Les résultats de l'activité catalytique de $ZnSO_4$ sont comparables à ceux de la résine sous forme bicarbonatée. Tous deux sont de catalyseurs bifonctionnels, avec des sites de complexation anioniques et cationiques. L'activité catalytique du sulfate de zinc intervient par l'intermédiaire d'un complexe entre le cation métallique et les groupes hydroxyles [4]. De tels complexes entre cations métalliques et polyols [127], en particulier avec les glucides, sont actuellement l'objet de recherches afin de comprendre leur rôle dans les processus biologiques [128, 129]. Le type de complexe de coordination envisageable est illustré figure II-43 par un ligand simple de type bidenté.

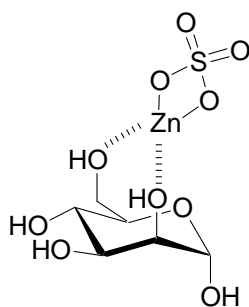


Figure II-43 : Exemple de ligand entre le mannose et le sulfate de zinc

En revanche les catalyseurs acides ne sont pas adaptés à la réaction : le carbonate de glycérol n'est presque pas consommé, peu de glycérol se forme, et de nombreux produits apparaissent, lorsque l'on utilise H_2SO_4 ou la résine acide.

Les résultats obtenus à l'issue de ces essais n'ont pour objectif que d'indiquer une tendance : ils confirment les performances des catalyseurs basiques lors de leur mise en œuvre avec les réactions de transcarbonatation.

10.2. Etude complémentaire

Nous soumettons différents types de structures polyhydriques aux conditions de carbonatation afin d'étudier la fonctionnalisation des différents substrats.

Les conditions expérimentales sont définies comme suit :

- un rapport molaire substrat polyhydroxylé/carbonate d'éthylène de 1/10
- une charge catalytique de 1,5 g de résine HCO_3^- (soit 2 méq)
- une température de 80 °C
- une agitation de 300 tr/min
- une durée de réaction de 5 heures
- pression atmosphérique.

L'analyse des bruts réactionnels est effectuée par spectrométrie de masse IC NH_3 , afin de valider la présence de dérivés carbonatés, le cas échéant.

Les polyols testés sont indiqués dans le tableau II-41. Les résultats obtenus sont donnés de façon détaillée dans les tableaux II-42 à II-55.

Tableau II-41 : Polyols testés comme substrat dans la transestérification à partir de carbonate d'éthylène

Famille	Nom	
Polyol en C4	Erythritol	
Monosaccharide en C5	D-xylose	
Monosaccharides en C6 (aldoses, cétose et dérivé)	D-glucose	D-galactose
	D-fructose	L-rhamnose
Alcools de sucre (ou alditols) en C6	D-mannitol	D-sorbitol

10.2.1. Polyol en C4 : l'érythritol

Tableau II-17 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et l'érythritol

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
166	100	Monocarbonate cyclique d'érythritol (NH ₄ ⁺)
106	39,00	CE (NH ₄ ⁺)
192	33,60	Dicarbonate cyclique d'érythritol (NH ₄ ⁺)
140	20,22	Erythritol (NH ₄ ⁺)
168	16,49	Monocarbonate d'EG (NH ₄ ⁺)
183	11,55	Monocarbonate cyclique d'érythritol (N ₂ H ₇ ⁺)
314	10,45	Monocarbonate cyclique d'érythritol (x2+NH ₄ ⁺)
123	8,78	Erythritol (H ⁺) ou CE (N ₂ H ₇ ⁺)
148	4,42	Monocarbonate cycl. d'érythritol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
122	2,58	Erythritol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
210	1,32	Monocarbonate lin. d'érythritol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
254	1,19	Dicarbonate cycl. et linéaire d'érythritol (NH ₄ ⁺)
194	0,79	CE (x2+NH ₄ ⁺)

Le composé représente l'ion produit indiqué sous la forme : Molécule (nature de l'ion).

Les dérivés carbonatés sont largement présents ; ce sont majoritairement des dérivés d'érythritol avec un et deux groupements cyclocarbonates. Il est intéressant de constater que la fonctionnalisation est partielle, et que la cyclisation (double carbonatation) ne se fait pas toujours puisque apparaissent des molécules d'érythritol porteur d'une chaîne *O*-alkoxycarbonate, seule ou avec également un groupement cyclocarbonate.

Concernant la formation de carbonates dans les conditions définies, la transcarbonatation à partir d'érythritol et de carbonate d'éthylène entraîne la synthèse de :

- carbonates cycliques d'érythritol totalement ou partiellement fonctionnalisés, majoritaires ;
- carbonates mixtes d'érythritol en quantité mineure ;
- monocarbonate d'éthylène glycol, co-produit de la réaction d'échange de carbonate entre l'érythritol et le carbonate d'éthylène.

Le monocarbonate cyclique d'érythritol, dont l'abondance est la plus élevée, est aussi le composé qui apparaît sous le plus grand nombre de formes ionisées.

10.2.2. Monosaccharide en C5 : le xylose

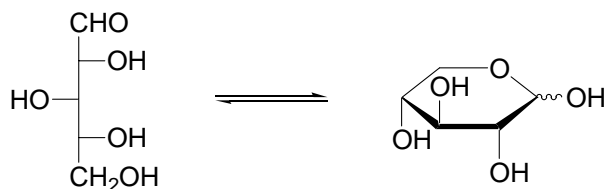


Figure II-44 : D-xylose

Tableau II-18 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le xylose

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
123	19,64	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
194	15,89	Monocarbonate cyclique de xylose (NH ₄ ⁺) ou CE (x2+NH ₄ ⁺)
168	13,57	Xylose (NH ₄ ⁺)
150	5,74	Xylose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O) ou monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
211	2,85	Monocarbonate cyclique de xylose (N ₂ H ₇ ⁺) ou CE (x2+N ₂ H ₇ ⁺)
80	2,82	EG (NH ₄ ⁺)
151	2,09	Xylose (H ⁺) ou monocarbonate de EG (H ⁺)
89	1,22	CE (H ⁺)
88	0,56	CE (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)

Dans le cas du xylose, on peut seulement supposer la formation de dérivé possédant un motif cyclocarbonate. La stéréochimie de l'hémiacétal est favorable à la fonctionnalisation des hydroxyles en position *cis* en 1,2, mais il est surprenant qu'aucun dérivé *O*-alkoxycarbonyle ne soit obtenu. En outre, la présence prédominante du carbonate d'éthylène laisse penser que la source de carbonate a été peu transformée, ce que la faible quantité d'éthylène glycol (et de ses éventuels dérivés carbonatés) confirme.

10.2.3. Monosaccharides en C6 et dérivé

a) Le galactose

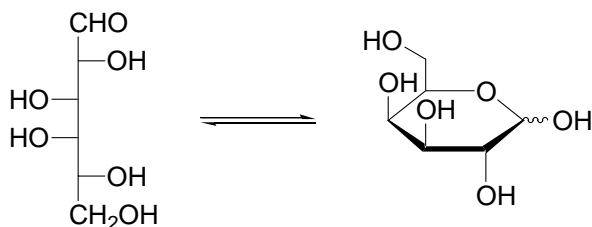


Figure II-45 : D-galactose

Tableau II-19 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le galactose

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
168	25,53	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
123	17,74	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
80	8,50	EG (NH ₄ ⁺)
206	3,80	Monocarbonate cycl. de galactose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
224	2,73	Monocarbonate cyclique de galactose (NH ₄ ⁺)
180	1,63	Galactose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
256	1,35	Dicarbonat de EG (NH ₄ ⁺)
89	1,33	CE (H ⁺)
250	1,04	Dicarbonat cyclique de galactose (NH ₄ ⁺)
192	1,02	?
181	0,66	Galactose (H ⁺)
194	0,85	CE (x2+NH ₄ ⁺)
268	0,54	Monocarbonate lin. de galactose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
88	0,50	CE (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)

Outre la présence de monocarbonates cycliques, on constate l'apparition de dicarbonate cyclique de galactose, favorisée par deux paires de groupements hydroxyles en position *cis* (1,2 et 3,4). Un dérivé *O*-alkoxycarbonyl apparaît également. D'autre part, l'éthylène glycol formé a été transformé en dérivés carbonatés, principalement en monocarbonates.

b) Le glucose

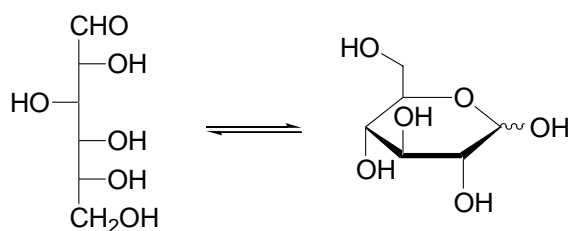


Figure II-46 : D-glucose

Après filtration afin d'éliminer le catalyseur, on récupère le filtrat d'une part, et la résine avec une poudre blanche d'autre part. Les deux phases sont analysées séparément.

Tableau II-20 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le glucose (filtrat)

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
123	81,27	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
168	17,79	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
194	9,84	CE (x2+NH ₄ ⁺)
140	7,10	?
256	5,43	Dicarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
206	1,96	Monocarbonate cycl. de glucose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
185	1,87	Monocarbonate de EG (N ₂ H ₇ ⁺)
211	1,59	CE (x2+N ₂ H ₇ ⁺)
223	1,41	?
318	0,94	Monocarbonate de EG (x2+NH ₄ ⁺)
294	0,83	Dicarbonate cycl. et lin. de glucose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
224	0,63	Monocarbonate cyclique de glucose (NH ₄ ⁺)
180	0,59	Glucose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
80	0,39	EG (NH ₄ ⁺)
268	0,39	Monocarbonate linéaire de glucose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
250	0,27	Dicarbonate cyclique de glucose (NH ₄ ⁺)
198	0,26	Glucose (NH ₄ ⁺)
207	0,20	Monocarbonate cyclique de glucose (H ⁺)

Tableau II-21 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le glucose (solide)

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
198	65,70	Glucose (NH ₄ ⁺)
123	50,95	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
168	11,99	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
206	7,74	Monocarbonate cycl. de glucose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
97	5,86	EG (N ₂ H ₇ ⁺)
215	5,74	Glucose (N ₂ H ₇ ⁺)
180	5,01	Glucose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
232	3,83	Dicarbonate cyclique de glucose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
80	3,15	EG (NH ₄ ⁺)
250	2,39	Dicarbonate cyclique de glucose (NH ₄ ⁺)
140	2,21	?
223	2,13	?

Concernant la phase solide, les principales différences observées, par rapport à la composition du filtrat, sont :

- la présence de glucose en quantité relative supérieure
- la diminution des abondances relatives des dérivés carbonatés à chaînes ouvertes, voire leur disparition.

Globalement, on retrouve des résultats semblables à ceux obtenus à partir du galactose. Cependant dans le cas du glucose, on constate une diversification des dérivés carbonatés puisque l'on recense :

- des mono- et dicarbonates cycliques
- des dérivés avec un motif *O*-alkoxycarbonyle
- des dérivés mixtes possédant un groupement cyclocarbonate et une chaîne carbonatée linéaire.

Ceci s'explique par les positions respectives des groupements hydroxyles de la forme pyranose. En effet, aucun des hydroxyles vicinaux n'est en position *cis*, ce qui défavorise la transestérification intramoléculaire des chaînes *O*-alkoxycarbonyles.

c) Le fructose

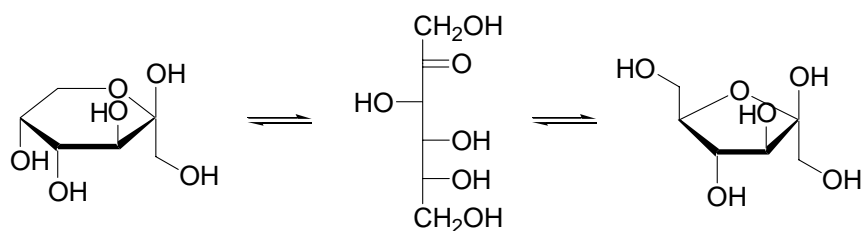


Figure II-47 : D-fructose

Tableau II-47 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le fructose

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
224	100	Monocarbonate cyclique de fructose (NH_4^+)
106	82,50	CE (NH_4^+)
123	62,00	CE (N_2H_7^+)
168	39,18	Monocarbonate de EG (NH_4^+)
198	33,44	Fructose (NH_4^+)
180	28,13	Fructose ($+\text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$)
241	22,54	Monocarbonate cyclique de fructose (N_2H_7^+)
312	7,59	Dicarbonate cycl. et linéaire de fructose (NH_4^+)
430	5,78	Monocarbonate cyclique de fructose ($x2+\text{NH}_4^+$)
256	4,97	Dicarbonate de EG (NH_4^+)
250	4,02	Dicarbonate cyclique de fructose (NH_4^+)
206	3,43	Monocarbonate cycl. de fructose ($+\text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$)
80	2,73	EG (NH_4^+)
194	2,60	CE ($x2+\text{NH}_4^+$)
268	1,75	Monocarbonate lin. de fructose ($+\text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$)
286	1,75	Monocarbonate linéaire de fructose (NH_4^+)

Comme avec l'érythritol, la transcarbonatation entre le fructose et le carbonate d'éthylène entraîne la formation de nombreux produits carbonatés, directement et issus de la carbonatation subséquente de l'éthylène glycol formé :

- les carbonates cycliques de fructose, à un et deux groupements cyclocarbonates

- les carbonates mixtes de fructose, portant un groupement cyclocarbonate et une chaîne *O*-alkoxycarbonyle
- les carbonates linéaires de fructose
- les mono- et dicarbonates linéaires de l'éthylène glycol.

d) Le rhamnose

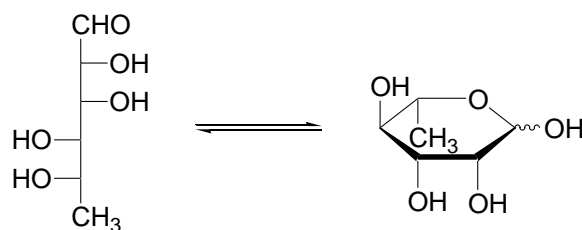


Figure II-48 : L-rhamnose (ou 6-désoxy-L-mannose)

Tableau II-48 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le rhamnose

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
208	100	Monocarbonate cyclique de rhamnose (NH ₄ ⁺)
106	83,51	CE (NH ₄ ⁺)
123	14,75	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
168	37,67	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
164	17,24	Rhamnose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
182	14,97	Rhamnose (NH ₄ ⁺)
256	3,32	Dicarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
225	2,79	Monocarbonate cyclique de rhamnose (N ₂ H ₇ ⁺)
296	1,68	Dicarbonate cycl. et linéaire de rhamnose (NH ₄ ⁺)
165	1,36	Rhamnose (H ⁺)
194	1,21	CE (x2+NH ₄ ⁺)
274	1,20	?
80	0,99	EG (NH ₄ ⁺)
252	0,93	Monocarbonate lin. de rhamnose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
398	0,73	Monocarbonate cyclique de rhamnose (x2+NH ₄ ⁺)

Comme lors de la carbonatation de l'érythritol et du fructose, le dérivé possédant un motif cyclocarbonate prédomine et apparaît sous la plupart des formes ionisées envisageables. Les autres carbonates sont :

- des monocarbonates linéaires de rhamnose
- des carbonates mixtes, avec deux groupement carbonates, l'un cyclique, l'autre linéaire,
- le monocarbonate linéaire dérivé de l'éthylène glycol
- le dicarbonate linéaire issu également de la carbonatation de l'éthylène glycol.

La formation de dérivés carbonatés de l'éthylène glycol étant conditionnée par la réaction de transcarbonatation entre le carbonate d'éthylène et le rhamnose, il est logique que ces carbonates puissent apparaître en quantités non négligeables.

10.2.4. Polyols en C6

a) Le mannitol

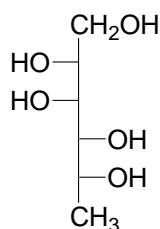


Figure II-49 : D-mannitol

On observe des dérivés possédant un, deux ou trois groupements cyclocarbonates. La formation de tricarbone cyclique de mannitol, bien que ce dernier n'apparaisse qu'en très faible quantité, implique la carbonatation des six hydroxyles du mannitol ; la fonctionnalisation est quasi totale.

On note aussi la présence des produits issus de la carbonatation de l'éthylène glycol.

Tableau II-49 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le mannitol

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
123	25,26	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
168	21,30	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
208	11,80	Monocarbonate cycl. de mannitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
151	8,50	Monocarbonate de EG (H ⁺)
226	6,50	Monocarbonate cyclique de mannitol (NH ₄ ⁺)
234	5,91	Dicarbonate cyclique de mannitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
252	3,05	Dicarbonate cyclique de mannitol (NH ₄ ⁺)
182	1,54	Mannitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
209	1,49	Monocarbonate cyclique de mannitol (H ⁺)
194	0,44	CE (x2+NH ₄ ⁺)
256	0,34	Dicarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
183	0,32	Mannitol (H ⁺)
278	0,14	Tricarbonate cyclique de mannitol (NH ₄ ⁺)

b) Le sorbitol

Tableau II-22 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le sorbitol

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
168	62,71	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
151	37,05	Monocarbonate de EG (H ⁺)
123	12,81	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
252	8,85	Dicarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
226	6,13	Monocarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
256	1,55	Dicarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
208	1,49	Monocarbonate cycl. de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
194	1,30	?
150	0,98	Monocarbonate de EG (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
234	0,73	Dicarbonate cyclique de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
209	0,68	Monocarbonate cyclique de sorbitol (H ⁺)
278	0,20	Tricarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)

On trouve des résultats analogues aux précédents. Comme avec le mannitol, la transcarbonatation entre le sorbitol et le carbonate d'éthylène entraîne la formation de :

- carbonates cycliques de sorbitol avec un, deux ou trois groupements cyclocarbonates
- mono- et dicarbonates de l'éthylène glycol.

Autre similitude : aucun dérivé *O*-alkoxycarbone ne se forme à partir du polyol en C6. Ainsi avec ces polyols, la cyclisation semble donc se produire de façon systématique. Ceci s'explique par le grand nombre de degrés de liberté des alditols par rapport aux monosaccharides. En effet ces derniers en se cyclisant sous forme d'hémiacétals figent les groupements hydroxyles en positions *cis* et *trans*, ce qui peut restreindre la formation des carbonates cycliques. En revanche, la libre rotation autour des liaisons C-C permet d'adopter la conformation imposant le moins de contraintes aux groupements hydroxyles, et à leur fonctionnalisation sous forme de carbonates cycliques.

11. Essais de carbonatation des disaccharides

Les conditions expérimentales sont identiques à celles mises en œuvre avec les monosaccharides.

11.1. Le saccharose (ou sucrose)

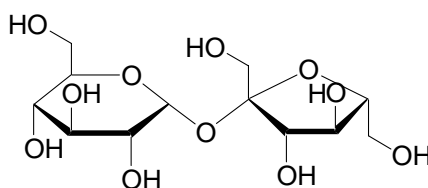


Figure II-50 : D-saccharose (ou β -D-fructofuranosyl- α -D-glucopyranose)

Tableau II-23 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le D-saccharose

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
123	24,23	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
89	1,31	CE (H ⁺)
168	0,70	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
88	0,48	CE (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
194	0,34	CE (x2+NH ₄ ⁺)
151	0,13	Monocarbonate de EG (H ⁺)

Le carbonate d'éthylène prédomine et aucun produit issu de la réaction de transcarbonatation entre le saccharose et le carbonate d'éthylène n'apparaît. On détecte néanmoins des traces des produits concurrents, issus de la carbonatation de l'éthylène glycol.

11.2. Le maltose

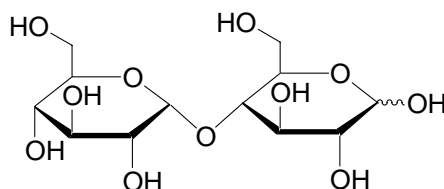


Figure II-51 : Maltose (ou α -D-glucopyranosyl-(1-4)-D-glucopyranose)

Tableau II-24 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le maltose

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
123	23,26	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
168	3,91	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
206	1,41	Carbonate cycl. de monosaccharide en C6 (NH ₄ ⁺)
151	0,66	Monocarbonate de EG (H ⁺)
89	0,54	CE (H ⁺)
88	0,36	CE (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)

L'analyse du brut réactionnel issu de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le maltose donne des résultats semblables aux précédents, avec deux pics principaux correspondant aux ions formés à partir du carbonate d'éthylène.

Dans ce deuxième cas on remarque néanmoins la présence d'un dérivé carbonaté de monosaccharide, ce qui implique la rupture de la liaison osidique. En outre, l'apparition de dérivés carbonatés de l'éthylène glycol tend à confirmer que le carbonate d'éthylène a réagi.

11.3. Le lactose

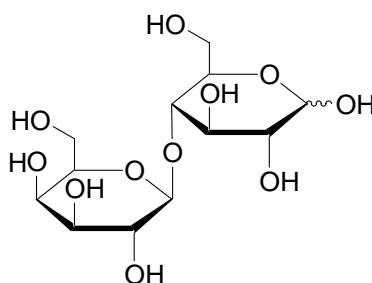


Figure II-52 : Lactose (ou β -D-galactopyranosyl-(1-4)-D-glucopyranose)

Tableau II-53 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le lactose (filtrat)

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH_4^+)
123	30,04	CE (N_2H_7^+)
168	9,75	Monocarbonate de EG (NH_4^+)
194	0,95	CE ($x2+\text{NH}_4^+$)
151	0,93	Monocarbonate de EG (H^+)
206	0,68	Monocarbonate cycl. d'ose en C6 ($+\text{NH}_4^+-\text{H}_2\text{O}$)
256	0,76	Dicarbonate de EG (NH_4^+)
180	0,37	Monosaccharide en C6 ($+\text{NH}_4^+-\text{H}_2\text{O}$)

Comme précédemment, les ions issus du carbonate d'éthylène sont largement majoritaires. On observe l'obtention en très faibles quantités d'ions correspondants à un monosaccharide et à son dérivé possédant un groupement cyclocarbonate. De plus, la

présence de carbonates d'éthylène glycol suggère que des réactions d'échanges de carbonates ont eu lieu.

11.4. Le cellobiose

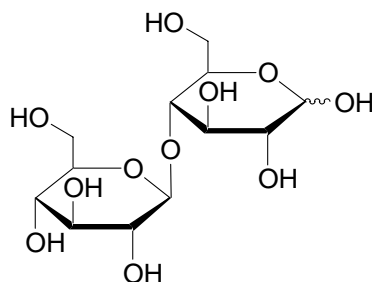


Figure II-53 : Cellobiose (ou β -D-glucopuranosyl-(1-4)-D-glucopyranose)

A l'issue de la réaction entre le cellobiose et le carbonate d'éthylène, on obtient deux phases séparées par filtration ; la fraction solide est composée d'une poudre blanche et du catalyseur.

Tableau II-25 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le cellobiose (filtrat)

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH_4^+)
110	27,71	?
123	20,19	CE (N_2H_7^+)
109	8,91	?
168	6,13	Monocarbonate de EG (NH_4^+)
80	3,53	EG (NH_4^+)
151	0,76	Monocarbonate de EG (H^+)
89	0,43	CE (H^+)

Tableau II-26 : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le carbonate d'éthylène et le cellobiose (solide)

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
110	100	?
360	26,42	Cellobiose (NH ₄ ⁺)
106	21,49	CE (NH ₄ ⁺)
180	16,93	Monosaccharide en C6 (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
80	15,28	EG (NH ₄ ⁺)
198	15,05	Monosaccharide en C6 (NH ₄ ⁺)
123	10,49	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
342	7,33	Cellobiose (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)

Comme pour la réaction avec le glucose, la fraction solide contient davantage de polyol, en l'occurrence le cellobiose. Outre le carbonate d'éthylène, apparaissent :

- un composé non identifié dont la forme ionisée a une masse égale à 110 g/mol
- l'éthylène glycol
- le dérivé monocarbonaté de l'éthylène glycol
- un hexose.

Comme dans les précédents essais, d'une part il y a vraisemblablement eu rupture de la liaison osidique et d'autre part, la présence d'éthylène glycol et de dérivés carbonatés de l'éthylène glycol prouvent que des réactions d'échanges de carbonates se sont produites.

12. Commentaires

L'objectif premier de ces essais était de déterminer le comportement des substrats vis-à-vis de la carbonatation par le système hétérogène carbonate d'éthylène / résine échangeuse d'anions. Tous les polyols ont abouti à des résultats encourageants. Nous avons observé la formation de carbonates cycliques, linéaires, et mixtes. Le nombre de groupes hydroxyles ainsi que leurs positions sont à l'origine de cette diversité. Dans le cas des monosaccharides, les formes cyclisées imposent certaines contraintes et conditionnent de ce fait la formation des dérivés carbonatés. En conséquence, pour un même nombre d'hydroxyles libres, les oses

n'accèdent qu'à des degrés de substitution inférieurs à ceux des alditols correspondants ; en témoigne la fonctionnalisation totale des polyols qui n'est apparue qu'avec l'érythritol, le mannitol et le sorbitol.

Enfin, la réactivité des disaccharides enseigne que la transcarbonatation n'est pas généralisable. La rupture de la liaison osidique témoigne d'un comportement spécifique des disaccharides. Dans les conditions de carbonatation étudiées, ceux-ci semblent d'abord générer des monosaccharides, fonctionnalisables en carbonates cycliques.

Discussion

De manière générale, la transcarbonatation entraîne la formation de co-produits polyhydroxylés : l'éthylène glycol lorsque le carbonate d'éthylène est utilisé comme donneur de carbonate, et le glycérol lorsque le pourvoyeur de carbonate est le carbonate de glycérol. Ces derniers possédant deux groupements hydroxyles vicinaux, ils sont carbonatés à leur tour et entrent ainsi en compétition avec le substrat initial lors des réactions d'échanges de carbonates. La formation des dérivés carbonatés « concurrents » a été établie de façon systématique.

Ces co-produits sont d'autant plus importants qu'ils jouent le rôle de co-solvants des milieux polyhydroxylés et polycarbonatés, notamment en entraînant une meilleure solubilisation des substrats.

Par ailleurs, les résultats obtenus fournissent des informations sur le mécanisme réactionnel, en particulier via les similitudes observées lors de l'utilisation de résine anionique macroporeuse sous forme bicarbonatée et du sulfate de zinc comme catalyseurs. Il s'agit dans les deux cas de catalyseurs bifonctionnels :

- la résine bicarbonatée présente des sites cationiques P-NH_3^+ (P représentant le polymère) et des sites anioniques, en l'occurrence HCO_3^-
- ZnSO_4 possèdent des sites cationiques Zn^{2+} et des sites anioniques SO_4^- .

Ces deux catalyseurs disposent donc de deux types de sites de complexation.

La formation de complexes entre ZnSO_4 et le glycérol d'une part, et entre Zn^{2+} , le glycérol et le carbonate de glycérol d'autre part a déjà été mise en évidence [4]. Les composés hydroxylés, les polyols comme les monosaccharides, forment de nombreux complexes avec les cations métalliques [127]. Outre les ions et les polyols, la coordination implique aussi parfois une ou plusieurs molécules d'eau, voire d'éthanol, comme illustré récemment pour la structure $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.érythritol [128]. On imagine donc la formation de tels complexes entre les composés polyhydroxylés et Zn^{2+} , mais aussi avec l'ion ammonium de la résine.

En outre la spectrométrie de masse a révélé la formation d'adduits du fait de liaisons hydrogènes établies entre les groupements cyclocarbonates et les molécules d'eau et/ou de méthanol. De telles liaisons existent aussi entre les carbonates et les hydroxyles.

On envisage ainsi un mécanisme selon lequel les carbonates d'alkylène interagissent avec les polyols activés par les sites cationiques du catalyseur avec pour corollaire l'adsorption des carbonates d'alkylène sur les sites nucléophiles de la résine, ou la complexation avec les ions sulfates. Les liaisons hydrogènes interviennent en renforçant l'édifice supramoléculaire ainsi constitué.

Enfin, la plupart des composés bifonctionnels obtenus :

- les hydroxyéthylcarbonates (ou carbonates linéaires)
- les carbonates cycliques partiels
- les carbonates mixtes

possèdent à la fois des hydroxyles et des carbonates, ce qui confère à ces molécules, conjointement, les propriétés de ces deux groupements fonctionnels. Ceci génère une meilleure compatibilité grâce à la multiplicité des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Références bibliographiques

1. **Claude S., Mouloungui Z., Gaset A., Yoo J. W.** (Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux (ONIDOL)) *Method for preparing glycerol carbonate*. US 6025504, **2000**.
2. **Yoo J.-W., Mouloungui Z.** *Catalytic Carbonylation of Glycerin by Urea in the Presence of Zinc Mesoporous System for the Synthesis of Glycerol Carbonate*. 3rd International Mesoporous Materials Symposium, Jeju, Korea, **2002**.
3. **Yoo J.-W., Mouloungui Z.** *Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate*. Studies in Surface Science and Catalysts, Park et al (Editors): Elsevier, **2003**, 757-760.
4. **Yoo J.-W., Gaultier N., Matéo S., Mouloungui Z.** *Influence of thermal conditions on the multiphase systems of the catalytic synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea in the batch mode*. 5th International Conference on Solvo-Thermal Reactions, Richard E. Riman, East Brunswick, NJ, **2002**,
5. **Mouloungui Z., Yoo J.-W., Gachen C. A., Gaset A., Vermeersch G.** (ONIDOL) *Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and a cyclic organic carbonate, especially ethylene or propylene carbonate*. EP 0739888, **1996**.
6. **Bell J. B., Currier V. A., Malkemus J. D.** (Jefferson Chemical Company Inc.) *Method for preparing glycerin carbonate*. US2915529, **1959**.
7. **Lew B. W.** (Atlas Chemical Industries) *Process for preparing cyclic carbonates from polyhydric alcohols*. US3663569, **1972**.
8. **Moore D. R., Tesoro G. C.** (J. P. Stevens & Co.) *Aryl carbonates of polyols*. US 3,716,572, **1973**.
9. **Shikata K., Shigemune T.** (Tokuyama Soda Kabushiki Kaisha) *Process for preparing organic carbonates*. US 4217298, **1980**.
10. **Strege P. E., Renga J. M.** (Dow Chemical Co.) *Process for making alkylene carbonates (2)*. US 4344881, **1982**.
11. **Strege P. E., Renga J. M.** (Dow Chemical Co.) *Process for making alkylene carbonates (1)*. US 4344881, **1982**.
12. **Romano U., Iori G.** (Anic S.p.A.) *Process for synthesizing allyl carbonates of polyhydric alcohols and their derivatives*. US 4508656, **1985**.
13. **Krimm H., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Process for the preparation of aliphatic cyclic carbonates*. EP 0057825, **1982**.

14. **Krimm H., Buysch H.-J.** (Bayer AG) *Novel cyclic carbonates of di- and triethylene glycol, process for their preparation and their use.* DE 3103135, **1982**.
15. **Burgard M., Piteau M. D., Rollat A. J., Senet J.-P. G.** (SNPE) *Carbonates carrying cyclic carbonate groups.* US 4423235, **1983**.
16. **Greco A., Lugli G.** (Enichem Synthesis S.p.A.) *Polyol-polycarbonates and process for preparing them.* US 4990578, **1991**.
17. **Su W.-Y., Speranza G. P.** (Texaco Chemical Co.) *A process for preparing alkylene carbonates.* EP 0443758, **1991**.
18. **Tanaka M., Kiso Y., Takahata K., Hayashi T., Shimamoto K., Mizui K., Nakamura K.** (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd) *Polycarbonates, uses thereof, processes for preparing and purifying same.* US 5294356, **1994**.
19. **Delledonne D., Rivetti F., Romano U.** (Enichem Synthesis S.p.A.) *Catalytic procedure for the preparation of organic carbonates.* US 5457213, **1995**.
20. **Doya M., Ohkawa T., Kanbara Y., Okamoto A., Kimizuka K.** (Mitsubishi Gas Chemical Co.) *Process for producing alkylene carbonates.* US 5349077, **1994**.
21. **Mathys G. M. K., Saleh R. Y., Michaelson R. C.** (Exxon Chemical Patents Inc.) *Process for production of alcohols carbonates.* GB 2280672, **1995**.
22. **Weuthen M.** (Henkel KGAA) *Alkyl and/or alkenyl oligoglycoside carbonates.* US 5545731, **1996**.
23. **Nakano S., Morimoto T., Yamada S., Fujiwa T., Matsui H., Tabuchi T.** (Daicel Chem. Industries & Nippon Paint Co.) *Modified acrylic polyol carbonate polymer.* US 5658989, **1997**.
24. **Langer R., Buysch H.-J., Hovestadt W., Melchior M.** (Bayer AG) *Process for the preparation of aliphatic oligocarbonate diols from dimethyl carbonate and aliphatic diols.* US 6156919, **2000**.
25. **Vieville C., Yoo J.-W., Pelet S., Mouloungui Z.** *Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins.* *Catal. Lett.*, **1998**, 56, 245-247.
26. **Stone V.** (UCB S.A.) *Process for making of a compound containing cyclic and linear carbonate groups.* EP 1421073, **2004**.
27. **Brindöpke G., Marten M.** (Höchst AG) *Process for the preparation of 2-oxo-1,3-dioxolanes.* US 4892954, **1990**.
28. **Shum W. P.** (Arco Chem. Co.) *Chiral epoxyalcohol recovery in asymmetric epoxidation process.* EP 0308188, **1989**.

29. **Matéo S.** *Propriétés physico-chimiques et réactivité du carbonate de glycérol. Faisabilité de l'obtention des α -monoéthers de glycérol et propriétés solvantes.* Thèse de doctorat : Sciences des Agroressources, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2001**.
30. **Sangster J.** *Octanol-water partition coefficient of simple organic compounds.* J. Phys. Chem. Ref. Data, **1989**, 18.
31. **Ostergaard J., Hansen S. H., Larsen C., Schou C., Heedaard N. H. H.** *Determination of octanol-water partition coefficients for carbonate esters and other small organic molecules by microemulsion electrokinetic chromatography.* Electrophoresis, **2003**, 24, 1038-1046.
32. **Hansch C., Leo A., Hoekman D.** Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, American Chemical Society, Washington, **1995**,
33. **Hechler G.** *Carbonate d'éthylène et de propylène.* Informations chimie, **1972**, 133-137.
34. **Barton A. F. M.** *Solubility Parameters.* Chemical Reviews, **1975**, 75, 731-753.
35. **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 de doctorat : Sciences des Agroressources, Institut National Polytechnique, **1998**.
36. **Yoo J.-W., Mouloungui Z., Gaset A.** (ONIDOL) *Method for producing an epoxyde, in particular of glycidol, and installation for implementation.* WO 9840371, **1998**.
37. **Pelet S.** *Valorisation de 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.* Thèse de doctorat : Sciences des agroressources, Institut National Polytechnique, **1999**.
38. **Mouloungui Z., Pelet S.** *Study of the acyl transfer reaction: Structure and properties of glycerol carbonate esters.* Eur. J. Lipid. Sci. Technol., **2001**, 103, 216-222.
39. **Pelet S., Yoo J. W., Mouloungui Z.** *Analysis of Cyclic Organic Carbonate with Chromatographic Techniques. Part 1: Ethylene Carbonate and Glycerol Carbonate.* J. High Resol. Chromatogr., **1999**, 22, 276-278.
40. **Li Z., Mou S., Liao W., Lu D.** *The study of the relationship between retention and structure on D-mannose and its derivatives with high-performance anion-exchange chromatography.* Carbohydrate Research, **1996**, 295, 229-234.
41. **Bouchonnet S., Hoppilliard Y., Kargar-Grisel T.** *Les différents types de spectromètres de masse utilisés pour l'analyse de composés organiques et bio-organiques.* SPECTRA ANALYSE, **1999**, 207, 11-25.

42. **Thévenet S., Wernicke A., Belniak S., Descotes G., Bouchu A., Queneau Y.** *Esterification of unprotected sucrose with acid chlorides in aqueous medium: kinetic reactivity versus acyl- or alkyloxycarbonyl-group migrations.* Carbohydrate Research, **1999**, 318, 52-66.
43. **Lemaire-Claverie V.** *Mise au point d'un nouveau procédé de synthèse des esters de saccharose de degré de substitution contrôlé par une réaction de transfert d'acyle en milieu hétérogène solide / liquide.* Thèse de doctorat : Sciences des Agroressources, Institut National Polytechnique, **1998**.
44. **Arcos J. A., Bernabé M., Otero C.** *Quantitative Enzymatic Production of 1,6-Diacyl Sorbitol Esters.* Biotechnol. Bioeng., **1998**, 60, 53-60.
45. **Botter R., Bouchoux G.** *Spectrométrie de masse.* Techniques de l'Ingénieur:
46. **Constantin E.** *Spectrométrie de masse. Principes et applications.* Lavoisier,
47. **Kenar J. A., Knothe G., Copes A. L.** *Synthesis and Characterization of Dialkyl Carbonates Prepared from Mid-, Long-Chain, and Guerbert Alcohols.* JAOSC, **2004**, 81, 285-291.
48. **Brown P., Djerassi C.** *Mass spectrometry in structural and stereochemical problems--CXLVIII. Electron impact induced fragmentations of some cyclic sulfites and carbonates.* Tetrahedron, **1968**, 24, 2949-2967.
49. *Alkyl Polyglycosides. Technology, Properties and Applications.* Wolfgang von Rybinski Karlheinz Hill, Gerhard Stoll. Weinheim: VCH, **1997**.
50. **de Maack F.** *Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse.* Techniques de l'Ingénieur:
51. **Jungermann E., Sonntag N. O. V.:** *Glycerine. A key cosmetic ingredient.* Pheonix: **1991**.
52. **Bär A.** Sugars and sweeteners, N. Kretchmer, C.B. Hollenbeck: CRC Press, Boca Raton, **1991**, 131-150.
53. **Bässler K.-H.** Ernähr. Umsch., **1989**, 36, 395-401.
54. **van Es A. J. H.** *Dietary energy density on using sugar alcohols as replacements for sugars.* Proc. Nutr. Soc., **1991**, 50, 383-390.
55. **Goossens J., Gonze M.** *Erythritol.* The Manufacturing Confectioner, **2000**, 71-75.
56. **Elseviers M., Wannemaeker B. D., Röper H.** *A sweet tooth ? Dental plaque and the use of anti-cariogenic sweeteners.* Agro-Food-Industry Hi-Tech, **2000**, 24-29.

57. **Lichtenthaler F. W.** *Carbohydrates*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons: **2003**.
58. <http://www.confectionerynews.com/news/news.asp?id=507>
59. <http://www.foodnavigator.com/news/news-ng.asp?n=57651-cargill-meets-investment>
60. **Wallaart R. A. M.** *Distribution of sorbitol en Rosaceae*. Phytochemistry, **1980**, 19, 2603-2610.
61. **Boussingault J.** C.R. Acad. Sci. Paris, **1872**, 74, 939.
62. **Loescher W. H.** *Physiology an metabolism of sugar alcohols in higher plants*. Physiol. Plantarum, **1987**, 70, 553-557.
63. **Schiweck H., Bär A., Vogel R., Schwarz E., Kunz M.** *Sugar alcohols*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons: **2000**.
64. <http://www.granddictionnaire.com/>
65. **Touster O., Shaw D. R. D.** *Biochemistry of the Acyclic Polyols*. Physiol. Rev., **1962**, 42, 181-225.
66. **Famodu O. O., Hitz W. D., Orozco E. M.** (E I Du Pont de Nemours and Company) *Plant sorbitol biosynthetic*. US 2003/O104593 A1, **2003**.
67. **Kuo T. S., Doehlert D. C., Crawford C. G.** *Sugar metabolism in germinating soybean seeds*. Plant Physiol., **1990**, 93, 1514-1520.
68. **Hers H. G.** Biochem. J., **1957**, 66, 30.
69. **Neil M. W., Walker D. G., Warren F. L.** Biochem. J., **1957**, 65, 35.
70. **Commission of the European Communities** *EUR 10210 - Reports of the Scientific Committee for Food (Sixteenth series)*. Luxembourg: **1985**.
71. **Marquez-Alvarez C., Sastre E., Pérez-Pariente J.** *Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources*. Topics in Catalysis, **2004**, 27, 105-117.
72. **Ipatieff W.** Ber. Dtsch. Chem. Ges., **1912**, 45, 3225.
73. **Fischer E.** Ber. Dtsch. Chem. Ges., **1890**, 23, 3684.
74. <http://www.confectionerynews.com/news/news.asp?id=302>
75. **Goma G., Blanc P.** *Glucides : le possible et le désirable*. Biofutur, **1992**, 113, 34-46.

76. <http://www.confectionerynews.com/news/news.asp?id=158>
77. **Heikkilae H., Koivikko H., Ravanko V., Alen R., Nurmi J., Ojamo H., Haimi P., Tylli M.** (Danisco Sweeteners Oy) *Process for the production of xylitol*. EP 1395598, **2004**.
78. **Pepper T., Olinger P. M.** Food Technol., **1980**, 42, 98-106.
79. **Auty C.** Intl. Food Ingrid., **1992**, 1, 48-49.
80. **Etter R., Voirol F.** *Verfahren zur Erzeugung einer Deckschicht auf tablettierten Kernen*. DE 2913555, **1979**.
81. **Gare F.** (Sweetlife Inc.) *Composition containing xylitol, gum and fibre for use in foodstuffs and beverages*. NZ 519633, **2004**.
82. **Nawasaki T.** (Nawasaki, T., Goto, Y.) *Pacifier for babay and little children and pacifier for baby and little children containing xylitol*. JP 2004065707, **2004**.
83. **Harkki A. M., Myasnikov A. N., Apajalahti J. H. A., Pastinen O. A.** (Xyrofin Oy) *Manufacture of xylitol using recombinant microbial hosts*. US 6723540, **2004**.
84. **Barbosa M. F. S. J.** Industrial Microbiol., **1988**, 3, 241-251.
85. **Hallborn J.** Biotechnology, **1991**, 9, 1090-1095.
86. Appl. Microbiol., **1969**, 18, 1031-1035.
87. <http://www.foodnavigator.com/news/news-ng.asp?n=58341>
88. **de Cock P.** *Erythritol: a novel noncaloric sweetener ingredient*. Low calories sweeteners: present and future, Corti A: **1999**, 110-116.
89. **Munro I. C., Bernt W. O., Borzelleca J. F., Flamm G., Lynch B. S., Kennepohl E., Bär E. A., Modderman J.** *Erythritol : an interpretive summary of biochemical, metabolic, toxicological and clinical data*. Food and Chemical Toxicology, **1998**, 36, 1139-1174.
90. **Dubernet M. O., Bertrand A., Ribéreau-Gayon P.** *Présence constante dnas les vins d'érythritol, d'arabitol et de mannitol*. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences (Ser D-Sciences Naturelles), **1974**, 279, 1561-1564.
91. **Onishi H., Saito S.** *Polyalcohols in soy sauce*. Hakko Kogaku Zasshi, **1959**, 37, 459-461.
92. **Onishi H., Saito S.** *Polyols in sake*. Hakko Kogaku Zasshi, **1960**, 38, 536-538.

93. **Shindou T., Sasaki Y., Miki H., Eguchi T., Hagiwara K., Ichikawa T.** *Determination of erythritol on fermented foods by high performance liquid chromatography.* Shokuhin Eiseigaku Zasshi, **1988**, 29, 419-422.
94. **Shindou T., Sasaki Y., Miki H., Eguchi T., Hagiwara K., Ichikawa T.** *Identification of erythritol by HPLC and GC-MS and quantitative measurement in pulps of various fruits.* Journal of Agriculture and Food Chemistry, **1989**, 37, 1474-1476.
95. **Sponholz W. R., Dittrich H. H.** *Zuckeralkohole und myo-Inosit in Weinen und Sherries.* Vitis, **1985**, 24, 97-105.
96. **Sponholz W. R., Lacher M., Dittrich H. H.** *Die Bildung von Alditolen durch die Hefen des Weines.* Chemie Mikrobiologie Technologie der Lebensmittel, **1986**, 10, 19-24.
97. **Goossens J., Röper H.** *Erythritol: A new bulk sweetener.* Int. Food Ingr., **1994**, 1/2, 27-33.
98. **Horning E. C., Horning M. G., Szafranek J., Van Hout P., German A. L., Thenot J. P., Pfaffenberger C. D.** *Gas phase analytical methods for the study of human metabolites. Metabolic profiles obtained by open tubular capillary chromatography.* Journal of Chromatography, **1974**, 91, 367-378.
99. **Oku T., Noda K.** *Influence of chronic ingestion of newly developed sweetener, erythritol on growth and gastrointestinal function of the rats.* Nutrition Research, **1990**, 10, 987-996.
100. **Oku T., Noda K.** *Erythritol balance study and estimation of metabolizable energy of erythritol.* Proceedings of the International Symposium on Caloric Evaluation of Carbohydrates., 11-12 jan. 1990. N. Hosoya, Research Foundation of Sugar metabolism, Tokyo, Kyoto, Japan, **1990**, 65-75.
101. **Spencer N.** *Ion exchange chromatography of polyols.* Journal of Chromatography, **1967**, 30, 566-571.
102. **Niwa T., Tohyama K., Kato Y.** *Analysis of polyols in uremic serum by liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry.* J. Chromatogr., **1993**, 613, 9-14.
103. **Britton H. G.** *Erythritol in foetal sheep blood: site of formation.* Biochi. Biophys. Acta, **1967**, 148, 801-802.
104. **Roberts G. P., McDiarmid A., Gleed P.** *The presence of erythritol in the fetal fluids of fallow deer (Dama dama).* Research in Veterinary Science, **1976**, 20, 254-256.

105. **Bernt W. O., Borzelleca J. F., Flamm G., Munro I. C.** *Erythritol: A review of biological and toxicological studies.* Regul. Toxicol. Pharmacol., **1996**, 24, S191-S197.
106. **Hattori K., Suzuki T.** Agr. Biol. Chem., **1974**, 38, 581-586.
107. **Hattori K., Suzuki T.** Agr. Biol. Chem., **1974**, 38, 1203-1208.
108. **Spencer J. F. T.** Prog. Ind. Microbiol., **1968**, 1-42.
109. <http://www.confectionerynews.com/news/news.asp?id=476>
110. <http://www.foodnavigator.com/news/news-ng.asp?n=56997>
111. <http://www.foodnavigator.com/news/news-ng.asp?n=48918>
112. **Burnett K. M., Kurtz E. S.** (Johnson and Johnson Consumer Companies Inc.) *Anhydrous topical skin preparations.* US 2004157936, **2004**.
113. **Simon D., Herbst H., Lazzari D., Andrews S. M.** (Ciba Specialty Chemicals Corp.) *Process for preparing a stabilized polyester.* US 2004106767, **2004**.
114. **Silverstein R. M., Basler G. C., Morill T. C.** *Identification spectrométrique de composés organiques.* De Boeck Université. Paris, Bruxelles: John Wiley & sons, Inc., **1998**.
115. **Gais H.-G., Jagusch T., Spalthoff N., Gerhards F., Frank M., Raabe G.** *Highly Selective Palladium Catalyzed Kinetic Resolution and Enantioselective Substitution of Racemic Allylic Carbonates with Sulfur Nucleophiles: Asymmetric Synthesis of Allylic Sulfides, Allylic Sulfones, and Allylic Alcohols.* Chem. Eur. J., **2003**, 9, 4202-4221.
116. **Kenar J. A., Tevis I. D.** *Convenient preparation of fatty ester cyclic carbonates.* Eur. J. Lipid. Sci. Technol., **2005**, 107, 135-137.
117. **Moh M. H., Tang T. S., Tan G. H.** *Improved separation of sucrose ester isomers using gradient high performance liquid chromatography with evaporative light scattering detection.* Food Chemistry, **2000**, 69, 105-110.
118. **Brown H. C., Brewster J. H., Shechter H.** *An Interpretation of the Chemical Behavior of Five- and Six-membered Ring Compounds.* J. Am. Chem. Soc., **1954**, 76, 467-474.
119. **Clements J. H.** *Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates.* Ind. Eng. Chem. Res., **2003**, 42, 663-674.
120. **Hough L., Priddle J. E., Theobald R. S.** *The carbonates and thiocarbonates of carbohydrates.* Advances in Carbohydrate Chemistry, Melville L. Wolfrom: Academic Press, **1960**, 91-158.

121. **Komura H., Yoshino T., Ishido Y.** *Preparation of cyclic carbonates of sugar derivatives with some carbonylating agents.* Carbohydrate Research, **1975**, 40, 391-395.
122. **Doane W. M., Shasha B. S., Stout E. I., Russell C. R., Rist C. E.** *A facile route to trans cyclic carbonates of sugars.* Carbohydrate Research, **1967**, 4, 445-451.
123. **Hough L., Priddle J. E., Theobald R. S., Barker G. R., Douglas T., Spoor J. W.** *The infrared spectra of some carbohydrate carbonates.* Chemistry and Industry, **1960**, 148-149.
124. **Bokadia M. M., Brown B. R., Kolker P. L., Love C. W., Newbould J., Somerfield G. A., Wood P. M.** *Polymerisation of Flavans. Part V. The Stereochemistry of 2,3-Flavan-3,4-diols.* **1961**, 4663-4669.
125. **Casadei M. A., Cesa S., Feroci M., Inesi A., Rossi L., Moracci F. M.** *The O₂^o/CO₂ system as mild and safe carboxylating reagent synthesis of organic carbonates.* Tetrahedron, **1997**, 53, 167-176.
126. **Bratt M. O., Taylor P. C.** *Synthesis of Carbonates and Related Compounds from Carbon Dioxide via Methanesulfonyl Carbonates.* J. Org. Chem., **2003**, 68, 5439-5444.
127. **Angyal S. J.** *Sugar-Cations Complexes-Structures and Applications.* Chem. Soc. Rev., **1980**, 9, 415-428.
128. **Yang L., Su Y., Xu Y., Zhang S., Wu J., Zhao K.** *Interactions between metal ions and carbohydrates: the coordination behavior of neutral erythritol to zinc and europium nitrate.* J. Inorg. Biochem., **2004**, 98, 1251-1260.
129. **Yang L., Xie D., Xu Y., Wang Y., Zhang S., Weng S., Zhao K., Wu J.** *Interactions between metal ions and carbohydrates. The coordination behavior of neutral erythritol to neodymium ion.* J. Inorg. Biochem., **2005**, 99, 1090-1097.

Conclusion générale



Tout d'abord concernant la démarche analytique, les résultats obtenus grâce à la spectrométrie de masse, avec l'ionisation chimique d'une part, et avec la spectrométrie de masse tandem d'autre part, ont permis de valider la pertinence de la stratégie analytique adoptée, ces techniques ayant révélé très rapidement de précieuses données structurales, du C2 au C6.

Non seulement la spectrométrie de masse par ionisation chimique s'avère appropriée à l'analyse de mélanges, mais de surcroît la spectrométrie de masse est un outil d'autant plus puissant que le couplage chromatographe/spectromètre de masse assure une efficacité salubre pour séparer et identifier simultanément les constituants de mélanges complexes.

Concernant la carbonatation par les réactions d'échanges de carbonates, trois catégories de substrats polyhydroxylés ont été testées au cours de cette étude. La quantité et la nature des dérivés carbonatés obtenus témoignent des différences de réactivité entre les composés polyhydroxylés étudiés.

Premièrement, nous avons étudié des polyols : l'érythritol, le xylitol, et le sorbitol. Dans ces systèmes réactionnels la carbonatation est intense. Les carbonates sont localisés sur les -OH du squelette carboné du polyol. Les hydroxyles sont des centres accepteurs de carbonates, fournis par le carbonate d'éthylène ou le carbonate de glycérol, donneurs de carbonates. Des dérivés cycliques, linéaires, et mixtes sont obtenus. La formation de dérivés cyclocarbonates est majeure, et la double carbonatation, ou transestérification intramoléculaire, est favorisée.

Deuxièmement, nous nous sommes intéressés aux monosaccharides : le mannose, le galactose, le glucose, le fructose, le rhamnose et le xylose. On suppose que les formes ouvertes ou cyclisées participent à la carbonatation. Ce sont préférentiellement les -OH en position *cis* qui sont les centres réactionnels les plus actifs ; ils engendrent des cyclocarbonates à cinq chaînons. La formation d'autres cycles, à six et sept chaînons, doit être envisagée.

Enfin, nous avons soumis des disaccharides à la carbonatation : le saccharose, le maltose, le lactose, et le cellobiose. On observe la formation de monocarbonate cyclique d'un hexose. Inattendue, la rupture de la liaison osidique semble favorisée dans ces conditions opératoires. On assiste en effet à la scission du disaccharide, accompagnée de la carbonatation du monosaccharide.

Globalement, un fait expérimental majeur est le degré de transcarbonatation élevé ; on décèle une forte réactivité des milieux à haute densité en carbonates. La co-génération de l'éthylène glycol ou du glycérol entraîne la formation de carbonates linéaires. Les hydroxyles des co-produits subissent aussi la carbonatation. De plus, il est possible que les nouveaux carbonates cycliques formés deviennent à leur tour des réactifs donneurs de carbonates et transfèrent des groupements carbonates aux accepteurs, les groupes hydroxyles des polyols. Finalement un grand nombre de groupes hydroxyles et carbonates sont susceptibles de réagir les uns avec les autres. La détermination des isomères synthétisés n'est pas résolue, et chaque substrat est un cas d'étude spécifique.

Suite aux travaux antérieurs concernant la carbonatation du glycérol, l'intérêt du système réactionnel choisi n'est pas démenti. Notons en outre que les catalyseurs basiques KOH, K_2CO_3 , $KHCO_3$, et la résine macroporeuse Ambersep 900 OH sous formes HO^- et HCO_3^- sont des catalyseurs performants pour les réactions de carbonatation étudiées.

De multiples dérivés carbonatés ont été synthétisés. Peu de carbonates d'alkylène étant disponibles commercialement, les nouvelles structures cyclocarbonates laissent entrevoir leurs applications en **chimie de substitution**, non seulement comme réactifs donneurs de carbonates, mais aussi comme synthons.

Nombre d'applications des carbonates organiques ont été présentées dans la première partie de ce travail de recherche ; elles augurent d'autant d'applications potentielles pour les dérivés carbonatés obtenus. De manière générale, les carbonates peuvent se positionner comme molécules concurrentes des esters, en particulier lorsqu'il s'agit de transformer des fonctions alcools.

Les carbonates de polyols, qu'ils soient partiellement ou totalement carbonatés, peuvent être exploités pour la réactivité des groupes hydroxyles libres et/ou des groupements carbonates (solvants, additifs, polymères, etc.). Le premier carbonate bifonctionnel, le carbonate de glycérol, est utilisé pour fonctionnaliser les alkylpolyglucosides ; les dérivés d'APG synthétisés sont des mono- et polyéthers de glycérol. Les carbonates de polyols pourraient également être exploités pour réaliser ce type de réaction, en valorisant ainsi des carbonates issus de la sucrochimie. De plus, les domaines d'applications des tensioactifs constituent des débouchés aussi appropriés que prometteurs pour les **carbonates bifonctionnels** préparés, notamment du fait des propriétés physico-chimiques des

groupements carbonates, polaires, et potentiellement biodégradables. Enfin, la haute densité fonctionnelle des carbonates de polyols obtenus devrait permettre le développement de réactions de polycondensation.

De nombreuses applications sont envisageables, et il faut désormais définir les propriétés et les avantages des structures synthétisées, sans oublier un des principaux atouts de l'utilisation des carbonates organiques : la **fixation chimique du CO₂**.

L'oléochimie développée à partir du carbonate de glycérol a permis l'obtention de molécules de deuxième génération, telles que les esters de carbonates de glycérol, via des procédés de transformation maîtrisés. De façon analogue, c'est une sucrochimie nouvelle qui est désormais à explorer, à partir des carbonates de polyols. L'exploitation de la matière végétale issue de productions agricoles à des fins autres qu'alimentaires est de plus en plus soutenue et encouragée, notamment à travers les concepts de chimie « verte » et du carbone renouvelable ; voilà de quoi avoir à l'égard de la valorisation des polyols, et donc de leurs dérivés (carbonatés !), de raisonnables et légitimes présomptions de succès.

Partie expérimentale



Réactifs et solvants

Composés polyhydroxylés

β -D-lactose		Acros
D-arabitol		Sigma
D-cellobiose		Fluka (puriss. p.a.)
D-fructose		Fluka (Biochemika)
D-galactose		Prolabo
D-glucose	99 %	Acros
D-maltose.H ₂ O		Fluka
D-mannose	99+ %	Acros
D-sorbitol	97 %	Aldrich
D-sucrose		Fluka
D-xylose		Prolabo (Rectapur)
Ethylène glycol	99+ %	Acros Organics
L-rhamnose.H ₂ O		Fluka (puriss. p.a.)
meso-érythritol		Aldrich
Xylitol	98 %	Aldrich

Sources de carbonates

Carbonate d'éthylène	99 %	Acros (pour les réactions avec le mannose)
	98 %	Aldrich (pour les autres synthèses)

Masse molaire : 88,06 g/mol

Point de fusion : 39 °C

Point d'ébullition : 248 °C (à 760 mmHg)

Carbonate de propylène	99,7 %	Aldrich
------------------------	--------	---------

Masse molaire : 102,09 g/mol

Point de fusion : - 49 °C

Point d'ébullition : 243 °C (à 760 mmHg)

Le carbonate de glycérol est préparé au laboratoire selon les méthodes développées et brevetées.

Masse molaire : 118,09 g/mol

Point de fusion : - 66,7 °C

Point d'ébullition : 351 °C (à 760 mmHg)

Catalyseurs

Résine Ambersep 900 OH		Rohm and Haas
Résine Lewatit K 2431		Bayer Katalysor
ZnSO ₄ .H ₂ O	99,9 %	Aldrich
K ₂ CO ₃	99 %	Aldrich
KHCO ₃	99 %	Labosi
KOH (standard volumétrique)	1,0 N	Aldrich
H ₂ SO ₄ (solution standard)	1 N	Acros Organics

Eluants

CH ₃ COOH	glacial p.a.	Acros Organics
H ₂ SO ₄ (solution volumétrique)	0,5 M	Riedel de Haën
CH ₃ OH	HPLC	Acros Organics

Modes opératoires

Synthèse des dérivés carbonatés

Carbonatation des polyols – protocole général :

La réaction de carbonatation est réalisée dans un ballon tricol équipé d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à eau.

Les réactifs sont introduits dans le réacteur, qui est ensuite placé dans un bain d'huile, à température ambiante, puis porté à 80 °C. L'agitation est mise en route dès que l'état du milieu réactionnel le permet, puis augmentée jusqu'à atteindre 300 tr/min.

Lorsque le carbonate d'éthylène est utilisé comme solvant réactif, on met l'agitateur en route quand la majeure partie du carbonate d'éthylène est à l'état liquide ; la vitesse d'agitation est ensuite augmentée progressivement jusqu'à la valeur de 300 tr/min.

Lorsque le mélange de réactifs est homogène, on ajoute le catalyseur (la résine Ambersep 900 OH sous forme bicarbonatée). La température et l'agitation sont respectivement maintenues à 80 °C et 300 tr/min pendant 5 heures.

On met fin à la réaction par :

- arrêt du chauffage ;
- élimination du catalyseur par filtration (de préférence à chaud lorsque l'on utilise le carbonate d'éthylène comme réactif).

Carbonatation des polyols, mono- et disaccharides par le carbonate d'éthylène – étude complémentaire :

Dans un ballon tricol équipé d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on introduit 50 mmol de polyol et 500 mmol de carbonate d'éthylène. Le réacteur est ensuite placé dans un bain d'huile à température ambiante, puis porté à 80 °C. L'agitation est mise en route dès que l'état du milieu réactionnel le permet, au fur et à mesure de la fusion du carbonate d'éthylène. Lorsque tout le carbonate d'éthylène est liquide, la vitesse d'agitation fixée à 300 tr/min, et la température stabilisée à 80 °C, on ajoute 1,5 g de résine Ambersep 900 OH sous forme bicarbonatée. L'agitation et la température sont respectivement maintenues à 300 tr/min et 80 °C pendant 5 heures.

On filtre ensuite le milieu réactionnel afin d'éliminer le catalyseur.

Carbonatation du mannose par le carbonate d'éthylène :

On introduit 0,1 mol de mannose (soit 18 g) et 1,0 mol de carbonate d'éthylène (soit 88 g) dans un ballon tricol de 250 mL. Le réacteur est muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant. Le ballon est ensuite placé dans un bain d'huile à température ambiante, puis

porté à 80 °C. Lorsque le carbonate d'éthylène fond, on démarre l'agitation, et on l'augmente progressivement jusqu'à 300 tr/min. Lorsque la température est stable, on ajoute 3,5 g de résine Ambersep 900 OH sous forme HCO_3^- . La réaction est poursuivie pendant 5 heures à 80 °C et 300 tr/min.

En fin de réaction, on élimine le catalyseur par filtration.

Le filtrat est ensuite purifié au moyen d'un appareil spécifique de microdistillation. La distillation est réalisée sous pression réduite. On procède ainsi à l'élimination de l'éthylène glycol co-produit, et du carbonate d'éthylène.

Températures d'ébullition

<i>Composé</i>	<i>Température d'ébullition à 760 mmHg</i>
Mannose	133 °C (décomp.)
Ethylène glycol	198 °C
Carbonate d'éthylène	248 °C

Carbonatation du mannose par le carbonate de glycérol avec différents catalyseurs :

On introduit 10 g de mannose (soit 56 mmol) et 26 g de carbonate de glycérol (soit 222 mmol) dans un ballon tricol équipé d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant. Le réacteur est placé dans un bain d'huile à température ambiante, puis porté à 80 °C sous agitation (300 tr/min). Lorsque la température est stabilisée, on ajoute 1,5 g de catalyseur (4 % de la masse totale de mélange réactionnel), et on maintient température et agitation, respectivement à 80 °C et 300 tr/min, jusqu'à la fin de la réaction.

Après 5 heures de réaction, on filtre le milieu réactionnel afin d'éliminer le catalyseur.

Préparation du catalyseur

Utilisation de résine sous forme brute :

Lorsque la résine Ambersep 900 OH est utilisée sous sa forme brute (HO^-), elle est préalablement séchée à l'étuve.

Permutation des ions OH^- remplacés par les ions HCO_3^- :

On immerge d'eau distillée un volume V de résine dans un bécher puis on verse la résine humide dans une colonne en verre munie d'un fritté. Ensuite, on fait percoler successivement :

- 2V d'eau distillée (ou davantage, jusqu'à ce que le pH soit neutre en sortie de colonne) ;
- 6V de solution aqueuse de KHCO_3 à 10 % ;
- 2V d'eau distillée (ou davantage, jusqu'à ce que le pH soit neutre en sortie de colonne) ;
- 2V d'éthanol (ou davantage si nécessaire) ;
- 1V d'éther éthylique.

Enfin, on sèche à l'aide d'une trompe à eau.

Détermination de la capacité de la résine :

- Permutation des ions HCO_3^- par les ions HO^- : on place 1 g de résine dans un bécher, avec 50 mL de solution aqueuse de NaOH à 5 %. On laisse sous agitation pendant 1h. Ensuite, on filtre cette solution afin de récupérer la résine.
- On lave la résine à l'eau distillée pour éliminer les ions HO^- libres (jusqu'à ce que le pH de la solution soit neutre).
- Permutation $\text{HO}^- / \text{Cl}^-$: on place la résine dans un bécher contenant 50 mL de solution aqueuse de NaCl. On agite ensuite la solution pendant 1h. Ensuite, on filtre et on récupère le filtrat.
- Dosage des HO^- par H^+ : on dose le filtrat par une solution de HCl à 0,05 mol/L, en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré.

Capacité de la résine = mol de HCl consommé / masse de résine
= volume de HCl x concentration de HCl / masse de résine
= méq/g.

Séparation et purification

Les différentes filtrations sont effectuées au moyen de filtres en microfibrilles de verre Whatman.

Les différentes opérations de filtration sont utilisées en particulier afin d'éliminer le catalyseur solide : la résine macroporeuse, et le cas échéant la fraction solide des bruts réactionnels.

Outils analytiques

Spectroscopie infrarouge

Les analyses IR ont été effectuées avec un spectromètre Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System, au sein du Laboratoire de contrôles, à l'ENSIACET.

Les spectres sont réalisés

- pour les liquides : entre deux lames de KBr
- pour les solides : par pastillage avec du KBr.

HPLC-RI

Préparation des échantillons :

- pour les bruts réactionnels : de 100 à 500 mg dans 10 mL d'éluant ;
- pour les témoins : de 10 à 100 mg dans 10 mL d'éluant.

Appareillage :

- Colonne : Car-H (300 × 7,8 mm), Touzard et Matignon + pré-colonne associée, à température ambiante ;
- Pompe : Spectra Physics P1500
associée à un injecteur automatique Spectra System AS3000 ;
- Phase mobile : MeOH/H₂O 70:30 (v/v) acidifié avec 2 % d'acide acétique ;
- Débit d'éluant : 0,5 mL/min ;
- Détecteur : à indice de réfraction (35 °C) Varian ProStar 350 RI.

Dans ces conditions d'analyse, la pression est proche de 100 bars.

Spectrométrie de masse par ionisation chimique

Les analyses de spectrométrie de masse par ionisation chimique avec l'ammoniac ont été réalisées au Laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université Paul Sabatier (Toulouse) avec un appareil Nermag R10-10.

Couplage HPLC-MS et spectrométrie de masse tandem (MS-MS)

L'appareillage utilisé est localisé au Laboratoire des Xénobiotiques (Toulouse). Il est constitué d'une pompe HPLC P4000 (Thermo Separation Products). Le système de séparation est celui décrit pour l'HLPC-RI :

- Phase stationnaire : colonne Car-H (300 × 7,8 mm), Touzard et Matignon + pré-colonne associée, à température ambiante ;
- Phase mobile : MeOH/H₂O 70:30 (v/v) acidifié avec 2 % d'acide acétique ;
- Débit d'éluant : 0,5 mL/min.

Les analyses de spectrométrie de masse tandem sont effectuées avec un spectromètre de masse à trappe d'ion Finnigan LCQ équipé d'une source d'ionisation électrospray fonctionnant en mode positif.

Exemple : carbonatation du sorbitol

Mode opératoire :

La réaction de carbonatation est réalisée dans un ballon tricol équipé d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à eau. Les réactifs sont introduits dans le réacteur, placé ensuite dans un bain d'huile à température ambiante, puis porté à 80 °C. L'agitation est mise en route dès que l'état du milieu réactionnel le permet. Lorsque le carbonate d'éthylène est utilisé comme solvant réactif, on attend que la majeure partie du carbonate d'éthylène soit liquide pour démarrer l'agitateur ; la vitesse d'agitation est ensuite augmentée progressivement jusqu'à la valeur de 300 tr/min. Lorsque le carbonate de glycérol et le carbonate de propylène sont les réactifs donneurs de carbonate, la mise sous agitation du mélange est immédiate.

Lorsque le mélange de réactifs est homogène, on ajoute le catalyseur (la résine Ambersep 900 OH sous forme bicarbonatée). La température et l'agitation sont respectivement maintenues à 80 °C et 300 tr/min pendant 5 heures.

On met fin à la réaction par arrêt du chauffage, puis élimination du catalyseur par filtration.

Carbonatation du sorbitol par le carbonate d'éthylène :

- 9,26 g (soit 0,05 mol) de sorbitol (en poudre)
- 45,20 g (soit 0,51 mol) de carbonate d'éthylène (concassé)
- 1,60 g de résine (soit 3 % de la masse totale)

Avant l'ajout du catalyseur, le carbonate d'éthylène est liquide mais le sorbitol n'est pas solubilisé. En revanche, il se dissout rapidement après l'ajout de la résine.

Le filtrat obtenu est limpide et presque incolore (légère teinte jaune).

Carbonatation du sorbitol par le carbonate de glycérol :

- 5,53 g (soit 0,03 mol) de sorbitol (en poudre)
- 3,59 g (soit 0,31 mol) de carbonate d'éthylène (concassé)
- 1,81 g de résine (soit 4 % de la masse totale)

Le milieu réactionnel est limpide, avant même l'ajout du catalyseur.

Le filtrat obtenu est jaunâtre et légèrement visqueux, d'un aspect semblable à celui du carbonate de glycérol.

Carbonatation du sorbitol par le carbonate de propylène :

- 7,40 g (soit 0,04 mol) de sorbitol (en poudre)
- 41,16 g (soit 0,47 mol) de carbonate d'éthylène (liquide)
- 1,55 g de résine (soit 3 % de la masse totale)

Le substrat ne se solubilise que progressivement après l'ajout du catalyseur. Le milieu réactionnel est alors, limpide et incolore.

Le filtrat obtenu est incolore et limpide.

Analyse :

Les bruts réactionnels sont analysés par spectrométrie de masse. La méthode d'ionisation exploitée est l'ionisation chimique, avec l'ammoniac comme gaz précurseur.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau I : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le sorbitol et le carbonate d'éthylène

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
106	100	CE (NH ₄ ⁺)
168	62,71	Monocarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
151	37,05	Monocarbonate de EG (H ⁺)
123	12,81	CE (N ₂ H ₇ ⁺)
252	8,85	Dicarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
226	6,13	Monocarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
256	1,55	Dicarbonate de EG (NH ₄ ⁺)
208	1,49	Monocarbonate cycl. de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
194	1,30	?
150	0,98	Monocarbonate de EG (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
234	0,73	Dicarbonate cyclique de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
209	0,68	Monocarbonate cyclique de sorbitol (H ⁺)
278	0,20	Tricarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)

Tableau II : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le sorbitol et le carbonate de glycérol

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Attribution</i>
136	100	CG (NH ₄ ⁺)
110	97,06	Gly (NH ₄ ⁺)
153	30,22	CG (N ₂ H ₇ ⁺)
254	21,15	Dicarbonate mixte de glycérol (NH ₄ ⁺) ou CG (x2+NH ₄ ⁺)
228	8,46	Monocarbonate linéaire de glycérol (NH ₄ ⁺)
226	6,86	Monocarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
182	6,46	Sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
208	5,31	Monocarbonate cycl. de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
196	4,57	?
210	3,80	Monocarbonate linéaire de glycérol (H ⁺)
209	1,53	Monocarbonate cyclique de sorbitol (H ⁺)
252	0,96	Dicarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)

Tableau III : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre le sorbitol et le carbonate de propylène

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Composé</i>
120	100	Carbonate de propylène (NH ₄ ⁺)
226	98,74	Monocarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
252	78,22	Dicarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
208	74,36	Monocarbonate cycl. de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
137	22,92	Carbonate de propylène (N ₂ H ₇ ⁺)
164	12,15	?
234	11,59	Dicarbonate cyclique de sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
182	11,13	Sorbitol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
110	9,28	?
209	7,06	Monocarbonate cyclique de sorbitol (H ⁺)
253	6,76	?
121	5,17	?
94	3,96	Propylène glycol (NH ₄ ⁺)
178	2,30	Monocarb. lin. de propylène glycol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
278	1,94	Tricarbonate cyclique de sorbitol (NH ₄ ⁺)
196	1,76	Monocarbonate lin. de propylène glycol (NH ₄ ⁺)
102	1,43	Carbonate de propylène (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
235	1,16	Dicarbonate cyclique de sorbitol (H ⁺)
222	1,06	Carbonate de propylène (x2+NH ₄ ⁺)
269	0,92	Dicarbonate cyclique de sorbitol (N ₂ H ₇ ⁺)
243	0,55	Monocarbonate cyclique de sorbitol (N ₂ H ₇ ⁺)
103	0,48	Carbonate de propylène (H ⁺)

Informations complémentaires : carbonatation de l'érythritol par le carbonate de propylène

Carbonatation de l'érythritol par le carbonate de propylène :

Le protocole opératoire est identique au précédent, avec :

- 5,23 g (soit 0,04 mol) d'érythritol (en poudre)
- 41,62 g (soit 0,47 mol) de carbonate d'éthylène (liquide)
- 1,55 g de résine (soit 3 % de la masse totale)

Le substrat ne se solubilise que progressivement après l'ajout du catalyseur. Le milieu réactionnel est alors limpide et incolore.

Le filtrat obtenu est incolore et limpide.

Comme précédemment, le brut réactionnel obtenu est analysé par spectrométrie de masse avec ionisation chimique. Les résultats établis sont indiqués dans ce dernier tableau.

Tableau IV : Abondance des ions obtenus par spectrométrie de masse, à l'issue de la réaction entre l'érythritol et le carbonate de propylène

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative</i>	<i>Composé</i>
166	100	Monocarbonate cyclique d'érythritol (NH ₄ ⁺)
120	56,15	Carbonate de propylène (NH ₄ ⁺)
183	29,48	Monocarbonate cyclique d'érythritol (N ₂ H ₇ ⁺)
137	17,21	Carbonate de propylène (N ₂ H ₇ ⁺)
192	6,10	Dicarbonate cyclique d'érythritol (NH ₄ ⁺)
140	4,56	Erythritol (NH ₄ ⁺)
314	3,50	Monocarbonate cyclique d'érythritol (x2+NH ₄ ⁺)
268	2,31	Dicarbonate cyclique et lin. d'érythritol (NH ₄ ⁺)
196	2,23	Monocarbonate lin. de propylène glycol (NH ₄ ⁺)
94	1,95	Propylène glycol (NH ₄ ⁺)
209	1,54	Dicarbonate cyclique d'érythritol (N ₂ H ₇ ⁺)
148	0,92	Monocarbonate cycl. d'érythritol (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
111	0,86	Propylène glycol (N ₂ H ₇ ⁺)
123	0,65	Erythritol (H ⁺)
149	0,36	Monocarbonate cyclique d'érythritol (H ⁺)
102	0,30	Carbonate de propylène (+NH ₄ ⁺ -H ₂ O)
157	0,25	Erythritol (N ₂ H ₇ ⁺)

L'accomplissement du programme de synthèse des dérivés prévus d'après les représentations théoriques exige, de fait, beaucoup plus que le simple schéma structurel ou la formule développée. Une fois fixé le projet ou l'idée d'une molécule, alors commence une périlleuse aventure [...]

Les manuels de chimie organique présentent les grands chemins réactionnels classiques. Mais à l'étudiant, au chercheur, revient le soin de domestiquer la faune des acteurs possibles et de créer les situations qu'ils exigent pour exécuter le numéro de son choix. A lui de créer une « histoire » plus ou moins originales dans un espace de possibles, de voies de transformations réalisables. Ainsi décrite, la fabrication de molécules est un acte de création qui mobilise toutes les facultés – raisonnement, intuition, goût esthétique. C'est une pratique difficile qui exige une maturité, une longue expérience, de l'obstination, de l'argent. Bref, un art, une culture, une passion.

Bernadette Bensaude-Vincent
Isabelle Stengers

Histoire de la chimie, La Découverte/Poche, Paris, 2001