

## Sucres et huiles : des ingrédients clés pour la chimie biosourcée

**Résumé** Les sucres et leurs dérivés (polyols, HMF) et les matières grasses offrent une variété de matières premières disponibles et de nature chimique complémentaire. Après un rappel des grands enjeux de leur chimie, cet article illustre comment l'association de la chimie biomoléculaire, la synthèse organique et la catalyse permet de proposer de nouvelles routes synthétiques et des plateformes novatrices. Il décrit les résultats obtenus sur la modification de polyols et des acides gras, leur transformation en tensioactifs ou en monomères, et leur utilisation comme molécules plateformes. L'accent est mis sur l'apport de voies de synthèse innovantes, propres, efficaces et sûres, permettant l'accès à des produits biosourcés.

**Mots-clés** Chimie durable, carbohydrates, sucres, huiles, oléagineux, bioressources, catalyse.

**Abstract** **Sugars and oils: key ingredients for bio-based chemistry**

Carbohydrates and their derivatives (polyols, furans), and fats, offer a variety of starting materials with complementary chemical nature. After reminding the main issues of their chemistry, this paper illustrates how combining the biomolecular chemistry, organic synthesis and catalysis can propose new routes and innovative platforms. Are described results on polyol and fatty acid modification, their transformation in valuable products for specialty chemicals, (surfactants, monomers...), and their use as platform molecules. The focus is made on the benefit of innovative, clean, efficient, safe routes, providing access to bio-based compounds.

**Keywords** Sustainable chemistry, carbohydrates, sugars, fats, oils, bioressources, catalysis.

Les glucides, carbohydrates, sucres, d'une part, et les lipides, huiles, d'autre part, sont des molécules obtenues à partir de végétaux (saccharifères, oléagineux, lignocellulosiques), ressources renouvelables abondantes, possédant des structures chimiques élaborées. Leur chimie, complexe, parfois mystérieuse, est une des bases de la cuisine, de la gastronomie. Pour le chimiste organicien, un champ d'études extraordinaire s'ouvre, nécessitant de maîtriser les particularités de la chimie des sucres et de celle des lipides, et d'y intégrer les méthodologies de la synthèse organique moderne (en particulier la catalyse). Ainsi, de nouvelles réactions, de nouveaux produits chimiques, de nouveaux procédés, rendent possibles des applications jusqu'ici inaccessibles économiquement. En plus du bénéfice que représente la substitution des ressources fossiles, cette démarche permet d'enrichir la diversité des réactions et produits, concourant au progrès technologique dans la vie quotidienne : santé, alimentation, détergence, cosmétique, construction, communication, transports, énergie. Les sucres et les huiles ont chacun, indépendamment, leur chimie et leurs applications, vers divers types de molécules plateformes. De plus, en les associant, en intégrant ainsi leurs caractères – en fait opposés – de polarité, cela permet de concevoir des molécules amphiphiles aux nombreuses applications. Après un bref rappel des enjeux spécifiques à chaque type de ressource, un éventail des travaux récents de nos deux équipes est décrit. Ces travaux recouvrent diverses approches de synthèse organique et de catalyse : accès à des lipides fonctionnels (acides, aldéhydes) par oxydation d'huiles insaturées, nouveaux amphiphiles par alkylation réductrice du glycérol et d'autres polyols dérivés de sucres, nouvelles plateformes acryliques issues de la réaction de Baylis-Hillman, chimie autour de l'isosorbide et autres dianhydrohexitols.

### Les enjeux de la chimie de sucres

Les sucres sont les biomolécules les plus largement représentées dans la nature, sous la forme de monomères

(monosaccharides), oligomères (di-, oligosaccharides) ou polymères (polysaccharides comme la cellulose, l'amidon, les hémicelluloses). Ils sont aussi souvent conjugués avec d'autres biomolécules (lipides, protéines) et sont impliqués dans de nombreux mécanismes biologiques. Leur caractère renouvelable et leur disponibilité leur confèrent aussi un intérêt en tant que ressource pour la synthèse de dérivés fonctionnels et la préparation de synthons pour la chimie fine, la chimie de spécialité ou pour l'énergie [1-7]. La richesse fonctionnelle des saccharides (nombreuses fonctions oxygénées et stéréochimie) permet d'imaginer nombre de transformations, le plus souvent complexifiées du fait de problèmes de stabilité thermique et de régiosélectivité. Le domaine des surfactants permet d'illustrer l'importance de ces deux types de sélectivités. En effet, le nombre de chaînes grasses sur un même motif glucidique conduit à des propriétés totalement différentes : sur des esters gras de saccharose, un monoester se comportera comme un émulsifiant huile dans l'eau, alors qu'un diester sera un émulsifiant eau dans huile. Divers régioisomères d'un même monoester verront la forme de leurs agrégats différer, en raison de la forme des molécules isolées et de subtiles variations entre réseau inter- et intramoléculaire de liaisons hydrogène [8-10]. L'aptitude à l'auto-organisation des amphiphiles peut aussi se révéler comme un atout de sélectivité, par exemple dans la polymérisation de diols amphiphiles issus d'esters d'huiles époxydées, qui donne, en fonction du solvant, des polymères linéaires ou réticulés [11].

### Les enjeux de la chimie des huiles

L'utilisation non alimentaire des triglycérides est concomitante du tout début de la civilisation (éclairage, lubrification, savon, liant pour peintures). Quoique le volume de production soit voisin de celui des sucres, le prix des huiles végétales est significativement plus élevé que celui du saccharose. Les applications non alimentaires des huiles ont connu un développement spectaculaire durant les précédentes décennies. Malgré

la stagnation des applications énergétiques (biodiesel) et le débat sur la compétition avec l'alimentation humaine, l'utilisation pour des produits de haute valeur ajoutée (à partir d'acides gras ou de glycérol) est en constante croissance. Certains triglycérides comme l'huile de tall, les déchets de viande (suif, saindoux...), les huiles de plantes non comestibles (chardon...) ou les déchets de l'industrie fruitière – représentant déjà une part non négligeable de cette matière première – n'ont aucun usage alimentaire. De plus, le renouveau de l'intérêt pour les protéines végétales peut contribuer à ce que l'industrie des oléagineux considère l'huile non pas comme le produit fini, mais de plus en plus comme un sous-produit à valoriser. Le plus faible degré de fonctionnalisation des acides gras comparé à celui des sucres conduit à une chimie plus proche de celle déjà développée pour les produits pétroliers. Les différences sont cependant suffisamment significatives pour qu'une nouvelle chimie basée sur la catalyse des réactions de transestérification, de métathèse, d'oxydation, de réduction, de réaction ène/rétro ène comme étapes clés voit le jour [12]. D'ailleurs l'ancienneté de l'utilisation des triglycérides dans l'industrie avait donné naissance à une déjà riche « oléochimie » que les nouvelles méthodes viennent encore enrichir. Finalement, la production du biodiesel a fortement stimulé la chimie à partir du glycérol [13] et cette petite molécule est passée en quelques années du statut de produit de faible valeur ajoutée à celui de « synthon clé » dans différents secteurs.

### Alkylation de polyols pour la synthèse de molécules amphiphiles

Les esters alkyl de polyols sont connus pour avoir des propriétés solubilisantes, hydrotropes, tensioactives et parfois antimicrobiennes en fonction de la longueur de la chaîne alkyle et de la tête polaire. De ce fait, ils trouvent de nombreuses applications dans des domaines diversifiés comme la détergence, la cosmétique, l'alimentation, les peintures, etc. La synthèse des esters est relativement aisée et les réactifs très disponibles, ce qui permet d'accéder à des produits à bas coût. Cependant, ces derniers ne sont pas stables en milieu acide ou basique, ce qui en limite l'utilisation. Le remplacement de la fonction ester par un lien éther non hydrolysable permet des applications nécessitant des produits plus robustes (éco-extraction, cosmétiques, etc.). Toutefois, la synthèse d'éthers de polyols est en général laborieuse et nécessite un jeu de protection/déprotection pour des raisons de sélectivité et l'utilisation de solvants polaires toxiques (DMF, DMA). De plus, la formation d'éthers est bien souvent réalisée selon des conditions de type « Williamson » nécessitant l'emploi de bases fortes et d'agents d'alkylation halogénés, générant ainsi de nombreux déchets.

Dans ce contexte, nous avons mis au point une méthode d'alkylation réductrice d'alcools utilisant des aldéhydes en tant qu'agents alkylants (figure 1) [14]. La réaction a lieu sous pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur hétérogène au palladium et peut être réalisée sans solvant. Elle permet de préparer des éthers en ne générant que de l'eau comme sous-produit, ce qui la rend particulièrement attractive du point de vue de l'économie d'atomes.

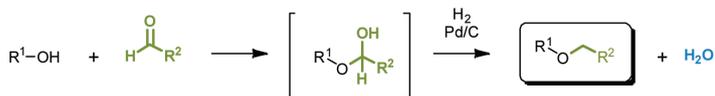


Figure 1 - Préparation d'éthers par alkylation réductrice d'alcools.

Cette méthode, développée il y a plus de vingt ans sur des mono-alcools, a été adaptée pour la valorisation de polyols issus de ressources végétales, notamment le glycérol, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe Avril [15]. Pour concevoir les monoéthers de glycérol à partir d'aldéhydes, les meilleurs résultats ont été obtenus sous une pression de 30 bar d'hydrogène à 120 °C en présence de palladium sur charbon (0,5 % mol) et d'un co-catalyseur comme l'acide camphorsulfonique (CSA). Sans solvant additionnel, un excès de glycérol est utilisé afin de favoriser la formation du monoéther. Dans ces conditions, la sélectivité observée en faveur du monoéther de glycérol primaire est excellente puisqu'elle est proche de 20/1. Cependant, il n'existe que très peu d'aldéhydes aliphatiques biosourcés disponibles commercialement. D'autres matières premières ont été proposées pour la synthèse de 1-O-alkyléthers de glycérol, notamment à partir des acides carboxyliques ou de leurs esters méthyliques (le « biodiesel ») et des triglycérides. L'alkylation réductrice par les acides carboxyliques a été développée avec le glycérol en utilisant un système catalytique recyclable associant le palladium sur charbon et une résine acide, sous pression d'hydrogène. En parallèle, l'alkylation réductrice directe des esters méthyliques – facilement obtenus par transestérification des triglycérides à grande échelle, notamment pour la filière biodiesel – avec le glycérol a permis la synthèse de monoéthers de glycérol, catalysée dans ce cas avec le système Pd/C-CSA. Finalement, une approche à partir de l'huile végétale, en deux étapes, a été mise au point. Une transestérification en présence d'un catalyseur hétérogène (oxyde de barium sur alumine) en monoglycéride est suivie de la réduction en 1-O-alkyléthers de glycérol sous hydrogène avec le système catalytique Pd/C-A35 (figure 2).

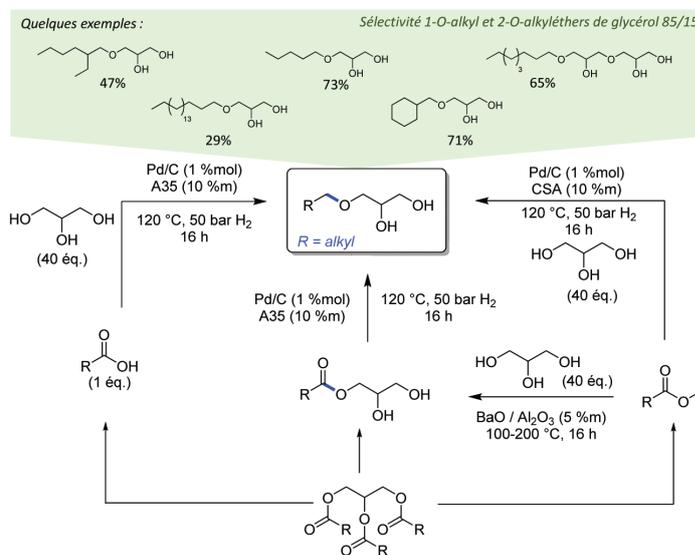


Figure 2 - Conditions de synthèse de 1-O-alkyléthers de glycérol selon trois approches.

Ces recherches ouvrent la voie à une possible production à grande échelle d'une variété de monoéthers de glycérols pour des applications en tant qu'agents tensioactifs ou hydrotropes [16]. Par ailleurs le 1,2,3-triméthoxypropane obtenu par perméthylation du glycérol semble être un solvant très prometteur (forte capacité solubilisante, faible toxicité et écotoxicité). Une première synthèse par catalyse par transfert de phase a été optimisée, mais celle-ci est limitée du fait de l'utilisation de composés toxiques comme le diméthyl sulfate. De nouvelles conditions réactionnelles utilisant le triméthyl phosphate, peu ou pas toxique, viennent d'être mises au point et vont permettre le développement à l'échelle du pilote [17].

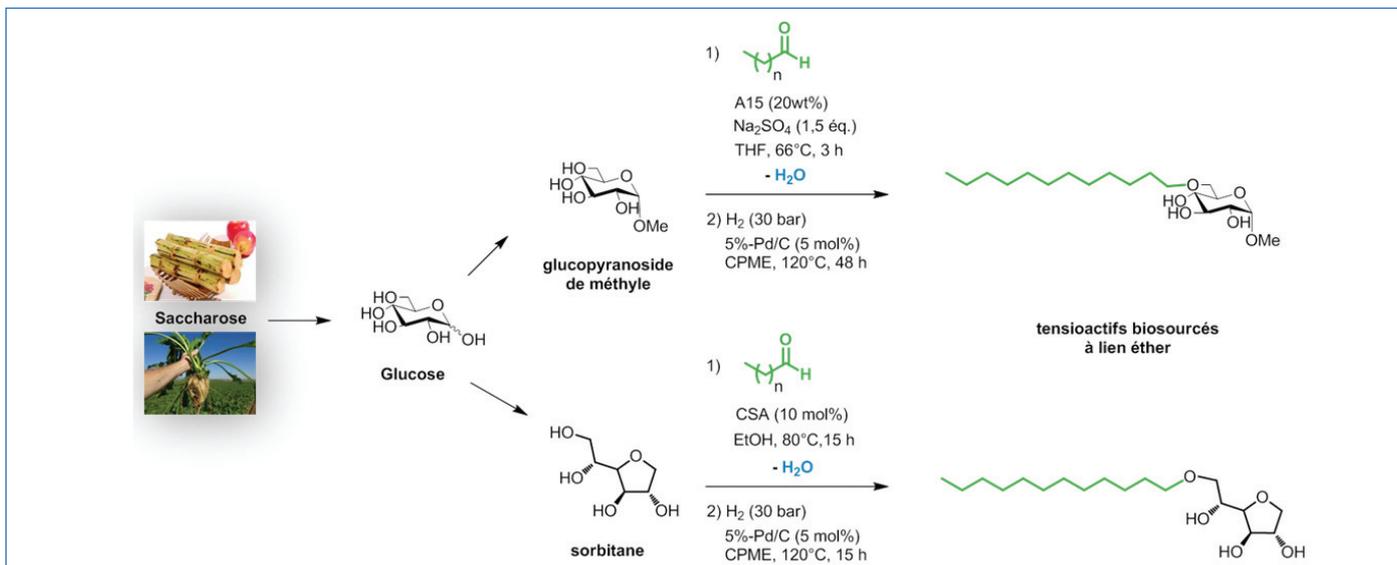


Figure 3 - Alkylation réductrice de dérivés du glucose.

En partenariat avec la société TEREOS, nous avons aussi développé l'alkylation réductrice du glucopyranoside de méthyle [18] et du sorbitane [19], deux molécules issues du glucose, lui-même obtenu à partir de ressources renouvelables telles que la betterave, la canne à sucre ou encore l'amidon (figure 3). Contrairement à la chimie développée sur le glycérol, il n'a pas été possible de réaliser l'alkylation réductrice directe car les dérivés de sucres ne peuvent être utilisés en tant que solvants. Le problème a été résolu en isolant les acétals dans un premier temps, puis en réalisant leurs hydrogénéolyses. L'utilisation de solvants à faible impact écologique tels que l'éthanol (EtOH) ou le cyclopentylméthyléther (CPME) a été privilégiée. Une gamme d'éthers de glucopyranoside de méthyle et de sorbitane a ainsi été préparée avec des chaînes alkyles linéaires ou ramifiées de cinq à douze carbones. Les composés obtenus sont des mélanges de régioisomères, mais ils sont destinés à des applications dans lesquelles les mélanges de produits de structures voisines présentent des avantages.

Les propriétés physico-chimiques des éthers de glucopyranoside de méthyle et de sorbitane ont été évaluées en collaboration avec l'équipe du Pr Jean-Marie Aubry (Univ. Lille 1). Les meilleures propriétés tensioactives ont été obtenues pour une chaîne alkyle de douze carbones et les éthers ont montré des performances similaires aux esters correspondants (figure 4) avec une stabilité accrue, en accord avec nos prévisions.

Ces éthers ont ensuite été évalués en coopération avec des biologistes de l'hôpital Lyon Sud (Pr Gérard Lina, Univ. Lyon 1) pour leurs propriétés antimicrobiennes [20-21]. Il ressort de cette étude que ces composés sont actifs sur des bactéries à Gram positif telles que *Listeria monocytogenes*, *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus faecium* et *Staphylococcus aureus*. De manière tout à fait intéressante, certains de ces composés se sont avérés actifs contre des souches résistantes à des antibiotiques tels que la vancomycine, la méthicilline ou encore la daptomycine. De nouvelles structures voisines présentent également une activité exceptionnelle sur des bactéries de type *Corynebacterium*, responsables de l'acné.

### Coupage d'huiles végétales insaturées en acides et aldéhydes mono- et difonctionnels

Il existe une demande industrielle et sociétale pour des composés acides ou aldéhydes aliphatiques d'origine biosourcée.

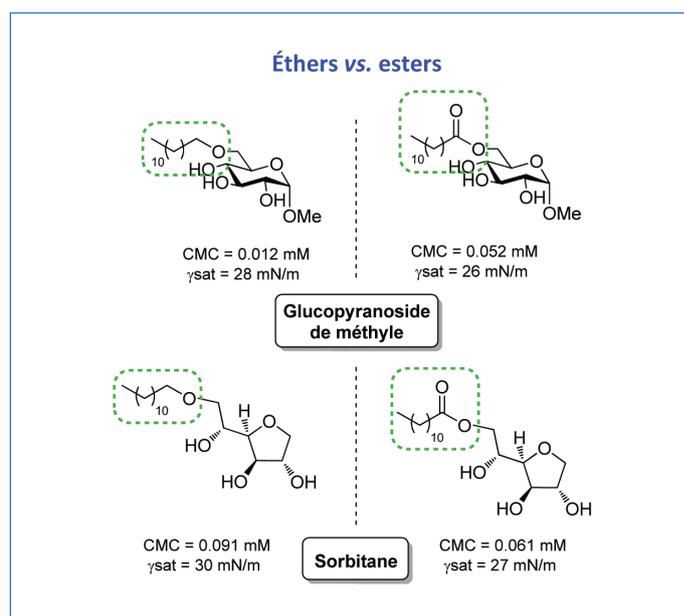


Figure 4 - Comparaison des propriétés tensioactives des éthers et des esters de dérivés de sucres.

Les aldéhydes et les acides de longueur moyenne peuvent être obtenus par coupure d'esters gras insaturés issus de l'huile de colza, de tournesol ou encore d'autres huiles non alimentaires ou recyclées. L'ozonolyse est la principale technologie pour réaliser cette coupure, ce qui pose des problèmes de santé (toxicité de l'ozone) et de sécurité (caractère explosif des intermédiaires). Parmi les molécules cibles, l'acide azélaïque est aujourd'hui utilisé dans de nombreuses applications, notamment cosmétiques. L'acide azélaïque est aussi une matière première de polyamides (nylon 6-9 par exemple), et les polyesters utilisant ce monomère peuvent être incorporés dans des fibres, films, adhésifs, résines alkydes et plastifiants. L'acide pélargonique a lui aussi de nombreuses applications dans les domaines de la cosmétique, des herbicides et des lubrifiants. Dans le cadre du projet ANR COUPOX (ICBMS/OLEON), nous avons mis au point une méthode d'accès à ces acides mono- et dicarboxyliques. Cette méthode nécessite la formation de diols à partir des acides gras, qui sont ensuite coupés en acides carboxyliques dans des conditions oxydantes. Alors que la première étape de dihydroxylation est réalisée à l'échelle

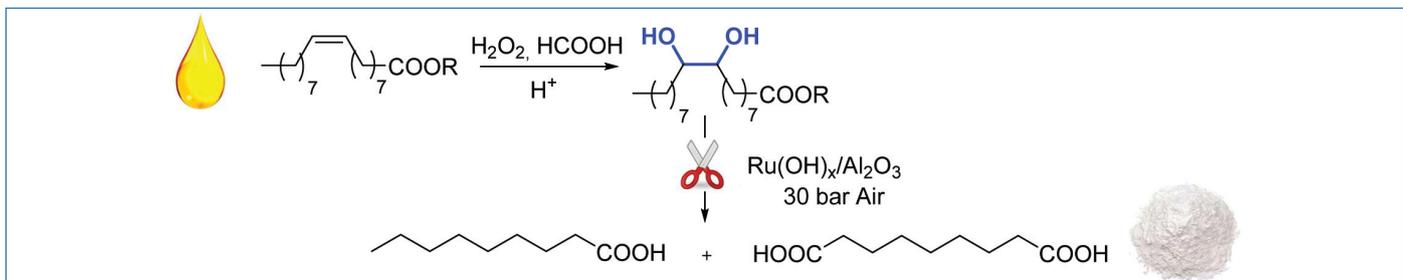


Figure 5 - Synthèse d'acides mono- et difonctionnels par coupure oxydante d'acides gras.

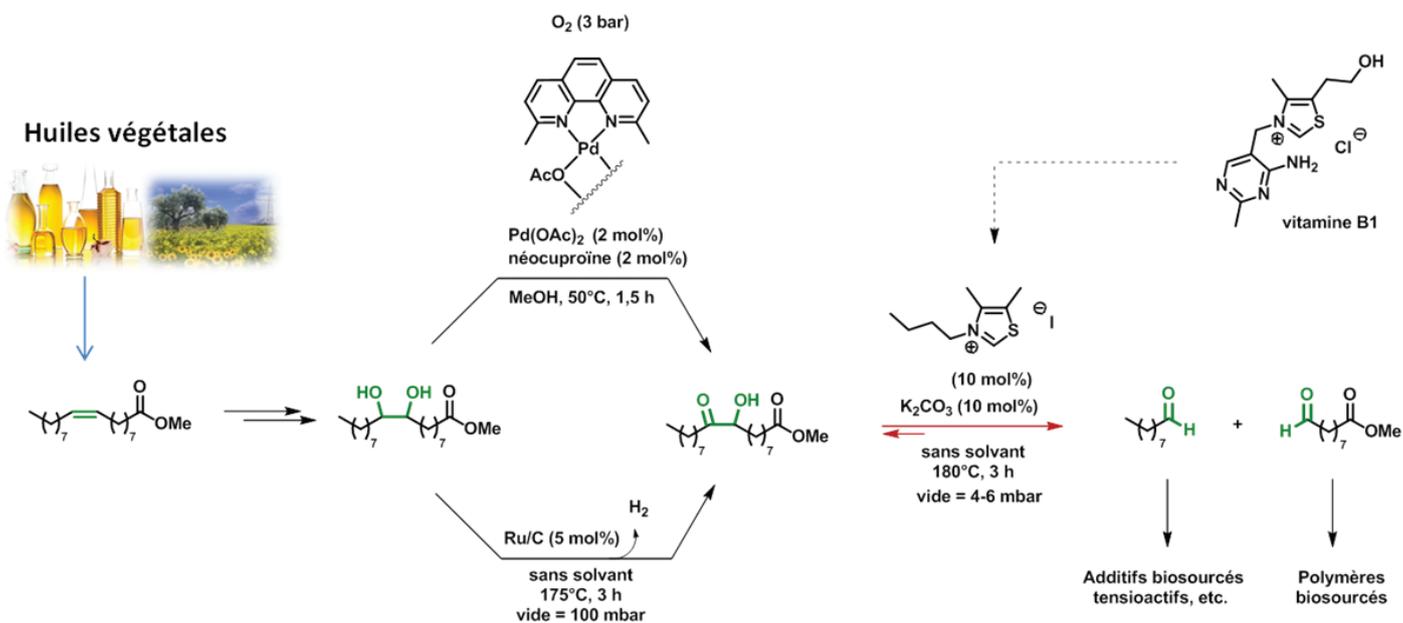


Figure 6 - Préparation d'aldéhydes biosourcés à partir d'huiles végétales.

pilote en utilisant un mélange d'eau oxygénée et d'acide formique, la coupure oxydante est réalisée par une catalyse au ruthénium sur alumine en présence d'oxygène (figure 5) [22].

L'accès aux aldéhydes est en général plus difficile car ces composés ont tendance à s'oxyder rapidement en présence de la plupart des réactifs d'oxydation ou de l'air, ce qui nous a conduit à développer une méthode de coupure dans des conditions non oxydantes pour en faciliter l'accès. Ce travail a notamment été réalisé en partenariat avec la SAS PIVERT. Les diols dérivés d'huiles végétales ont été transformés en  $\alpha$ -hydroxycétones, soit par oxydation sélective avec un complexe de palladium homogène en présence d'oxygène, soit par déshydrogénation avec un catalyseur hétérogène à base de ruthénium (figure 6) [23].

Pour réaliser la coupure non oxydante des  $\alpha$ -hydroxycétones, nous nous sommes inspirés de l'action de l'enzyme transcétolase impliquée dans le métabolisme des sucres. L'utilisation d'un catalyseur carbène, inspiré de la vitamine B1, co-facteur de l'enzyme, nous a permis de préparer les aldéhydes dans des conditions sans solvant et par distillation réactive [24]. Les aldéhydes mono- et difonctionnels ainsi obtenus peuvent être utilisés pour la préparation de molécules amphiphiles et de polymères biosourcés.

### Les transformations de HMF et GMF par réaction de Baylis-Hillman

La diminution de la complexité des sucres peut être obtenue par déshydratation sélective pour accéder à des dérivés

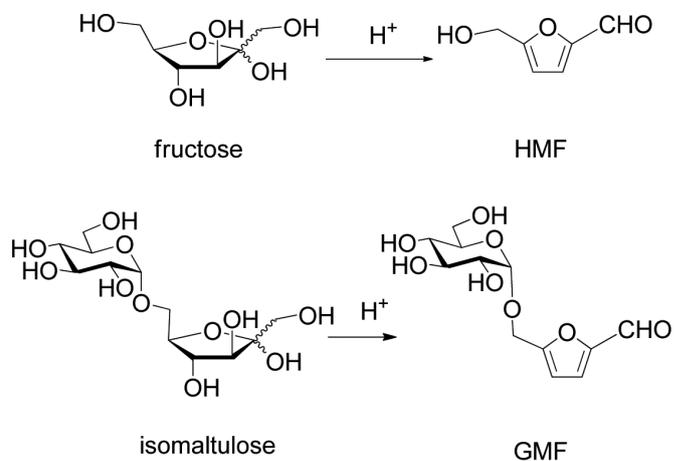


Figure 7 - Obtention du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et du 5-glucopyranosyloxyméthylfurfural (GMF).

furaniques fonctionnalisés, comme le furfural, produit industrialisé présentant de nombreuses applications. De la même façon, le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) est considéré parmi les plus importantes molécules plateformes biosourcées et sa chimie se développe constamment [1-3, 7, 25-28]. Sa disponibilité à l'échelle industrielle progresse également. Le  $\alpha$ -D-glucopyranosyloxyméthylfurfural (GMF) est l'équivalent glycosylé du HMF qui s'obtient par déshydratation multiple de l'isomaltulose par un mécanisme analogue à la formation du HMF à partir du fructose. L'isomaltulose (Palatinose®) est un disaccharide obtenu par biotransformation du saccharose et produit industriellement, notamment par le groupe Cargill (figure 7).

Lors de sa formation, réalisée en milieu acide, il faut veiller à éviter la coupure de la liaison glycosidique, qui libère du HMF, instable en milieu acide, conduisant à la formation d'acide lévulinique. Le GMF, de par sa structure combinant un motif glucose et un motif furfural, offre de nombreuses opportunités de transformations chimiques permettant d'envisager un large spectre de dérivés [29]. Sur la partie furfural, la fonction aldéhyde est une ressource intéressante pour la formation de liaisons carbone-carbone, et dans cet esprit, notre équipe s'est intéressée à la réaction de Baylis-Hillman, qui n'avait jamais été décrite dans le cas du GMF, et relativement peu étudiée pour le cas du HMF.

La réaction de Morita-Baylis-Hillman (MBH) permet de condenser une oléfine appauvrie en électrons (accepteur de Michael) avec une double liaison électrophile, typiquement un aldéhyde. Promue par une amine tertiaire (ou une phosphine tertiaire dans la version Morita), elle présente les avantages de i) l'économie d'atomes (formellement, la réaction correspond à une addition), ii) la variété des substrats de type Michael et aldéhydes biosourcés disponibles, iii) la compatibilité avec un vaste choix de solvants, y compris aqueux, iv) la disponibilité de nombreux promoteurs et catalyseurs décrits dans la littérature, v) les fonctionnalités présentes dans les adduits qui laissent envisager une variété de transformations ultérieures possibles et donc de propriétés. Malgré une cinétique complexe qui limite parfois son efficacité, la réaction de MBH mérite donc d'être explorée comme approche originale vers de nouvelles molécules obtenues à partir de briques biosourcées (figure 8). La réaction du GMF avec l'acrylate de méthyle peut être réalisée dans l'eau, cependant avec une vitesse lente et un rendement faible. Comme c'est le cas dans les réactions de MBH en milieu aqueux, il est nécessaire d'utiliser le promoteur en quantité quasi-stœchiométrique pour conduire à des rendements acceptables. Curieusement, les phosphines, même hydrosolubles comme la TPPTS, ne conduisent à aucune réaction. De meilleurs rendements sont obtenus dans le mélange eau-diméthylisorbide, qui substitue efficacement le THF. Le GMF étant une molécule chirale, la réaction conduit à un mélange de deux diastéréoisomères (rd 1/1) [30].

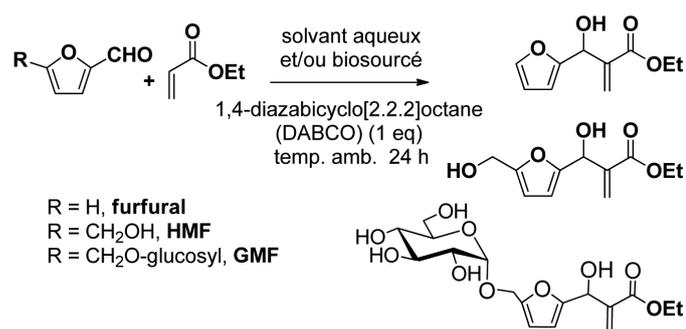


Figure 8 - Adduits de Baylis-Hillman obtenus à partir de 5-hydroxyméthylfurfural (HMF)/ 5-glucopyranosyloxyméthylfurfural (GMF) et d'acrylate d'éthyle.

Les investigations de solvants ont été ensuite élargies dans l'étude plus spécifique menée sur le HMF, notamment avec un screening d'une large gamme de solvants biosourcés, purs ou en mélange avec de l'eau. Les mélanges eau-éthanol et eau-THFA (alcool tétrahydrofurfurylique) se sont montrés assez efficaces dans cette réaction [31], avec un bénéfice de l'ajout d'eau, les meilleurs résultats étant obtenus avec des mélanges eau-THFA optimisés. Il est difficile de rationaliser ces résultats car beaucoup de paramètres interviennent : miscibilité, polarité, effet sur l'acidité et l'abstraction du proton dans l'étape

limitante, activation du motif électroattracteur de l'accepteur de Michael, effet hydrophobe, hydrolyse du substrat et/ou des produits en milieu basique aqueux.

Le bénéfice de la présence d'eau, observé pour le HMF, est maintenu également dans le cas du furfural, mais pas dans celui du GMF plus polaire. Ceci plaide, soit pour un effet de type « hydrophobe » permettant un gain sur le facteur entropique, soit pour un rôle de relais hydroxylé par le motif glucose du GMF facilitant le transfert de proton intermédiaire dans le mécanisme de la réaction. Ces travaux ont permis de développer la chimie de l'isomaltulose et du GMF [29].

## La chimie des isohexides

L'organocatalyse présente de nombreux avantages dont le principal est de ne pas nécessiter l'utilisation de métaux précieux ou toxiques. Les molécules issues des saccharides de par leur pureté énantiomérique et leur possibilité d'obtenir facilement des structures rigides (GMF, isohexides) correspondent à ce qui est recherché pour l'élaboration de ces catalyseurs.

L'isorbide, l'isomannide et l'isoidide sont trois diols bicycliques dont les différences structurales résident dans l'orientation relative des deux groupes hydroxyle vis-à-vis de la structure bicyclique (respectivement endo/exo, endo/endo et exo/exo) (figure 9). Les trois diastéréoisomères peuvent moduler les propriétés moléculaires et macromoléculaires [32-35] des dérivés correspondants.

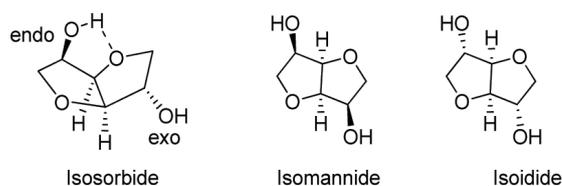


Figure 9 - Structure des isohexides.

L'isorbide est issu de la double déshydratation du sorbitol, un produit majeur des amidonneries. L'entreprise Roquette Frères en produit environ 50 000 tonnes par an. Ces quarante dernières années, la substitution au moins partielle des monomères d'origine pétrochimique par des molécules biosourcées a suscité un intérêt croissant pour la préparation de polymères à base d'isorbide [36-37]. Depuis 2008, l'usage de films alimentaires à base de polyéthylène isorbide téréphtalate (PEIT) comme alternative au PET est autorisé. Des polycarbonates à base d'isorbide ont aussi été préparés et sont en voie de commercialisation. D'autres applications plus marginales en volume sont notamment développées dans le domaine thérapeutique, comme le dinitrate d'isorbide (Isordil®) pour le traitement de l'insuffisance cardiaque. L'isoidide est le seul des isohexides à ne pas être produit à l'échelle industrielle, ce qui limite le développement de ses applications potentielles. La fonctionnalisation de ces isohexides est beaucoup plus complexe du fait de la faible différence de réactivité entre les positions endo et exo des hydroxyles. Ces structures rigides et chirales sont particulièrement adaptées pour la conception d'organocatalyseurs. Notre équipe a décrit récemment l'accès à des amides biosourcés en utilisant une méthodologie de couplage utilisant l'acide borique (figure 10) [38-39].

Ainsi une large gamme d'acides carboxyliques aromatiques et aliphatiques a pu être couplée sur l'amino isohexide avec des rendements excellents. La méthodologie a pu être

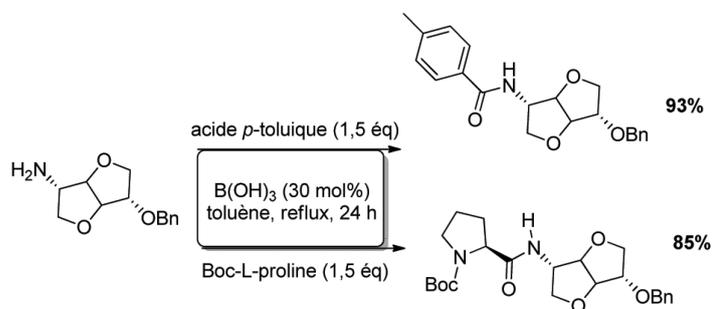


Figure 10 - Couplage peptidique catalysé par l'acide borique.

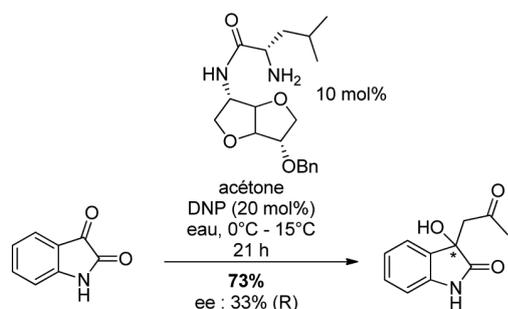


Figure 11 - Réaction d'aldolisation énantiosélective entre l'isatine et l'acétone.

étendue à un certain nombre d'acides aminés. Le criblage des amino- et amido-isohexides par la réaction organocatalysée d'aldolisation de l'acétone et l'isatine a conduit à une légère induction asymétrique (ee 33 %) (figure 11).

Il est évident que l'utilisation de matières premières renouvelables n'est pas suffisante pour créer une « chimie verte » ou une « chimie durable ». Les technologies et procédés mis en œuvre et la fin de vie des produits ont des influences au moins aussi importantes sur l'impact écologique d'un produit d'usage. Néanmoins, l'utilisation de produits de départ biosourcés est le premier pas et il impose une large modification des technologies employées pour la préparation des produits de spécialité ou de synthons pour la chimie fine.

Une large part des projets décrits dans cet article ont été réalisés en coopération avec différents partenaires industriels, ce qui illustre l'importance économique et sociétale de la valorisation des ressources végétales renouvelables et de la mise au point de voies de synthèse économiquement et écologiquement acceptables. Nous avons montré que les sucres, les polyols et les huiles végétales sont des matières premières tout à fait intéressantes pour la préparation de synthons pour la chimie fine et de produits de spécialité. Valoriser ces matières premières est un véritable défi et implique dans tous les cas la mise au point de nouvelles méthodes catalytiques, qu'elles relèvent de la catalyse organométallique homogène ou hétérogène, de l'organocatalyse ou de la biocatalyse, ou de toutes les combinaisons possibles. Les effets de solvant, les réactifs puissants et sélectifs (donnant accès aux chimio-, régio- et stéréosélectivités) ont été les outils les plus développés dans la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle. Ces technologies ont permis l'accès à une multitude de molécules très complexes (synthèses multi-étapes), mais pas souvent dans des conditions acceptables ni écologiquement, ni économiquement. À l'opposé, les catalyses s'imposent comme l'outil de choix de la chimie de ce début du XXI<sup>e</sup> siècle. Il semble bien que cet ensemble de technologies (9<sup>e</sup> principe de la chimie verte) soit, et de très loin, le principal si l'on souhaite atteindre les objectifs cruciaux de développement durable à l'ordre du jour.

- [1] Sheldon R.A., Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art, *Green Chem.*, **2014**, *16*, p. 950.
- [2] Climent M.J., Corma A., Iborra S., Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts, *Green Chem.*, **2011**, *13*, p. 520.
- [3] Besson M., Gallezot P., Pinel C., Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 1827.
- [4] Carbohydrates in sustainable development, Part 1. Renewable resources for chemistry and biotechnology, A.P. Rauter, P. Vogel, Y. Queneau (eds), *Top. Curr. Chem.*, **2010**, *294*.
- [5] Carbohydrates in sustainable development, Part 2. A mine for new synthons and materials, A.P. Rauter, P. Vogel, Y. Queneau (eds), *Top. Curr. Chem.*, **2010**, *295*.
- [6] From the sugar platform to biofuels and biochemicals, Final report for the European Commission Directorate-General Energy, N° ENER/C2/423-2012/SI2.673791, avril **2015**.
- [7] Bozell J.J., Petersen G.R., Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chem.*, **2010**, *12*, p. 539.
- [8] Queneau Y., Chambert S., Besset C., Cheab R., Recent progress in the synthesis of carbohydrate-based amphiphilic materials: the examples of sucrose and isomaltulose, *Carbohydr. Res.*, **2008**, *343*, p. 1999.
- [9] Molinier V., Fenet B., Fitremann J., Bouchu A., Queneau Y., PGFSE-NMR study of the self diffusion of sucrose fatty acid monoesters in water, *J. Coll. Interf. Sci.*, **2005**, *286*, p. 360.
- [10] Villandier N. *et al.*, Selective synthesis of amphiphilic hydroxyalkylethers of disaccharides over solid basic catalysts: influence of the superficial hydrophilic-lipophilic balance of the catalyst, *J. Mol. Catal. A*, **2006**, *259*, p. 67.
- [11] Boyer A. *et al.*, Glycolipids as a source of polyols for the design of original linear and cross-linked polyurethanes, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, p. 296.
- [12] Biermann U., Bornscheuer U., Meier M.A.R., Metzger J.O., Schäfer H.J., Oils and fats as renewable raw materials in chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 3854.
- [13] Zhou C.-H., Beltrami J.N., Fan Y.-X., Lu G.Q., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 527.
- [14] Bethmont V., Fache F., Lemaire M., An alternative catalytic method to the Williamson's synthesis of ethers, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, p. 4235.
- [15] Sutter M. *et al.*, Glycerol ether synthesis: a bench test for green chemistry concepts and technologies, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, p. 8609.
- [16] Lebeuf R. *et al.*, Solvo-surfactant properties of dialkyl glycerol ethers: application as eco-friendly extractants of plant material through a novel Hydrotropic-Cloud-Point-Extraction (HCPE) process, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, p. 4815.
- [17] Duclos M.-C., Herbinski A., Mora A.-S., Métay E., Lemaire M., Methylation of polyols with trimethylphosphate in the presence of a Lewis or Brønsted acid catalyst, *ChemSusChem*, **2018**, *11*, p. 547.
- [18] Gozlan C., Lafon R., Duguet N., Redl A., Lemaire M., Catalytic reductive cleavage of methyl  $\alpha$ -D-glucoside acetals to ethers using hydrogen as a clean reductant, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, p. 50653.
- [19] Gozlan C. *et al.*, Preparation of amphiphilic sorbitan monoethers through hydrogenolysis of sorbitan acetals and evaluation as bio-based surfactants, *Green Chem.*, **2016**, *18*, p. 1994.
- [20] Bellmessieri D. *et al.*, Synthesis, surfactant properties and antimicrobial activities of methyl glycopyranoside ethers, *Eur. J. Med. Chem.*, **2017**, *128*, p. 98.
- [21] Bellmessieri D. *et al.*, Dodecyl sorbitan ethers as antimicrobials against Gram-positive bacteria, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2017**, *27*, p. 4660.
- [22] Lemaire M. *et al.*, Process for preparing a carboxylic acid from a diol or from an epoxide by oxidative cleavage, Patent WO 2014020281, **2014**.
- [23] Vu N.D., Guichere B., Duguet N., Métay E., Lemaire M., Homogeneous and heterogeneous catalytic (dehydrogenative) oxidation of oleochemical 1,2-diols to  $\alpha$ -hydroxyketones, *Green Chem.*, **2017**, *19*, p. 3390.
- [24] Deruer E., Duguet N., Lemaire M., Thiazolidene-catalyzed cleavage of methyl oleate-derived  $\alpha$ -hydroxy ketone to the corresponding free aldehydes, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, p. 2481.
- [25] Rosatella A.A., Simeonov S.P., Fradea R.F.M., Afonso C.A.M., 5-hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green. Chem.*, **2011**, *13*, p. 754.
- [26] van Putten R.J. *et al.*, Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 1499.
- [27] Wang T., Nolte M.W., Shanks B.H., Catalytic dehydration of C<sub>6</sub> carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical, *Green Chem.*, **2014**, *16*, p. 548.
- [28] Fan W., Queneau Y., Popowycz F., HMF in multicomponent reactions: the first utilization of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in the Biginelli reaction, *Green Chem.*, **2018**, p. 485.
- [29] Tan J.N., Ahmar M., Queneau Y., Glucosyloxymethylfurfural (GMF): a creative renewable scaffold towards bioinspired architectures, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, *87*, p. 827.

[30] Tan J.N., Ahmar M., Queneau Y., HMF derivatives as platform molecules: aqueous Baylis-Hillman reaction of glucosyloxymethyl-furfural towards new biobased acrylates, *RSC Advances*, **2013**, *3*, p. 17649.

[31] Tan J.N., Ahmar M., Queneau Y., Biobased solvents for the Baylis-Hillman reaction of HMF, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, p. 69238.

[32] Chatti S. *et al.*, Synthesis of new polyethers derived from isoidide under phase-transfer catalysis: reactivity and selectivity under microwaves and classical heating, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *90*, p. 1255.

[33] Jadhav S.A., Chougule R.R., Shinde Y.A., Chavan N.N., Synthesis and characterization of cholesteric thermotropic liquid crystalline polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *103*, p. 1232.

[34] Chen L.Y., Guillaume S., Whiting A., Saluzzo C., Asymmetric Michael addition of acetone to  $\beta$ -nitrostyrenes catalyzed by novel organocatalysts derived from D-isomannide or L-isoidide, *Arkivoc*, **2014**, p. 215.

[35] Kumar V. *et al.*, Novel carbohydrate-based chiral ammonium ionic liquids derived from isomannide, *Tetrahedron: Asymm.*, **2008**, *19*, p. 664.

[36] Fenouillot F., Rousseau A., Colomines G., Saint-Loup R., Pascault J.P., Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): a review, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, *35*, p. 578.

[37] Raytchev P.D. *et al.*, 1,4:3,6-dianhydrohexitols: original platform for the design of biobased polymers using robust, efficient, and orthogonal chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, *85*, p. 511.

[38] Janvier M., Moebis-Sanchez S., Popowycz F., New bio-based amides from renewable isosorbide *via* direct and atom-economical boric acid methodology, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, p. 2308.

[39] Janvier M., Moebis-Sanchez S., Popowycz F., Nitrogen-functionalized isohexides in asymmetric induction, *Chimia*, **2016**, *70*, p. 77.

Nicolas DUGUET\*, maître de conférences, Estelle MÉTAY\*, chargée de recherche au CNRS, Marc LEMAIRE, professeur émérite, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut de Chimie Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS), groupe de Marc Lemaire de l'équipe CAlyse SYNthèse et ENvironnement. Marc LEMAIRE est également professeur associé à l'Université d'Antananarivo et co-directeur (avec V. Vestalys Ramanandraibe) du Laboratoire international associé (Antananarivo-Lyon 1) à Madagascar.

Yves QUENEAU\*\*, directeur de recherche au CNRS, Sylvie MOEBS-SANCHEZ, maître de conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Mohammed AHMAR, chargé de recherche au CNRS, Florence POPOWYCZ, professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, équipe Chimie Organique et Bioorganique de l'ICBMS, co-dirigée par Yves QUENEAU et Florence POPOWYCZ.

\* nicolas.duguet@univ-lyon1.fr ; estelle.metay@univ-lyon1.fr

\*\* yves.queneau@insa-lyon.fr

COLLECTION  
CHIMIE ET...  
JUNIOR

La collection  
ludique et pédagogique

LA Chimie ET LA Sécurité  
des personnes, des biens, de la santé et de l'environnement

LA Chimie DANS LES TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION ET DE LA COMMUNICATION

LA Chimie, L'Énergie ET LE Climat

LA Chimie DANS LE SPORT

Fondation de la Maison de la Chimie

edp sciences

Commandez en ligne sur [laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)