N° d'Ordre :

Thèse

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
FST DEPARTEMENT CHIMIE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention « Molécules et Matière Condensée »

Par

Mathieu DRELON

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR CNRS 8181
Equipe Catalyse et Synthèse Eco-Compatible

SYNTHÈSE D'ÉTHERS INSATURÉS DÉRIVÉS DE POLYOLS PAR TRANSFORMATION DU BUTADIÈNE

Directeur de thèse : M. Mathieu SAUTHIER, Professeur à l'USTL

Co-encadrante : Mme Isabelle SUISSE, Maître de conférences à l'USTL

Soutenue le 18 Juillet 2019
Devant le jury composé de :

Rapporteurs :

M. L. DJAKOVITCH, Directeur de recherches à l'Université de Lyon 1, laboratoire IRCELYON (UMR 5256)

Mme E. LÉONARD, Maître de conférences à l'UTC, Compiègne, laboratoire TIMR (EA4297)

Examinateurs :

M. M. SAUTHIER, Professeur à l'Université de Lille, laboratoire UCCS (UMR 8181)

Mme I. SUISSE, Maître de conférences à l'Université de Lille, laboratoire UCCS (UMR 8181)

Invité :

M. A. Mortreux, Professeur émérite à l'Université de Lille, Laboratoire UCCS (UMR 8181)

lilliad.univ-lille.fr

© 2019 Tous droits réservés.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

« C’est comme Inception,
si c’est confus et stupide alors tout le monde va adorer »

Rick Sanchez

© 2019 Tous droits réservés.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Je tiens à remercier mes parents, ma sœur et ma famille pour m'avoir soutenu depuis plus de 29 ans et sans qui je ne serais pas ce que je suis.

Ensuite, un grand merci à Monsieur Mathieu Sauthier pour m'avoir permis de réaliser cette aventure qu'est la thèse. Pour ses idées et son soutien tout au long des trois ans. Merci à ma co-encadrante Madame Isabelle Suisse, pour ses relectures consciencieuses, pour toutes les réunions, les conseils prodigués et surtout la patience dont elle a fait preuve. Grâce à vous, j'ai réussi à m'améliorer tant au niveau de l'écriture qu'en manipulations.

J'exprime ma gratitude à Madame Estelle Léonard et à Monsieur Laurent Djakovitch pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je veux aussi remercier le Professeur André Mortreux pour son suivi et son implication dans les projets auxquels j'ai pris part depuis mon Master 2.

Merci à toute l'équipe UCCS du C7 ; Audrey ; Yohann ; Till ; Lydie ; Claudine pour leur accueil, leur aide et les bons repas partagés. Thomas Chenal pour le savoir-faire concernant les autoclaves et l'expertise qu'il a pour les transferts de gaz. De même, je souhaite remercier les professeurs de l'IUT A le recueil, pour leur accueil et leur confiance lors des TP que j'ai encadré dans le cadre du monitorat.

Un grand merci à Céline Delabbre pour tout le temps passé et les connaissances transmises concernant les analyses GC et la formation sur les différentes machines.

Merci aux différents Post-Doctorants, en commençant dans l'ordre non alphabétique par Yann pour ces cinquante-cinq milles cinq… heu non ! cinq mille cinquante….. pff ! Pour ses très nombreux conseils et répliques de Kaamelot. A Frank pour les différentes explications concernant les polymères ainsi que les informations cruciales concernant la vie au C3. Pauline avec qui j'ai passé peu de temps mais ce fut extrêmement intéressant. Sans oublier Fabrice pour être lui-même, ce qui est déjà assez fabuleux.

Je veux également remercier tous les doctorants avec qui j'ai passé énormément de temps au sein et hors du laboratoire en commençant par mon cher Clément pour ces 3 ans de chant, de rire, de batailles et de grand n'importe quoi. Vincent pour les quelques soirées bien arrosées auxquelles nous avons participées et les produits

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

gentiment prêtés. Tom POUR L'HONNEUR d'avoir pu travailler avec lui et appris une multitude de techniques explosives de laboratoire. Valentin pour tous les tours digestifs entrepris et les explications sportives assez farfelues par moment. Cyrille, pour ces pronostics sportifs extrêmement avisés, pour le reste de ta thèse je te crie un grand et fort CHAUSSETTE ! Tu verras ce que ça fait de Level Up. Corentin et Adrien, les deux vendus d'IFMAS, qui m'ont bien taclé et avec qui j'ai adoré faire ces petits complots et exploding kittens. A Andy pour m'avoir invité pour les pronostics de coupe du monde. Ca fait chaud au cœur de remporter la mise devant le gratin des sportifs accomplis du groupe au final. Nicolas grâce à qui j'ai appris pas mal de vocabulaire et de blagues anglaises. Never Boo this man !

Les doctorants de l'unité chimie du solide, Raynald, Nicolas, pour les bons moments passés ensemble et Maëva pour m'avoir sauvé la vie sur les emballages cadeaux des pots de thèses précédents.

La multitude de stagiaires présents lors de ces 3 ans, en commençant par ceux que j'ai encadré Lydie, Romain, Emma, Laura et Déborah qui ont réalisé différents travaux et qui ont permis d'améliorer ce projet au fil du temps. Puis viens ensuite les stagiaires présents au laboratoire et dans le bureau avec qui j'ai passé quelques bons moments, Dorottya, Maxime, Joachim, Fiona et d'autres que j'ai dû oublier malheureusement.

Et enfin, je souhaite remercier tout particulièrement ma fiancée, Svetlana, sans qui cette thèse n'aurait jamais pu être finie. Grâce à sa joie et son amour, elle m'a permis de tenir lors des moments plus difficiles.

© 2019 Tous droits réservés.

Abréviations utilisés

ATG	Analyse thermogravimétrique
APTS	Acide *p*-toluènesulfonique
CMR	Cancérigène Mutagène Reprotoxique
Đ	Dispersité (polymolécularité)
DMAc	*N,N*-diméthylformamide
DMF	Diméthyl formamide
DMSO	Diméthyl sulfoxide
DPPB	Diphénylphosphino butane
ELSD	Détecteur de dispersion de lumière par évaporation
GC	Chromatographie en phase gaz
GPC/SEC	Chromatographie par perméation de gel / d'exclusion stérique
HDL	Hydroxyde double lamellaire
HMF	Hydroxyméthylfurfural
MCPD	3-chloro-1,2-propanediol
MEK	Méthyléthylcétone / butanone
MG	α-Méthylglucose
MIBK	Méthylisobutylcétone
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
$Pd(acac)_2$	Acétylacétonate de palladium
$Pd(OAc)_2$	Acétate de palladium
Pd / [Pd]	Palladium / Palladium coordonné par un ligand
PPh_3	Triphénylphosphine
REACH	Registration Evaluation Autorisation of Chemicals
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
THF	Tétrahydrofurane
TOF	Turn Over Frequency
TOMPP	Tri (ortho-méthoxyphényl) phosphine
TON	Turn Over Number
TPPMS	Tri phényl phosphine mono-*méta*-sulfoné

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

TPPTS	Tri phényl phosphine tri-*méta*-sulfoné
TXPTS	Tri xylényl phosphine tri-*méta*-sulfoné

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

SOMMAIRE

INTRODUCTION 15

Chapitre I : Etude Bibliographique 19

I. Réactions de synthèses d'éthers 20

A. Synthèse de Williamson 20

B. Réaction de condensation 23

C. Addition d'alcènes 28

II. La réaction de télomérisation 31

A. Généralités 31

B. Système catalytique 32

C. Télomérisation par les alcools. 36

D. Réaction en continu / biphasique 64

E. Le butadiène 68

Chapitre II : Télomérisation du butadiène sur le glycérol 73

I. Le glycérol 77

A. Etude de la réaction de télomérisation avec le glycérol 79

B. Effet de la base 80

C. Charge catalytique 82

D. Utilisation de nanoparticules de palladium 82

E. Système biphasique« renforcé » 83

F. Variation des phases organique et aqueuse 85

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

G. Variation de la nature du co-solvant 87
H. Conclusion 89
II. Le solkétal, un substitut de glycérol 90
A. Effet du ligand 92
B. Effet de la base 93
C. Scale-up de la réaction 94
D. Déprotection de l'octadiényléther de solketal 94
E. Conclusions 97

Chapitre III : Télomérisation du butadiène en présence de polyols 99
I. L'érythritol 102
A. Variation de la quantité de butadiène 103
B. Système biphasique 104
C. Conclusion 106
II. Le pentaérythritol 107
A. Optimisation de la réaction avec le pentaérythritol 109
B. Conclusion 111
III. Le méthylglucose 112
A. Optimisation 114
B. Conclusion 115
IV. Le sorbitol 116
A. Influence de la quantité de butadiène 117
B. Réaction biphasique « renforcée » 118
C. Conclusion 120
V. Mélanges de ligands 121

© 2019 Tous droits réservés.

VI. Conclusion 123

CHAPITRE IV : Etudes sur le couplage des réacteurs hétérogène et homogène. 125

I. Mise en œuvre du projet 127

II. Réactions en continu 128

A. Télomérisation du butadiène avec le glycérol en continu et en phase aqueuse..... 128

B. Télomérisation du butadiène avec le solkétal en continu 132

C. Conclusion 135

III. Nouvelle étude cinétique de la télomérisation du glycérol. 136

A. Présentation du réacteur 136

B. Cinétiques de réaction du glycérol 137

C. Etude sur d'autres alcools 146

D. Etude du couplage des réacteurs..... 149

IV. Conclusion 153

CHAPITRE V : Monotélomère de glycérol : un nouveau monomèrepour la préparation de polymères 155

I. Bibliographie sur la réaction de polycondensation 159

A. Polymérisation par polycondensation..... 159

B. Méthodes de polymérisation : 160

C. Co-monomères utilisés :..... 161

II. Etude de la réaction 170

A. Réactions préliminaires 170

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

B. Polycondensation avec l'anhydride phtalique 177
C. Polycondensation avec l'anhydride glutarique 180
D. Polycondensation avec l'anhydride maléique 184
E. Polymérisation avec solvant 185
F. Polycondensation avec le monotélomère de solkétal 187
G. Conclusion 190
Conclusion générale 191

Partie Expérimentale 193
I. Produits utilisés 195
II. Montages de réaction 195
A. Les autoclaves 195
B. Les réacteurs sous flux de butadiène 196
III. Procédures expérimentales 198
A. Expérience de télomérisation 198
B. Expérience en réacteur Zipperclave® 199
C. Expérience par bullage continu en butadiène 199
D. Expérience de polymérisation 200
IV. Démarche analytique 200
A. Chromatographie en phase gaz 200
B. Analyses GPC/SEC 201
C. Analyses ATG 201
V. Séparation des télomères 202
A. Colonne de silice 202
B. Colonne Chromflash 202
VI. Analyses RMN 203

© 2019 Tous droits réservés.

A. Télomères de glycérol 203

B. Télomères d'érythritol 204

C. Télomères de pentaérythritol 207

D. Télomères de méthylglucose 209

E. Télomères de sorbitol 212

Références bibliographiques 225

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

© 2019 Tous droits réservés.

INTRODUCTION

Dans une période où les ressources naturelles planétaires comme le pétrole ou les minéraux sont de moins en moins disponibles, de nombreuses recherches sont effectuées afin de préserver au mieux ces ressources. C'est dans ce contexte qu'est apparu le concept de chimie verte. Concrètement, ce principe se traduit par le développement de nouvelles voies de synthèse dites « propres » ainsi que l'utilisation de réactifs et solvants moins nocifs pour l'Homme et pour l'environnement.

La synthèse d'éthers insaturés grâce à la réaction de télomérisation catalytique s'accorde avec les concepts de la chimie verte. En effet, la télomérisation des diènes permet la formation d'éthers grâce à une réaction en une seule étape et à haute économie d'atomes. Elle peut s'effectuer par catalyse homogène en phase aqueuse ce qui permet d'éviter l'utilisation de composés halogénés nocifs et donc la formation de sels néfastes à traiter ultérieurement.

Cette thèse est réalisée dans le cadre du projet ANR H2CAT visant à synthétiser sélectivement des résines 100% agrosourcées pour des applications dans la formulation de peintures. Ce projet regroupe trois axes de travaux (schéma 1).

- Le premier a pour objectif de synthétiser du bio-butadiène par catalyse hétérogène en partant de l'éthanol. Cette synthèse est effectuée au sein de l'équipe Valbio de l'UCCS.
- Le second axe s'intéresse à la synthèse catalytique d'éthers par télomérisation de différents polyols biosourcés avec le butadiène obtenu précédemment. Ces réactions homogènes seront réalisées par l'équipe CASECO de l'UCCS
- Le troisième objectif consiste à utiliser ces éthers en tant que monomères pour des réactions de polycondensation dans une optique de production de résines alkydes.

Le travail de cette thèse se focalisera sur les seconde et troisième parties du projet présentées précédemment.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

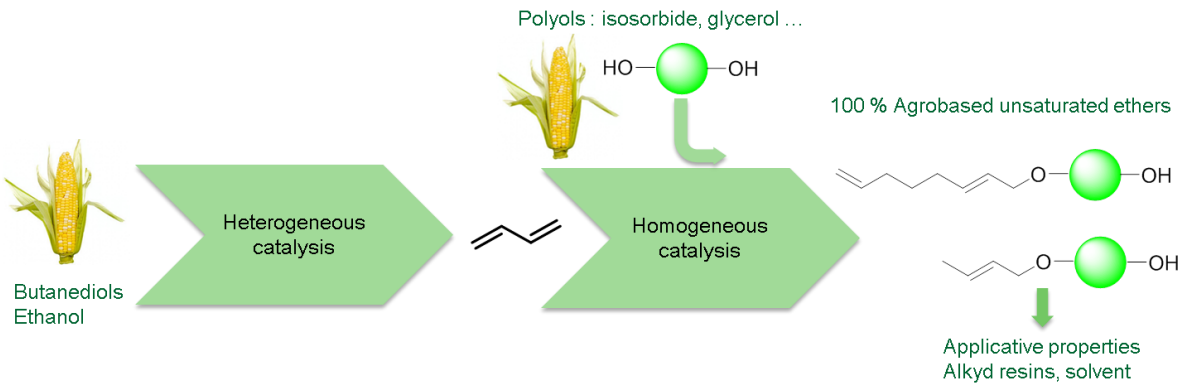


Schéma 1 : Voie de synthèse des résines alkydes agrosourcés pour le projet ANR H2CAT

Les polyols biosourcés se trouvent en quantité importante dans de nombreux végétaux comme les fruits ou les algues mais ils font aussi partie intégrante de la vie animale. En effet, les saccharides peuvent se retrouver chez les végétaux sous forme polymérique (amidon, cellulose…) ou alors ils sont utilisés par l'homme sous forme monomérique dans de nombreux domaines.

Les composés polyhydroxylés peuvent aussi être obtenus en tant que produits ou sous-produits dans différents procédés industriels de traitement de la biomasse à grande échelle. C'est le cas du glycérol qui est produit en grande partie grâce au développement et à l'accroissement de la fabrication de biodiesel (1,5 Mt en 2013). Etant donné l'augmentation des énergies renouvelables et plus particulièrement du biocarburant depuis ces dernières décennies, la disponibilité du glycérol est en constante augmentation depuis une quinzaine d'années.[1] D'autres polyols comme le glucose et le sorbitol sont issus de l'amidon des pommes de terre et sont produits respectivement à de 20 Mt/an et plus de 500 Mt/an ces dernières années.

Au cours de ce travail, ces polyols vont être utilisés comme précurseurs dans les réactions de télomérisation. Etant donné que les deux études se déroulent parallèlement, du butadiène pétrosourcé fourni par Air liquide sera utilisé lors de notre travail afin d'obtenir les différents télomères de polyols souhaités. Ces composés octadiènyléthers seront ensuite utilisés comme monomère dans des réactions de polymérisation afin de réaliser des résines de type alkyde. Les polymères ainsi synthétisés seront susceptibles d'avoir des propriétés siccatives qui pourraient, à terme, remplacer certains additifs actuels de l'industrie des peintures et vernis.

© 2019 Tous droits réservés.

Un premier chapitre bibliographique permet de faire le point sur la synthèse d'éthers et en particulier sur les réactions de télomérisation des polyols. Le manuscrit présente ensuite quatre parties. Dans un premier temps, une optimisation de la réaction de télomérisation sur le glycérol est effectuée afin de pouvoir transposer le système sur des polyols plus complexes dans un second chapitre. Le couplage des réacteurs ainsi que l'étude cinétique des réactions en flux continu sont ensuite analysés et discutés dans un troisième chapitre. Enfin, une quatrième partie concernant la synthèse de polyesters prenant comme monomères les composés synthétisés précédemment sera présentée.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre I :

Etude Bibliographique

© 2019 Tous droits réservés.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été menée sur la synthèse d'éthers d'alcools et de polyols réalisée au cours de ces dernières années. Tout d'abord les différentes méthodes de synthèse seront présentées puis une partie se focalisera sur la réaction de télomérisation.

I. Réactions de synthèses d'éthers

Une revue très détaillée sur la synthèse des éthers de glycérol a été publiée par Marc Sutter en 2015. Celle-ci montrent la multitude de manières d'obtenir des éthers de glycérol en partant de glycérol ou de ses nombreux dérivés (des halogénures de glycérol, des époxydes ou des carbonates).[2] Dans cette partie, nous nous focaliserons sur quelques exemples représentatifs de réactions permettant d'obtenir des éthers en partant de glycérol comme réactif.

A. Synthèse de Williamson

La synthèse de Williamson est une réaction chimique entre un alcool et un halogénure d'alkyle en milieu basique permettant de synthétiser des éthers[3] dont la réaction type est représentée dans le schéma 2 ci-dessous.

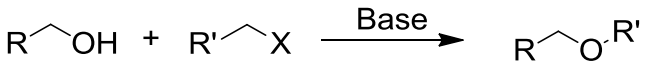


Schéma 2 : Synthèse d'éthers via la réaction de Williamson

Cette réaction peut être menée en présence de glycérol et d'halogénure d'alkyles de différentes longueurs de chaînes carbonées afin d'obtenir des éthers.

La synthèse d'éthers de glycérol a été réalisée pour la première fois par Reboul *et al.* en 1860 en partant d'éthanolate de sodium et de 3-chloro-1,2-propanediol dérivé du glycérol (MCPD) (schéma 3).[4] Elle conduit à la formation de l'éther correspondant ainsi que des sels qui restent indésirables dans l'industrie.

Cette réaction a par la suite été améliorée par Davies *et al.* en 1930 en utilisant du sodium métallique avec un excès d'alcool.[5] Elle mène à un rendement en éther de

© 2019 Tous droits réservés.

99% avec la formation de sel de sodium et libération de dihydrogène. Cependant, elle n'est possible qu'avec des alcools à courtes chaînes carbonées à cause de la miscibilité des deux réactifs. Afin de réaliser la réaction avec des alcools ayant un d'atomes nombre de carbones plus important, l'atome de chlore du 3-MCPD doit être substitué au préalable par un atome d'iode.

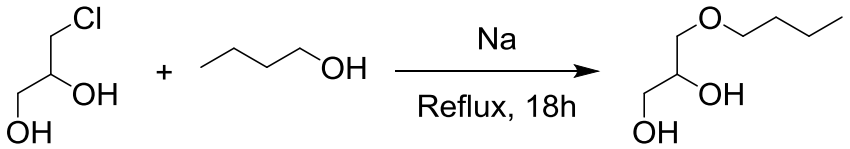


Schéma 3 : Synthèse de butyléther de glycérol grâce à la réaction de Williamson

Lorsque cette expérience est effectuée à partir du glycérol et d'un dérivé halogéné, elle ne permet pas d'obtenir des rendements intéressants en monoéther. En effet, les trois fonctions hydroxyles du glycérol ont la possibilité de réagir successivement avec trois unités de l'halogénure d'alkyle. Un exemple de cette réaction est présenté dans le schéma 4 : un faible rendement en monoalkyléther de glycérol (30%) a ainsi été obtenu.[6]

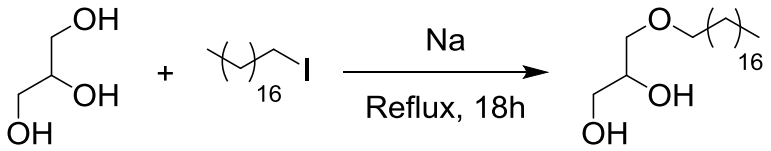


Schéma 4 : Synthèse d'octadécyléther de glycérol grâce à la réaction de Williamson

Afin d'obtenir une sélectivité totale en monoéther de glycérol, la réaction peut être effectuée à partir du solkétal. Ce composé est très intéressant du point de vue réactionnel car il possède deux fonctions hydroxyles protégées par un groupement acétal. Un second avantage réside dans sa polarité, celle-ci étant plus faible que celle du glycérol, elle permet de mieux solubiliser les composés organiques apolaires. Cette protection permet de ne laisser qu'une seule position possible pour la réaction de substitution. Cette synthèse se déroule classiquement en présence de potassium métallique et à reflux dans le benzène et permet d'obtenir un rendement en monoéther après purification de 89% pour le décyléther (Schéma 5).

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

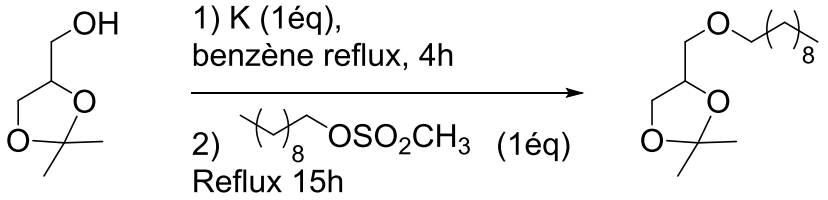


Schéma 5 : Ethérification du solkétal avec le décylmésylate[7]

La formation de l'éther de glycérol en partant du solkétal en tant que réactif de départ a été entreprise à de nombreuses reprises avec des halogénoalcanes,[8–10] des halogénoalkyles,[11] des composés benzylés[12] ou tosylés.[13] Ces réactions sont toutefois effectuées dans des solvants organiques tels que le benzène, toluène ou le dichlorométhane à reflux. L'usage de bromure de tétrabutylammonium a permis d'améliorer la synthèse en évitant l'utilisation de solvants organiques et de métaux alcalins. De plus, la réaction peut se dérouler à température ambiante et permet d'obtenir des éthers de quatre à six carbones (schéma 6).[14]

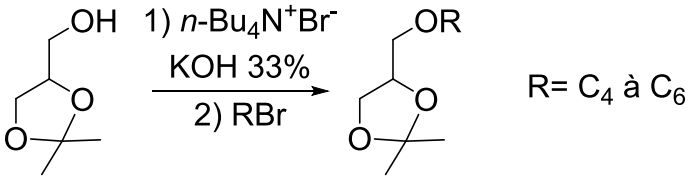


Schéma 6 : Synthèse de monoéthers de solkétal

Lorsque la réaction est effectuée sur le solkétal, en plus de l'étape de protection initiale, une étape supplémentaire de déprotection de la fonction acétal est nécessaire afin d'obtenir les monoéthers de glycérol correspondants. Celle-ci est aisément réalisable grâce à une solution acide à température ambiante.

Une réaction similaire a été menée par S. Bigot[15] afin de produire des octyléthers de glycérol. Pour cela, le solkétal est encore une fois pris en tant que réactif de départ. Le bromure de *n*-octyle est additionné grâce à l'action d'une base comme la potasse dans un mélange de solvants toluène/DMSO (80/20) pour conduire à un rendement quantitatif. L'étape de déprotection est quant à elle réalisée grâce à une solution d'acide chlorhydrique concentré durant 4 heures à température ambiante et atteint 70% de rendement.

© 2019 Tous droits réservés.

Toutefois, d'autres composés peuvent être utilisés pour la formation d'une protection de diols par une fonction acétal. En 1929, Hibbert *et al.* réalisent la formation d'un acétal en faisant réagir le glycérol avec le benzaldéhyde afin de créer un cycle à 6 chainons.[16] Ce produit subit par la suite une alkylation sur l'alcool secondaire en milieu basique puis une déprotection en milieu acide afin de fournir un monoéther.[17,18] Cette synthèse par protection/déprotection permet de former un éther symétrique comme présenté dans le schéma 7.

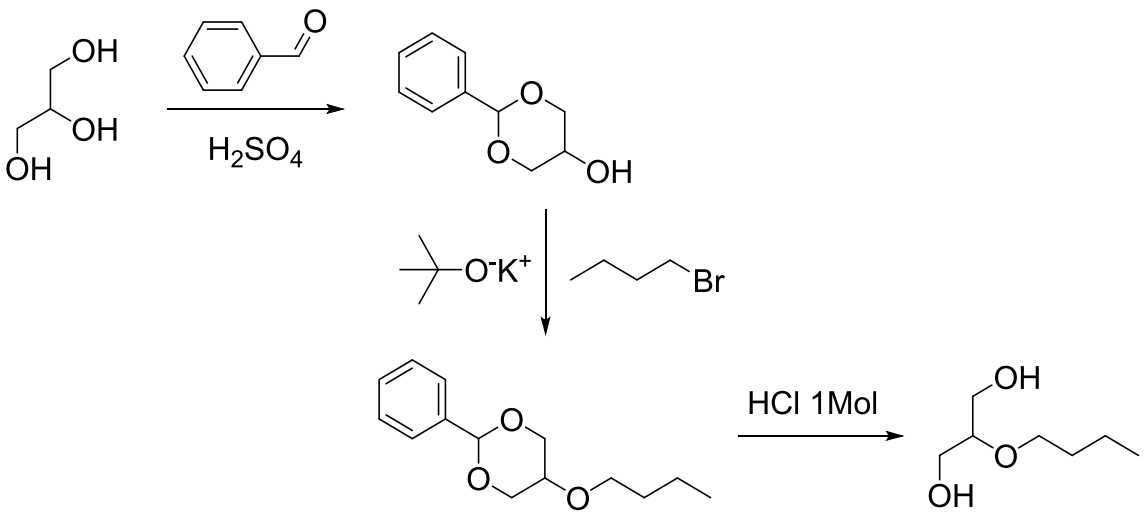


Schéma 7 : Synthèse de 2-butoxy-1,3-propanediol

Ce composé, ayant les deux fonctions alcools primaires libres, est utilisé en tant que monomère lors de la synthèse de polymère[19–21] ou en tant qu'intermédiaire pour la synthèse de certaines molécules biologiques.[9,22,23]

Ces étapes supplémentaires de protection/déprotection couplées au fait que des quantités stœchiométriques de sels sont aussi formées font que cette voie de synthèse n'est pas intéressante du point de vue écologique et industriel.

B. Réaction de condensation

La réaction d'éthérification peut aussi être promue par condensation de deux alcools. Puisque le glycérol contient plusieurs fonctions hydroxyles, celles-ci peuvent être substituées par un autre alcool. Cette réaction peut se dérouler par catalyse homogène ou hétérogène.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Des études sur l'éthérification du glycérol par le tertiobutanol ont été réalisées en catalyse hétérogène en 2003, 2005 et 2006 par Mravec *et al.* Des catalyseurs acides de type résine Amberlyst ou zéolites ont été comparés lors de réaction à 60°C durant 8 heures. Les meilleurs résultats ont été obtenus en présence de la résine Amberlyst 35 présente à 7,5% massique par rapport au glycérol (schéma 8).[24–26]

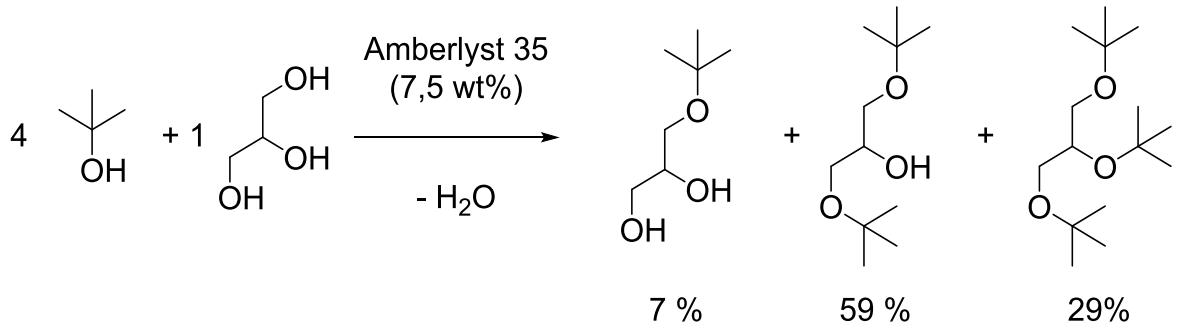


Schéma 8 : Synthèse de *tert*-butyléther de glycérol par catalyse acide hétérogène

Tandis que l'activité de la résine a été reliée à la taille des pores et à l'acidité de celle-ci, des études concernant d'autres catalyseurs comme des zéolites,[27,28] des hétéropolyacides[29] et des carbones sulfonés[30–32] ont été publiées.

Frusteri *et al.* ont aussi réalisé l'éthérification du glycérol par le *tert*-butanol à 70°C, et dans ce cas, c'est la résine Amberlyst 15 qui donne la meilleure conversion du glycérol de 95% pour des rendements en mono-, di- et triéthers de 54/41/1 % respectivement après 24 heures. Toutefois, en présence de catalyseurs acides supportés sur silice, la réaction reste intéressante. Seulement, cette fois-ci la conversion de glycérol ne dépasse pas 50%. Lors de cette réaction, l'eau formée lors de la réaction inhibe la formation d'éthers de glycérol supérieurs, c'est pourquoi elle doit être éliminée au fur et à mesure de sa formation. Dans leur cas, la réaction est séchée par des zéolites après 6h puis séparé et relancé pour 6h.[33]

Lorsqu'un catalyseur de type zéolite est utilisé, la réaction nécessite une plus haute température afin d'être efficace (~100°C) : elle conduit à une conversion de glycérol importante (> 80%) et à la formation majoritaire de di- et triéthers après 24 h (80% de sélectivité).[27,28] Avec les hétéropolyacides, la conversion du glycérol plafonne à 30% mais la sélectivité en monoéther est fortement accrue (90%).[29]

© 2019 Tous droits réservés.

D'autres recherches se sont focalisées sur la synthèse sélective de monoéthers de glycérol avec des alcools secondaires. Avec l'utilisation d'acide sulfonique supporté sur silice, Barrault *et al.* réalisent l'éthérification en présence de 1-phényl-1-propanol. La réaction mène à un rendement de 96% en monoéther avec la formation des deux régioisomères pour un ratio 90/10 (schéma 9).[34] D'autres alcools comportant des groupements benzyles ont aussi été testés et les rendements isolés sont compris entre 70% et 94%.

Schéma 9 : Ethérification du glycérol avec le 1-phénylpropanol

Une réaction d'éthérification du glycérol avec l'alcool benzylique a été réalisée par Da Silva *et al.* en utilisant des zéolites acides.[35] Ils obtiennent un rendement en monoéther de 55% après 2 heures de réaction à 110°C. Cependant, une grande quantité de l'alcool mis en jeu réagit pour former un sous-produit, le dibenzyléther (40%). Luque *et al.* ont utilisé un polysaccharide issu de l'amidon qui est acidifié après pyrolyse, le Starbon®, afin de réaliser l'éthérification.[36] Ils ont pris comme réactif différents alcools comme le 1-phénylpropanol, l'alcool benzylique ou l'alcool allylique. Les réactions sont chauffées à 110°C pendant 15 minutes et conduisent à des conversions respectives en alcool de 99%, 95% et 87% avec une sélectivité totale en monoéthers.

Certaines études décrivent l'éthérification du glycérol avec des alcools primaires comportant une chaîne carbonée plus ou moins grande. Fajula *et al.* ont réalisé une étude avec l'éthanol en tant que réactif. La réaction chauffée à 160°C avec une résine acide de type Amberlyst conduit à une conversion de glycérol de 52% pour 90% de sélectivité en monoéther et 10% en diéther. Cette expérience est menée en présence d'un très large excès d'éthanol et une grande quantité de diéthyléther résultant du couplage de 2 molécules d'éthanol est formé en tant que coproduit.[37]

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Hou *et al.* ont utilisé un catalyseur au tungstène supporté sur silice ($H_3PO_{40}W_{12}/SiO_2$) dans les mêmes conditions que Fajula : la conversion du glycérol atteint après 6 h, 97% au lieu de 52%. Néanmoins la sélectivité en monoéther décroit à 62% mais malgré cela cette réaction reste avantageuse.[38]

De leur côté, Jérôme *et al.*[39] ont effectué la réaction entre le glycérol introduit en excès et le pentanol avec l'Amberlyst 70 à 130°C durant 96 h et la conversion en alcool atteint 66% pour un rendement en monoéthers de 45%. Avec un temps de réaction aussi long, la formation de diglycérol et de dipentyléther a aussi été observée. Les auteurs ont constaté que plus la chaîne carbonée est importante, moins la réaction d'éthérification aura lieu. Ainsi, lorsque le dodécanol est mis en jeu, les produits majoritaires sont les éthers symétriques.

L'étude de cette réaction menée en présence d'un catalyseur acide homogène a été effectuée en 2011 par Gaudin *et al.*[40] Ceux-ci ont réalisé l'éthérification du glycérol en excès avec le dodécan-1-ol. Dans leur étude, le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium) est utilisé en tant qu'agent de transfert de phase et un catalyseur acide comme l'APTS, l'Amberlyst 70 ou encore l'acide bromhydrique est nécessaire. Cette réaction, effectuée à haute température (130 à 160°C), mène à la formation de de dodécylétherde glycérol par formation in situ de 1-bromodécane qui réagit par la suite avec le polyol (schéma 10). Cette synthèse a l'avantage de ne former aucun sel, toutefois le rendement en dodécyléther de glycérol reste faible (<40%) et la formation de diglycérol et d'éther symétrique est très importante (~ 60%). Les auteurs observent que la longueur de la chaîne alkyle de l'alcool influe négativement sur les rendements en éthers de glycérol et favorise la formation d'éthers symétriques.

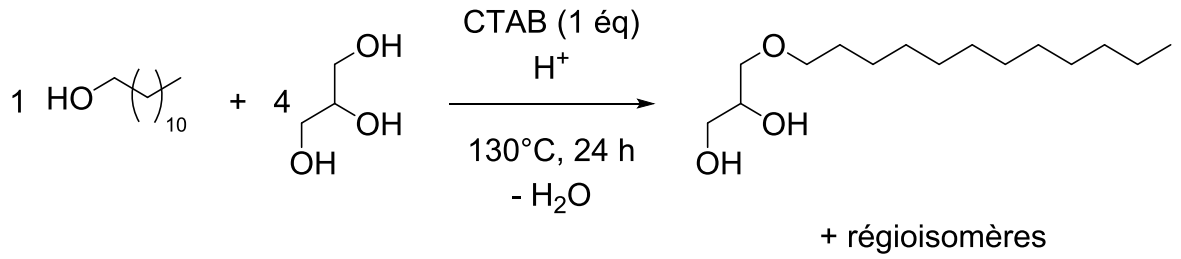


Schéma 10 : Réaction entre le dodécanol et le glycérol pour la synthèse catalytique de dodécylglycéryléther

© 2019 Tous droits réservés.

En 2013, la même équipe poursuit leurs travaux sur l'éthérification avec des alcools à chaîne carbonée courte et l'utilisation de catalyseurs de type acide de Lewis. La réaction est menée à haute température durant 24 heures. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'utilisation de triflate de bismuth (III) : la conversion du butanol atteint 95% et celle du glycérol 85%. Le produit majoritaire est le butyléther de glycérol avec un rendement de 70%. Cependant, la réaction conduit aussi à la formation des diéthers de glycérol (7%), des éthers symétriques de butanol (10%) et des dimères de glycérol (8%) (schéma 11). Lors que les chercheurs utilisent des alcools ayant une plus grande chaîne carbonée, le rendement en monoéther de glycérol diminue à 50% pour le pentanol et 32% pour l'hexanol.[41]

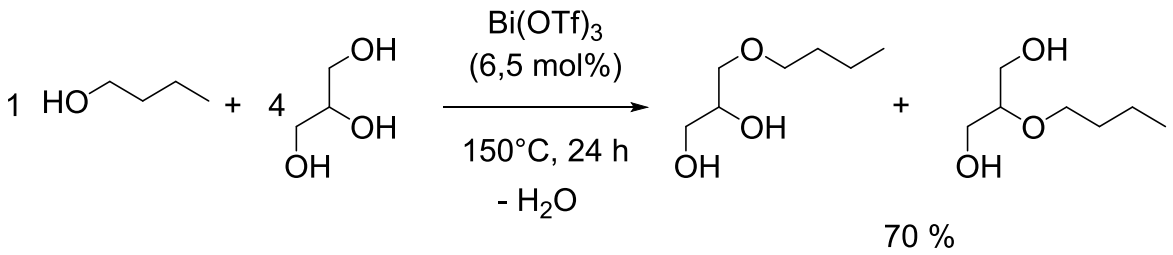


Schéma 11 : Synthèse de butyléther de glycérol par catalyse homogène

En 2012, Chang *et al.* réalisent la synthèse de 1,2,3-triméthoxypropane par condensation du glycérol avec le diméthylsulfate en présence d'hydroxyde de sodium comme base.[42] Diverses conditions opératoires ont été testées, comme le temps de réaction, la température ainsi que la quantité de DMS. Les auteurs ont obtenu des mélanges de diéthers et triéthers de glycérol avec un ratio en masse de 20%/80% après 5 h de réaction à 70°C (schéma 12). La conversion du glycérol atteint 93% et le rendement en di- et triméthoxypropane est de 71% en utilisant 1,5 équivalent de sulfate par rapport au glycérol. Ce composé trouve son utilité en tant qu'additif pour essence ou solvant de réaction.

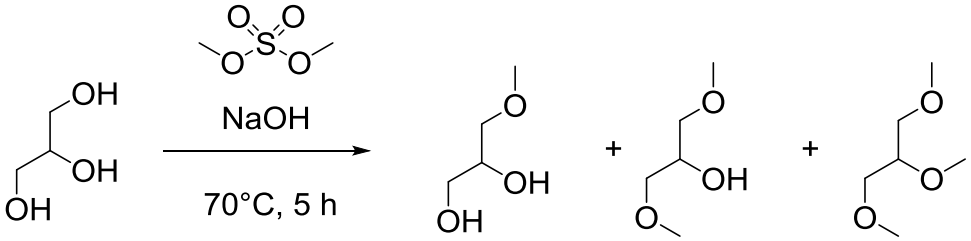


Schéma 12 : Réaction de méthylation du glycérol par le DMS.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Sutter *et al.* ont aussi étudié cette réaction en 2013 dans le but d'augmenter la sélectivité en triéther. Les expériences ont porté sur diverses conditions comme le solvant de réaction, la quantité de base et la quantité de catalyseur. Le meilleur résultat est obtenu avec 3,3 équivalents de potasse ; 1,7 équivalent de DMS ; 10 mol% de sulfate d'hydrogène de tétrabutylammonium ($(nBu)_4NHSO_4$) et le TBAHS comme agent de transfert. Ces conditions conduisent après 36 h à température ambiante à une conversion du glycérol de 99% pour un rendement en 1,2,3-TMP de 95%. Ce triéther peut être purifié et isolé par distillation avec un bon rendement isolé de 78% mais la réaction utilise le diméthyle sulfate qui est un produit toxique et induit la formation néfaste de sels en quantité stœchiométrique.[43,44]

C. Addition d'alcènes

Une autre façon d'obtenir des éthers de glycérol est de faire réagir l'isobutène avec le glycérol en présence de divers catalyseurs. Cette réaction a été largement étudiée et l'influence de multiples paramètres[45,46] a été observée, que ce soit par catalyse homogène ou hétérogène, avec de nombreux catalyseurs différents comme des acides de Lewis[47] et des acides de Brønsted,[48] des zéolites,[49] des résines acides[50,51] ou des catalyseurs sulfonés.[52–54] Un procédé industriel a d'ailleurs été développé par Vlad *et al.* en 2013.[55]

Behr *et al.* rapportent que le meilleur catalyseur est l'acide p-toluène sulfonique (APTS) introduit à 2% massique qui permet d'obtenir après 3 heures de réaction, 95% de conversion avec 30% de monoéthers et 45% de diéthers.[50,56] Ces résultats indiquent qu'une bonne conversion du glycérol est facilement obtenue mais que la sélectivité en monoéthers est plus compliquée à atteindre.

Mravec *et al.* ont comparé les activités de différents catalyseurs comme l'acide *p*-toluènesulfonique, des résines acides Amberlyst ou des zéolites. Ils en concluent que la sélectivité est influencée par la taille des pores du catalyseur. De plus, ils stipulent que le meilleur solvant pour la réaction est le dioxane (schéma 13).

© 2019 Tous droits réservés.

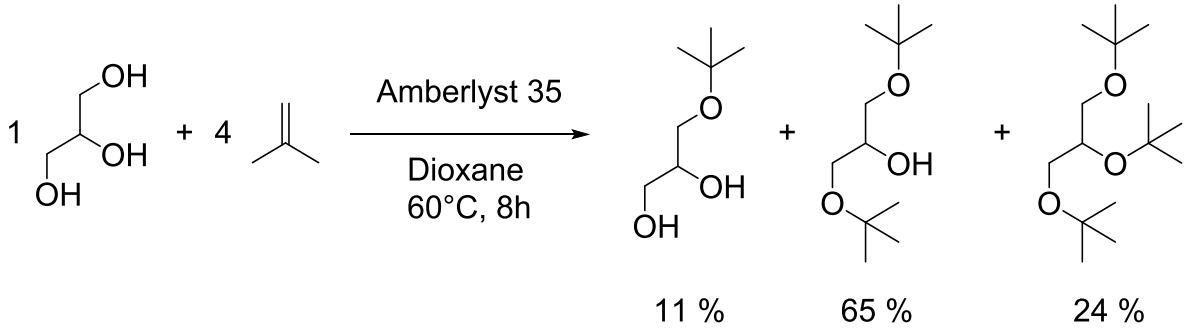


Schéma 13 : Synthèse d'éthers de glycérol par addition d'isobutène par catalyse acide

Plus récemment, Yang *et al.* (2010) ont réalisé la même réaction avec un biocatalyseur sulfoné préparé à partir de coquilles d'arachide partiellement carbonisé.[57] Ce catalyseur comporte une aire de surface (10,45 m^2/g) et une acidité (2 mmol/g) plus faible que l'Amberlyst 15 mais la taille moyenne des sites actifs (41,95 mmol/g) ainsi que la température maximale supportée (300°C) sont bien meilleures. Ils obtiennent après 2h à 70°C une conversion totale en glycérol pour un rendement de 92% en di- et triéthers. Lors de deux études différentes, Zhang *et al.*[58] se sont dirigés vers l'étude de l'acidité des zéolites en réalisant différents traitement avec les acides citrique et nitrique. Les auteurs supposent que le traitement acide permettrait de réduire le nombre de sites acides présents dans les zéolites et modifierait la taille des pores des sites actifs. L'équipe de Zhao[59] s'est par la suite focalisé sur l'enrichissement de zéolites par des terres rares comme le cérium, le lanthanide ou le néodyme. Ces essais ont mené à une augmentation des sites acides de Brønsted par rapport aux H-zéolites standard. Ces études permettent dans tous les cas d'obtenir des mélanges de mono-, di- et triéthers de glycérol avec une majorité de diéthers.

Différents alcènes ont aussi été testés ; ainsi, le 1-octène a été associé avec le glycérol afin de former des monoéthers. Weckhuysen *et al.*[60] a utilisé des catalyseurs zéolites, de l'Amberlyst et de l'acide *p*-toluènesulfonique afin de réaliser cette addition d'alcène. Il obtient, grâce aux zéolites, une sélectivité très importante en monoéthers de 81% mais une très faible conversion de glycérol de 19% (schéma 14).

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

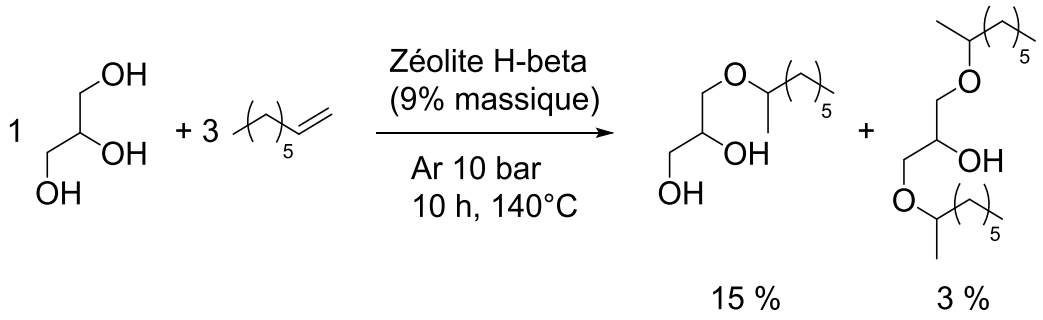


Schéma 14 : Synthèse d'octyléthers de glycérol par catalyse hétérogène

Gu *et al.* ont utilisé le norbornène en tant qu'alcène.[34] Cette fois-ci, le glycérol est mis en excès par rapport au composé oléfinique (3/1) et la réaction est catalysée par de l'acide sulfonique supporté sur silice. Les auteurs obtiennent un très bon rendement de 89% avec un ratio 1-alkyléther/2-alkyléther de 89/11 après 8 h à 95°C. Avec le dicyclopentadiène et dans les mêmes conditions, le rendement en monoéther est de 64% avec un ratio 1-alkyl/2-alkyl de 74/26.

Cette méthode de synthèse comporte comme les autres quelques points positifs et négatifs. L'utilisation des résines acides et autres catalyseurs solides permet de séparer et réutiliser rapidement le catalyseur. Cependant, avec l'isobutène en tant que réactif, la sélectivité en monoéthers reste très faible. L'utilisation d'alcène ayant une chaîne carbonée plus importante améliore cette sélectivité mais la conversion du glycérol est moindre.

© 2019 Tous droits réservés.

II. La réaction de télomérisation

A. Généralités

La réaction de télomérisation a été découverte en 1967 par Smutny et Takahashi.[61,62] Elle se définit comme étant une réaction de dimérisation d'un diène conjugué avec insertion d'un nucléophile et en présence d'un catalyseur afin de former des télomères linéaires ou branchés (schéma 15). Le butadiène est le diène conjugué le plus simple utilisé pour réaliser cette synthèse. Avec celui-ci, elle conduit à des composés comportant une chaîne octadiényle. Toutefois, d'autres composés contenant des diènes conjugués peuvent aussi être utilisés comme l'isoprène[63–66] ou le myrcène.[67,68]

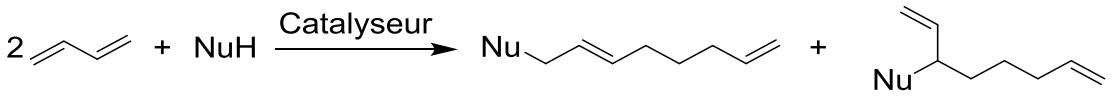


Schéma 15 : Télomérisation à partir du butadiène.

Le catalyseur mis en jeu peut soit être sous forme solide (catalyse hétérogène),[69] soit être soluble dans les solvants ou réactifs utilisés.[70] Plusieurs précurseurs métalliques à base de métaux de transition peuvent être employés tels que le rhodium, le nickel, le titane ou encore le platine. Néanmoins, la plupart des études entreprises favorisent l'utilisation de palladium(0) obtenu *in situ* par l'utilisation de précurseurs de palladium(0) ou (II) réagissant avec des ligands.

La réaction de télomérisation s'inscrit parfaitement dans la notion de développement durable. En effet, la totalité des atomes introduits par les réactifs se retrouvent dans les produits formés. La nature des produits obtenus est induite par le type de nucléophile utilisé. De nombreuses études ont déjà porté sur différents nucléophiles possibles. En présence d'eau, cette réaction mène à des alcools insaturés (octadienols) comme rapporté par Atkins en 1971.[71] Avec l'utilisation d'acides carboxyliques, les télomères obtenus sont de type ester.[72,73] Les alcools présents dans de nombreux composés formeront après réaction des éthers.[74–76] Cette réaction se déroule aussi avec des amines[77,78] et quand le réactif est le dioxyde de carbone, les produits obtenus sont des acides carboxyliques ou des lactones.[79,80]

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans cette étude, l'objectif est d'obtenir des éthers qui sont donc formés en présence d'alcools comme nucléophiles. Après une présentation générale de la réaction de télomérisation, l'étude bibliographique se focalisera plus particulièrement sur les réactions mettant en jeu le butadiène et les alcools simples puis les polyols.

B. Système catalytique

1) Réduction du précatalyseur

Différents métaux du groupe VIII (Ni, Pt, Pd) peuvent être utilisés pour la réaction de télomérisation. Cependant, les complexes du palladium sont les plus efficaces pour la réaction de télomérisation et donc les plus couramment décrits dans la littérature. L'espèce active est le palladium au degré d'oxydation zéro Pd(0). Elle est obtenue par réduction d'un précatalyseur du palladium de degré d'oxydation II. Cette réduction peut avoir lieu *in situ* par un ligand phosphine qui permet de le stabiliser par la même occasion. Les précatalyseurs les plus utilisés sont le $Pd(OAc)_2$ et le $Pd(acac)_2$. Le schéma 16 propose les différentes étapes de la réduction du palladium diacétate en présence d'un excès de phosphine.

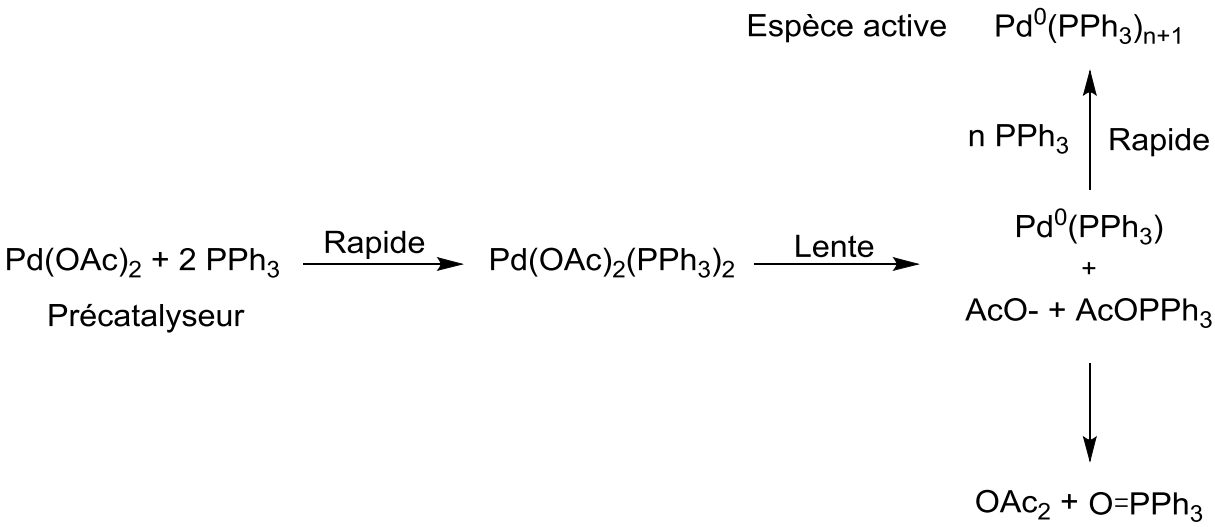


Schéma 16 : Réduction du diacétate de palladium en présence de triphénylphosphine

© 2019 Tous droits réservés.

Elle a été mise en évidence par Amatore *et al.*[81,82] grâce à des études RMN du ^{31}P ainsi que de la voltammétrie cyclique.

2) Cycle catalytique

Le mécanisme de dimérisation du butadiène en présence de catalyseur au nickel a été étudié par Wilke en 1966.[83] Celui-ci a isolé des intermédiaires de type nickel bis π-allyle. Hagihara[84] a travaillé plus particulièrement sur le palladium en transposant les travaux de Wilke à ce catalyseur métallique pour proposer le cycle catalytique suivant.

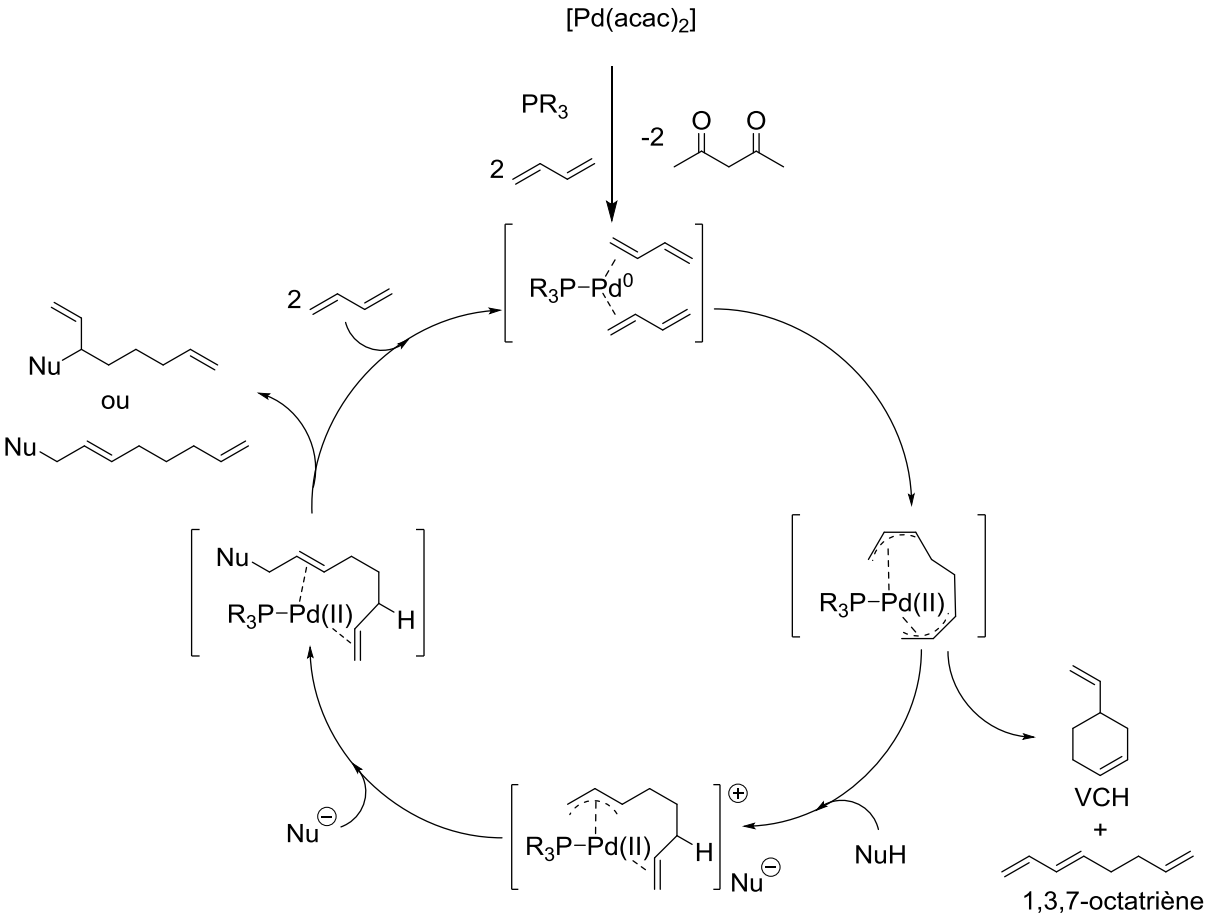


Figure 1 : Cycle catalytique de la réaction de télomérisation du butadiène en présence d'un nucléophile

Après la réduction du pré-catalyseur, une étape de coordination de deux unités de butadiène s'effectue sur le palladium. Un couplage oxydant de ces deux unités de butadiène permet de former le complexe bis π-allyle. Suite à la formation de la

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

chaîne octadiènyle, l'attaque du nucléophile intervient pour conduire à la formation des éthers linéaire ou branché. Si aucun nucléophile n'entre en jeu, le cycle catalytique mène à la formation d'octatriènes ou de composés cycliques comme le VCH. Le catalyseur est régénéré après libération de l'éther et coordination soit du ligand phosphine soit du butadiène.[70]

Dans les années 80, une amélioration du cycle catalytique a été proposée par Jolly *et al.* grâce à des études RMN à basse températures.[85] Ces analyses ont pu mettre en évidence les intermédiaires réactionnels de la télomérisation.

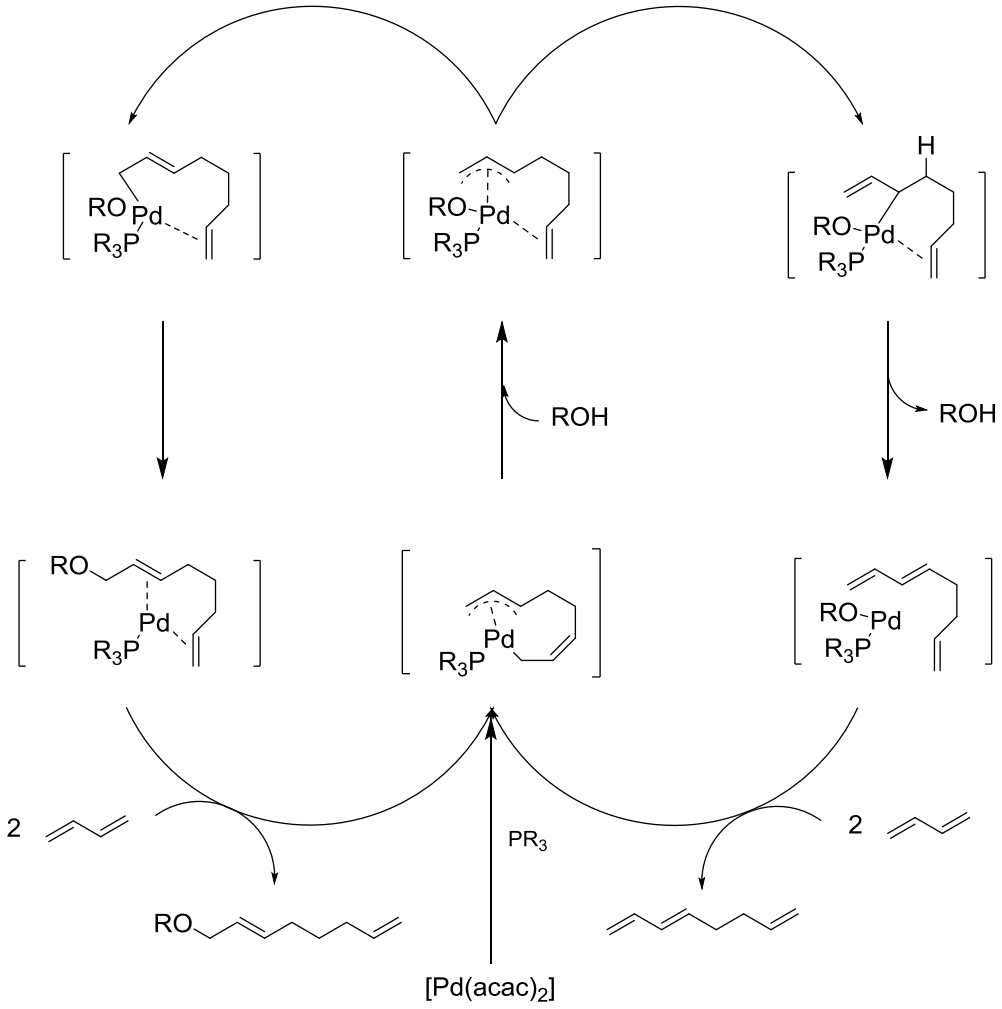


Figure 2 : Cycle catalytique proposé par Jolly *et al.*

© 2019 Tous droits réservés.

3) Influence de la quantité de ligand

Vollmüller *et al.*[86] ont étudié l'influence de la quantité de phosphine mise en jeu lors de la réaction de télomérisation par le méthanol. Le couple catalytique utilisé est le Pd/PPh_3. Un excès de cette phosphine allant de 10 jusqu'à 50 équivalents conduit à une diminution du ratio éthers linéaires/branchés de (16 :1) à (7 :1). Les TON respectifs sont de 23000 et 28000.Ces observations ont été faites d'après différents types d'analyses comme les RX des complexes et des calculs DFT.

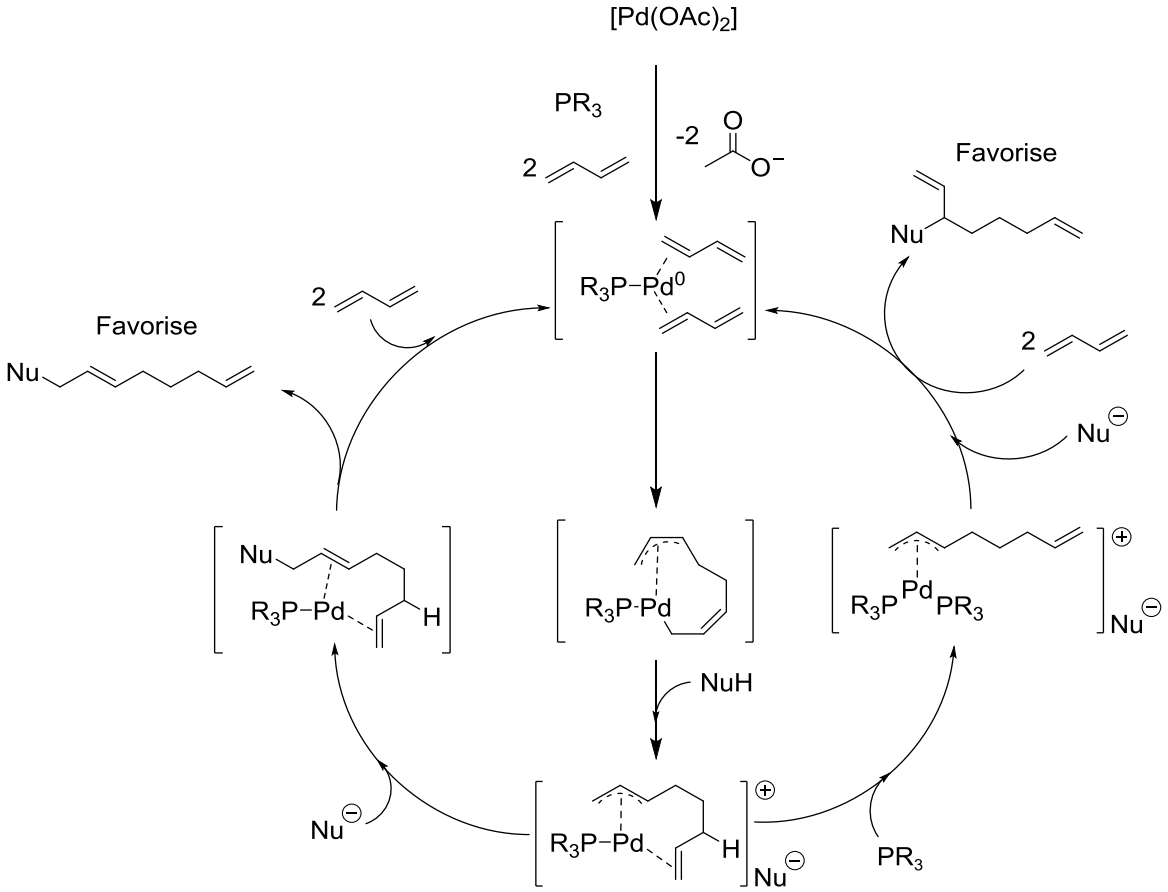


Figure 3 : Mécanisme de la télomérisation avec différentes quantités de ligand

Ce nouveau cycle (figure 3) proposé par Vollmüller inclut la formation d'un palladium coordiné par deux phosphines. Cet intermédiaire diphosphine induit un plus haut taux de télomères branchés (ratio l/b bas), alors que l'intermédiaire de palladium avec un seul ligand phosphine favorise la formation de télomères linéaires (ratio l/b élevé).

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

D'après ces observations, le rapport butadiène/substrat est un facteur important à prendre en compte dans la régiosélectivité. En effet, le diène ainsi que certains substrats peuvent faire office de ligand.

Il a été démontré par Bessmertnykh *et al.* que des composés pentosides benzylés contenant un groupement hydroxyle libre peuvent agir comme des ligands s'ils sont en forte concentration dans la phase réactive. Lorsque la concentration du xylose benzylé est augmenté de 0,45 mol/L à 1,15 mol/L, le rapport l/b décroit significativement de 7,3 à 1,9.[87] Avec des alcools moins encombrés comme le méthanol, leur concentration n'influe aucunement sur le ratio linéaire/branché.[86]

Nous discuterons par la suite d'études mettant en jeu des ligands carbènes permettant d'obtenir des rapports linéaires/branché beaucoup plus élevés que lors de l'utilisation de ligands phosphine monodentate.[88]

C. Télomérisation par les alcools.

Les éthers obtenus par la réaction de télomérisation des alcools sont les produits majoritaires de la réaction. Cependant des produits contenant un nombre d'unités de butadiène différent peuvent être obtenus.

1) Généralités

Takahashi *et al.*[89] ont réalisé en 1967 l'étude de la dimérisation du butadiène en présence de solvants alcooliques (méthanol et éthanol) au lieu des solvants organiques usuels que sont l'acétone et le THF. Ce changement a permis de synthétiser des éthers d'octadiènyle en plus des octatriènes (schéma 17).

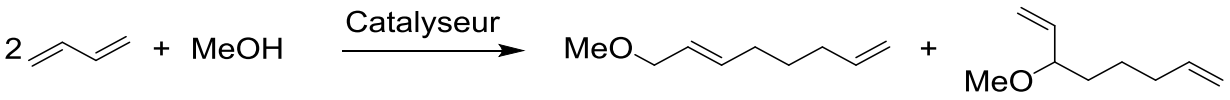


Schéma 17 : Réaction de télomérisation du butadiène en présence de méthanol

© 2019 Tous droits réservés.

Après une heure de réaction dans le méthanol à basse température (40°C - 80°C), le rendement en éthers atteint 90% avec l'utilisation du complexe de palladium $(PPh_3)_2Pd(C_4H_2O_3)$. Dans l'éthanol, le rendement en éther atteint 50% avec tout de même 33% de dimères de butadiène. Le complexe $Pd(PPh_3)_4$ a été reporté dans une publication ultérieure et les auteurs ont remarqué que la réaction se déroulait plus lentement.

De nombreux alcools ont alors été testés pour cette réaction avec différents catalyseurs à base de palladium. Ces alcools sont le méthanol,[84] l'éthanol,[84] l'iso-propanol,[84] le phénol,[84] l'alcool benzylique ainsi que le *tert*-butanol.[70] Les réactions de télomérisation du méthanol et du phénol mènent à des rendements supérieurs à 90% en une heure tandis que la synthèse est plus complexe avec les alcools secondaire et tertiaire de l'isopropanol et du *tert*-butanol en raison de leur addition difficile sur l'octadiénylpalladium.

Une étude sur les différents alcools et les ratios télomères/dimères a été réalisée par Vollmüller.[84] Les alcools utilisés sont le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol. Il a été observé qu'un excès d'alcool permet d'obtenir un meilleur rendement en télomères alors que le rapport télomères/dimères reste inchangé au cours du temps.

De plus, le type d'alcool ainsi que la longueur de la chaîne influent sur la réactivité. Beger *et al.*[90] démontrent que la sélectivité en éther d'octadiènyle est plus faible avec des alcools ayant une chaîne carbonée plus longue que le méthanol : ceci indique qu'un fort encombrement stérique est néfaste pour la réaction. La réactivité supérieure du phénol par rapport à l'alcool benzylique prouve que l'acidité du composé est aussi importante pour réaliser l'attaque nucléophile.

Au niveau industriel, la réaction de télomérisation avec l'eau est utilisée pour la synthèse de 1-octanol réalisé par Kuraray.[91,92] La société Dow Chemical dépose aussi plusieurs brevets concernant la télomérisation. Le premier en 1995 décrit la synthèse du 1-octène par télomérisation d'un alcool (éthanol ou méthanol) pour former un éther 2,7-octadiènyle suivi d'une hydrogénation grâce à un catalyseur à base de palladium ou de platine et enfin la dernière étape consiste à décomposer à haute température l'éther en 1-octène et en alcool.[93] Un second brevet déposé en 2011, décrit l'utilisation de différentes phosphines polycycliques qui seront présentés dans le paragraphe suivant.[94]

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Plus tard en 2010 et 2013, ils déposent à nouveau deux brevets sur la synthèse d'éthers.[95,96]

De nombreuses études ont été réalisées avec le méthanol en tant que nucléophile. Ces recherches se basent sur l'utilisation de différents systèmes catalytiques en faisant varier les ligands et ceux-ci sont présentés dans le paragraphe suivant.

2) Ligands utilisés lors de la télomérisation

La réaction de télomérisation se déroule la plupart du temps en présence de palladium coordiné par le ligand triphénylphosphine. Néanmoins, de nombreux autres ligands peuvent être employés comme les carbènes, ligands chélatants azotés ainsi que d'autres phosphines.

Les ligands de type phosphine :

Mesnager *et al.*[97] ont utilisé des phosphines hydrosolubles lors de la télomérisation du méthanol. Lors de cette étude, le pré-catalyseur est un dimère de chlorure d'allyle palladium ($[Pd(allyl)Cl]_2$) qui est réduit par des phosphines sulfonées telles que la TPPMS, TPPTS, TXPTS, DPPTS représentées dans la figure 4. Les réactions de télomérisation par le méthanol sont réalisées à 50°C durant 24 h. La meilleure réactivité est calculée avec la phosphine TPPTS qui conduit à un TON de 36000 et un TOF de 1500 h^{-1}.Au niveau de la régiosélectivité, la TXPTS permet d'obtenir 98% de télomères linéaires pour une conversion en méthanol de 45%. De son côté le système engageant la TPPTS permet de convertir 50% de réactif et d'avoir une sélectivité en linéaire de 95%.

© 2019 Tous droits réservés.

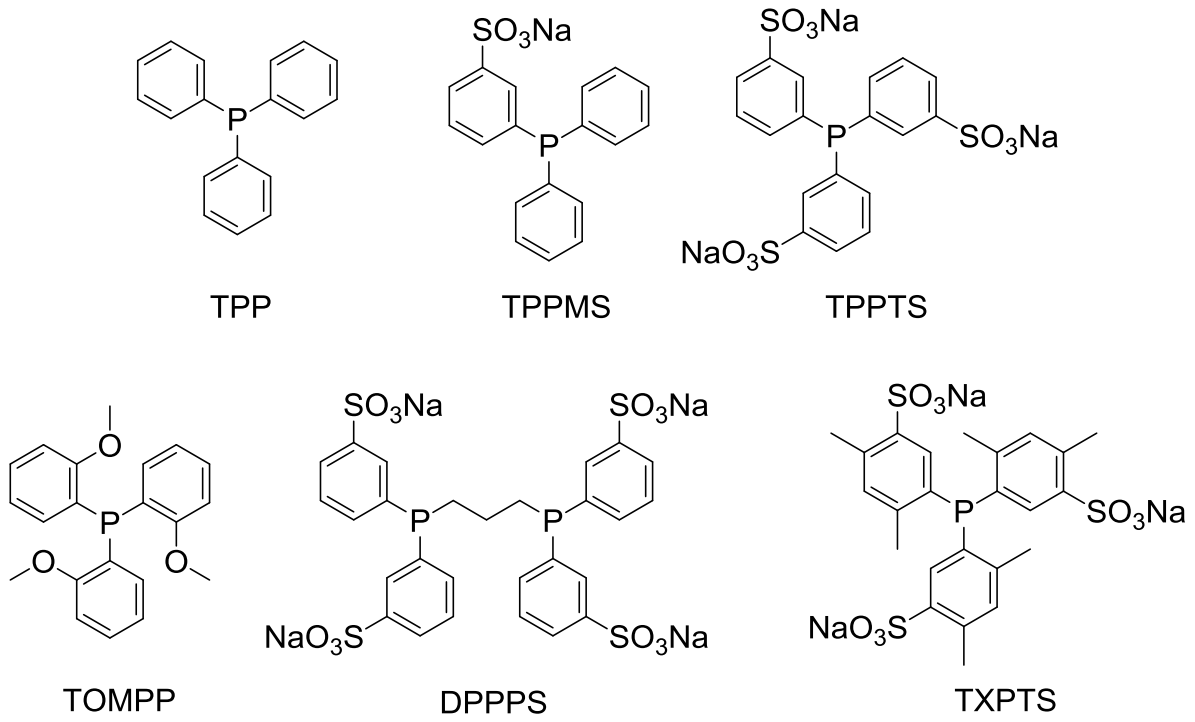


Figure 4 : Ligands phosphorés mis en œuvre lors de la réaction de télomérisation

En 2009, l'équipe de Palkovits[98,99] a effectué la télomérisation du butadiène par divers alcools primaires et secondaires. Celle-ci est catalysée par un complexe Pd/TOMPP (figure 4) qui permet d'obtenir des sélectivités importantes en télomères (>98%) avec un faible temps de réaction. La TOMPP est un ligand phosphine comportant 3 cycles benzénique mono-méthoxylé en position ortho. Lors de l'utilisation de diols en tant que substrat et d'un ratio butadiène/diol de 2, la sélectivité en monotélomères est supérieure à 70%. La formation de télomères dépend fortement de l'acidité et de l'hydrophobie de l'alcool mis en réaction. Un alcool avec une haute hydrophobie et une forte acidité permet d'avoir de meilleures activités. Ces expériences ont permis de réaliser l'étude mécanistique de la réaction de télomérisation avec différents polyols dont plusieurs composés de la famille des glycols.[100] En 2010, la même équipe publie leurs méthodes de synthèse des différentes phosphines qui ont été présentés précédemment. Cette publication se focalise plus sur la formation des intermédiaires du cycle catalytique ainsi que leur définition par analyse RX.[101]

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La même année Tschan *et al.* réalisent la télomérisation du butadiène en présence de méthanol avec des catalyseurs palladium-phosphines présentés dans la figure 5 ci-dessous.[102]

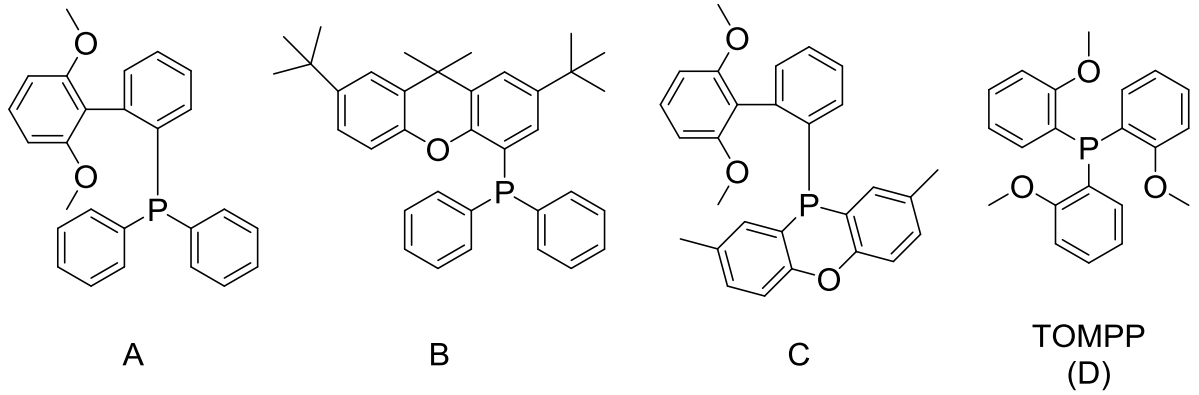


Figure 5 : Ligands phosphines utilisés par Tschan *et al.* lors de réactions de télomérisation

Ces quatre phosphines mènent à de bons rendements en octadiényléther de méthanol observables dans le tableau 1.

Tableau 1 : Réaction de télomérisation du butadiène avec le méthanol réalisé par Tschan *et al.*

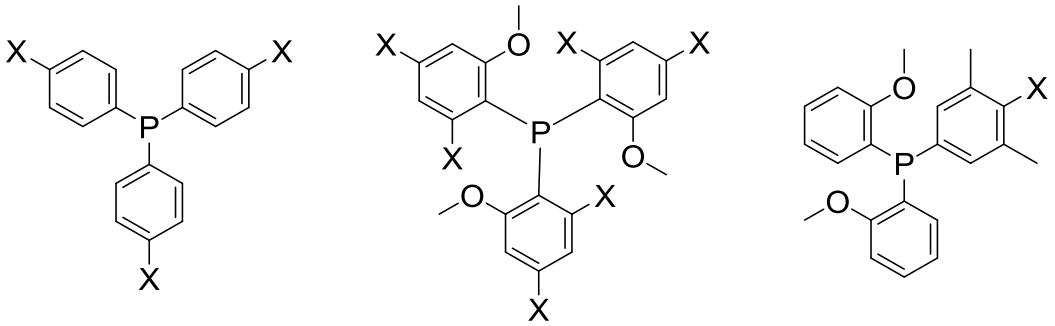
Essai	Ligands	MeOH/Bd (ratio massique)	Conv. Butadiène (%)	Rendements MeOC8 (%)
1	A	2	50	70
2	B	2	89	88
3	C	2,6	87	82
4	D	2,6	53	89

Conditions : [Pd] (0,0025 mol% / butadiène) ; ligand/[Pd] = 2/1 ; t = 2,5 h ; T = 90°C

Ces catalyseurs ont ensuite été supportés sur silice. Ces nouveaux catalyseurs supportés ont été mis en réaction durant 16h à 60°C. Les expériences conduisent à un taux de conversion de butadiène de 99% et des rendements en éthers de méthanol de 98% pour les ligands A, B et C et 99% pour le ligand D. Ces réactions permettent d'avoir un TON de l'ordre de 19800 ce qui est légèrement plus faible que les réactions effectuées avec le couple catalyseur/ligand en solution.

L'année suivante, Briggs teste de nouveaux ligands triphénylphosphine méthoxylé pour la réaction de télomérisation du butadiène.[95]

© 2019 Tous droits réservés.



L1 : X = NMe_2
L2 : X = OMe
L3 : X = Me
L4 : X = F
L5 : X = Cl
L6 : X = CF_3

L7 : X = H
L8 : X = OMe

L9 : X = H, Y = H
L10 : X = H, Y = CF_3
L11 : X = Cl, Y = H
L12 : X = F, Y = H
L13 : X = CF_3, Y = H
L14 : X = H, Y = F

Figure 6 : Ligands testés lors de l'étude de Briggs *et al.*

Pour les ligands L1 à L8, un screening à haut débit a été réalisé à 80°C durant 2 h. Il met en jeu 1 mole de butadiène, 2 équivalents de ligand par rapport au palladium et une concentration de méthanol de 5 mol/L dans le méthylcyclohexane. Les sélectivités en éthers linéaires sont toutes supérieures à 50% et les meilleurs d'entre elles sont obtenues avec les ligands L7 et L8 permettant 93% de sélectivité en octadiènyléther de méthanol.

Pour les ligands L9 à L14, ceux-ci sont utilisés lors de télomérisation du butadiène à 90°C avec une concentration en méthanol de 5,1 mol/L. Après 4 h les sélectivités obtenues en octadiényléther sont toutes supérieurs à 90%. Les TON (turnover number) sont toutefois bien moins élevés qu'avec les ligands phosphines usuelles.

Jabri *et al.* ont réalisé des études DFT de la télomérisation du butadiène avec le méthanol en utilisant la triméthylphosphine en tant que ligand. Celle-ci est couplée à la triméthylamine lors de son utilisation. Ils observent que la présence de co-catalyseurs comme la triméthylamine NMe_3 ou le méthylate de lithium (LiOMe) engendre une augmentation de la formation des sous-produits octatriènes. Cependant, ils concluent d'après leurs calculs que la sélectivité en éthers linéaires ou branché est impactée par l'attaque nucléophile du méthanol sur la chaîne carbonée. Lors du cycle catalytique après formation de la chaîne octadiènyle, le ligand peut à

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

nouveau se coordiner au palladium. Lorsque ce ligand est du butadiène (intermédiaire A, figure 7), l'attaque du méthanol favorise la formation d'éthers branchés. Quand une phosphine est coordinée (intermédiaire B), le cycle catalytique permet d'obtenir principalement des éthers linéaires.[103]

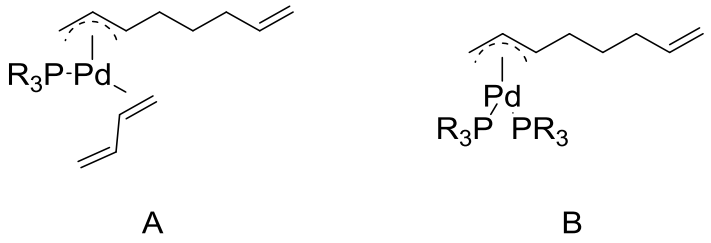


Figure 7 : Intermédiaires présentés par Jabri *et al.* permettant d'expliquer la formation d'éthers branchés

Parallèlement, Leeuwen *et al.* ont déposé un brevet concernant la télomérisation avec le méthanol dans le but de synthétiser du 1-octène. Pour cela, le système catalytique utilise des ligands très encombrés stériquement (figure 8).

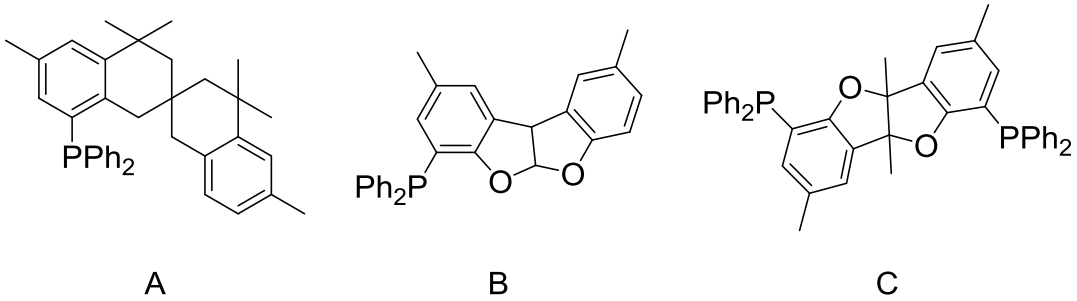


Figure 8 : Exemples de phosphines étudiées dans le brevet de Leeuwen

Ces différentes phosphines associées au palladium permettent après 2h30 d'obtenir 88% de sélectivités en éthers avec une conversion de butadiène de 94% pour l'espèce A, 80% pour le ligand B et 91% avec le ligand C. Toutefois, ils ont observé que le palladium introduit initialement dans la réaction précipite fortement lorsqu'il est en présence du ligand B (43% du palladium initialement introduit se retrouve précipiter à la fin de la réaction).

En 2017, Fassbach *et al.* ont publié des travaux sur le recyclage des ligands grâce à l'utilisation d'un liquide ionique.[104] Leur système catalytique préparé à base de palladium et de ligand diphosphine peut être recyclé de nombreuses fois sans perdre

© 2019 Tous droits réservés.

son activité (>30 recyclages). Le liquide ionique qui est le plus efficace est la *N*-méthylméthanaminediméthylcarbamate (figure 9)

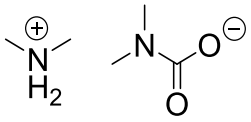
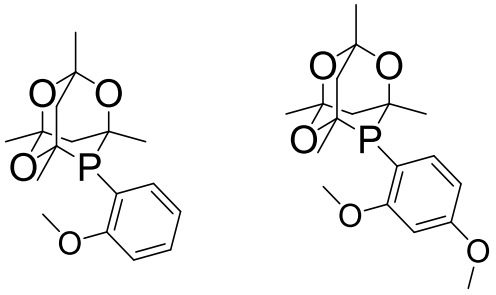


Figure 9 : *N*-méthylméthanaminediméthylcarbamate (dimcarb)

En 2019, des réactions mettant en jeu des ligands oxaphosphaadamantate ont été entreprises par Klinkenberg *et al.* Ils ont synthétisé plusieurs ligands dont deux sont représentés dans la figure10.



L1 L2

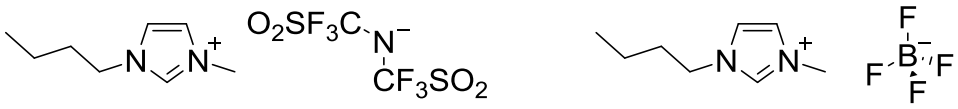
Figure 10 : Exemples de ligands oxaphosphaadamantate

En présence de ces deux ligands couplés à un précurseur au palladium, des réactions de télomérisation ont été mises en place à 70°C durant 4 h. La quantité de palladium introduite est de 0,003 mol% par rapport au méthanol et un ratio ligand/métal de 2. Ces deux réactions permettent d'obtenir respectivement 94% de sélectivité en éther linéaire pour un rendement en télomère de 90% avec le ligand L1 et 95 % de sélectivité en monoéther pour un rendement de 89% avec le ligand L2. Ces rendements sont obtenus pour des conversions quasi-totales du butadiène. Toutefois, l'activité du couple Pd/L est relativement faible comparée aux ligands phosphines traditionnels (TON = 1500).[105]

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les ligands carbènes :

Des ligands de type carbènes ou des ligands mixtes carbènes-phosphines ont été étudiés pour la télomérisation de butadiène par le méthanol grâce à un précurseur au palladium et un ligand phosphine (TPP/ TPPMS). Les premières expériences menées avec le liquide ionique [EMI][TF_2N] en tant que co-solvant ont conduit à une conversion de 7% en butadiène après 22h de réaction. Cette perte d'activité est due à la formation de complexe imidazolium/palladium. Avec l'utilisation d'autres liquides ionique (figure 11) en petite quantité, la conversion en butadiène atteint 100% pour un rendement en télomères de 84% en 5 heures.[106] L'utilisation de liquides ioniques permet un meilleur transfert de matière dans la phase aqueuse grâce à la formation de palladium coordiné au carbène. Toutefois, lorsque le liquide ionique est introduit en quantité supérieure à 1 équivalent par rapport au palladium, la conversion du butadiène chute drastiquement.



[BMIm][Tf_2N] [BMIm][BF_4]

Figure 11 : Liquides ioniques utilisés en complément du catalyseur au palladium

Lors de l'utilisation des liquides ioniques et des ligands carbènes, la conversion du butadiène atteint 100% avec les deux liquides ioniques présentés dans la figure 11 avec des rendements en éthers de méthanol de l'ordre de 80% après 3h de réaction à 85°C. Afin de pouvoir utiliser ces catalyseurs en système biphasique, un co-solvant comme l'heptane est nécessaire. Ces liquides ioniques permettent de plus de pouvoir recycler le catalyseur par une simple décantation.

Jackstell *et al.*[107] ont réalisé la synthèse de complexes mono-carbéniques de palladium pour la télomérisation du butadiène par des alcools. En optimisant la réaction avec le méthanol, ces catalyseurs ont donné les meilleures productivités (TON > 1 500 000) et activités (TOF = 100 000 h^{-1}) jamais obtenues. Les meilleurs résultats de télomérisation sont obtenus avec les complexes A et B de la figure 12. Pour le butanol et l'isopropanol, les rendements dépassent 82%. Dans le cas du phénol, les rendements ne dépassent pas 37%. Toutefois, lorsque le cycle aromatique est méthylé le rendement augmente jusqu'à 56%. Toutes ces réactions

© 2019 Tous droits réservés.

permettent d'obtenir de bonnes sélectivités en octadiényléthers proches de 90%. Ce système permet de produire des télomères à l'échelle de la tonne au niveau industriel.

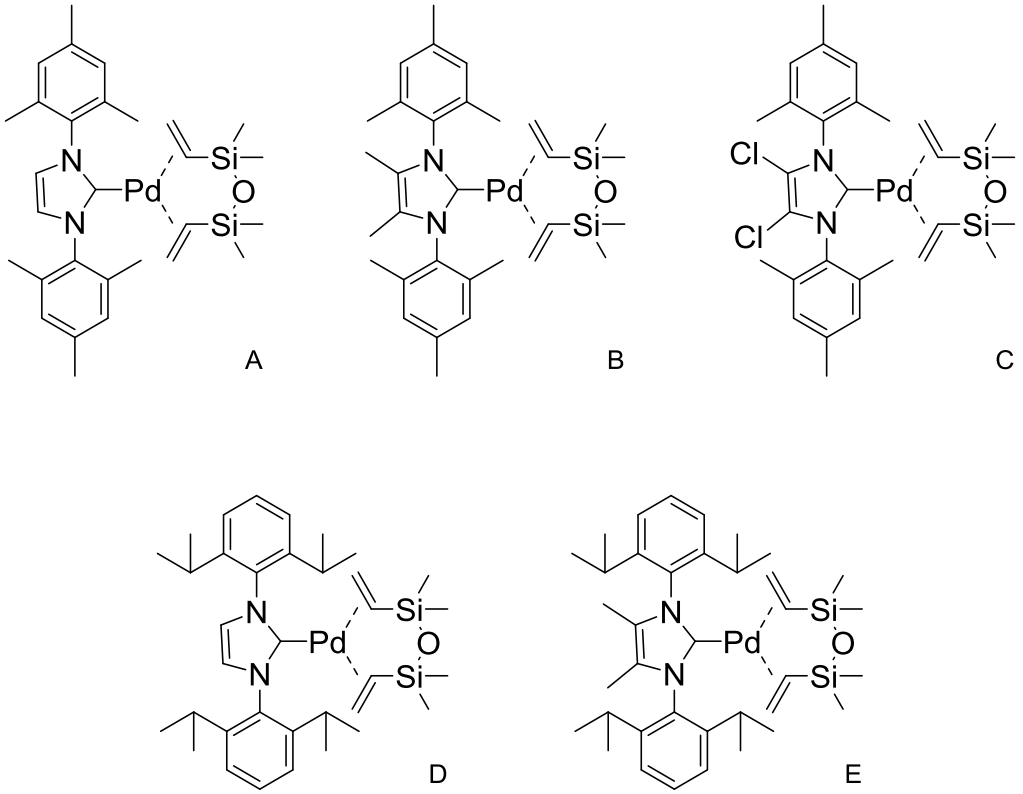
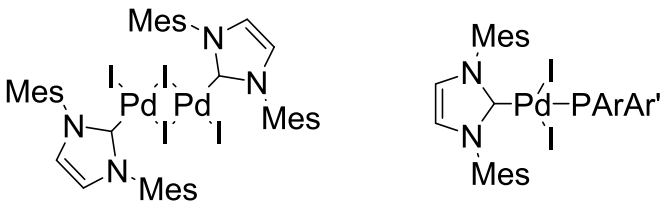


Figure 12 : Mono-carbènes de palladium (0) synthétisés

Ce même groupe[108] a aussi effectué la télomérisation et la dimérisation de l'isoprène en présence de ces mêmes catalyseurs de palladium/carbènes. La sélectivité en télomères ou dimères diffère en fonction du sel d'imidazolium utilisé pour la formation du carbène.

En 2009, Mesnager *et al.*[109] ont également utilisé des systèmes mixtes carbènes/phosphine pour la télomérisation du butadiène par le méthanol. Les phosphines utilisées sont la TPP, la TPPMS et la TPPTS pour la formation des complexes mixtes présentés dans la figure 13. Le carbène de référence y est représenté par le dimère de palladium.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Si : Ar = Ar' = C_6H_5 ((IMes)(PPh_3)PdI_2)
Ar = $C_6H_5SO_3Na$; Ar' = C_6H_5 ((IMes)(TPPMS)PdI_2)
Ar = Ar' = $C_6H_5SO_3Na$ ((IMes)(TPPTS)PdI_2)

Figure 13 : Système mixtes de carbènes/phosphines

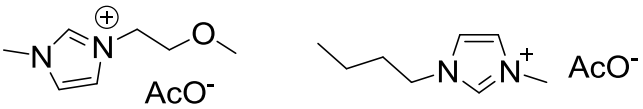
Ces réactions sont menées à une température de 50°C durant 24 h avec un rapport méthanol/butadiène de 2 et une quantité de catalyseur de 0,005 mol% par rapport au méthanol. Il est important de noter que ces catalyseurs ne supportent aucunement la présence d'eau car ils se désactivent. Les réactions donnent de très bonnes conversions de butadiène, 89% avec le dimère de palladium, 76% pour le carbène mixte avec la TPPTS et respectivement 90% et 99% pour les complexes mixtes (IMes)(PPh_3)PdI_2 et (IMes)(TPPMS)PdI_2. La sélectivité en télomères est de l'ordre de 98% pour chacun des catalyseurs.

Balbino *et al.* ont effectué la télomérisation du butadiène avec l'acide acétique.[110] Ils ont démarré leur étude en étudiant de nombreux ligands phosphines tels que les Danphos, les Dan2phos (figure 14) et leurs analogues en présence du liquide ionique MeOImAcO (figure 15). Ces réactions mènent à de très bonnes sélectivités en télomères allant de 56% à 94% mais les TON restent très faibles compris entre 65 et 830. Leur étude a aussi porté sur l'utilisation de différents liquides ioniques présentés comme étant des imidazoliums qui peuvent jouer le rôle de ligand. Le système catalytique se compose du palladium acétate, de phosphine et de liquide ionique similaires à ceux utilisés par Magna.[106] Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant comme ligands les carbènes issus des liquides ioniques MeOImAcO et le BMImAcO.

© 2019 Tous droits réservés.

Danphos Dan2phos

Figure 14 : Exemple de ligands utilisés lors de la télomérisation en présence d'acide acétique



MeOImAcO BMImAcO

Figure 15 : Représentation des liquides ioniques utilisés lors de l'étude de Balbino *et al.*

Ces deux liquides ioniques utilisés conjointement avec une phosphine permettent d'obtenir des sélectivités en télomères de 96% après 5h de réaction à 70°C.

Maluenda a réalisé la télomérisation de l'isoprène avec le méthanol grâce à des complexes carbéniques du palladium et en présence de méthanolate de sodium. Cette réaction se déroule à température ambiante pendant 72 h. Ces catalyseurs permettent d'obtenir une conversion totale du méthanol et de fortes conversions pour les autres alcools linéaires (propanol = 80%, butanol 75%). Cependant même si une large majorité de télomères sont observables, la présence de dimères et d'oligomères sont à signaler. Il est à noter que le catalyseur 2 avec le groupement Imes permet la polymérisation de l'isoprène lors de réaction secondaire.[111] (Figure 16)

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

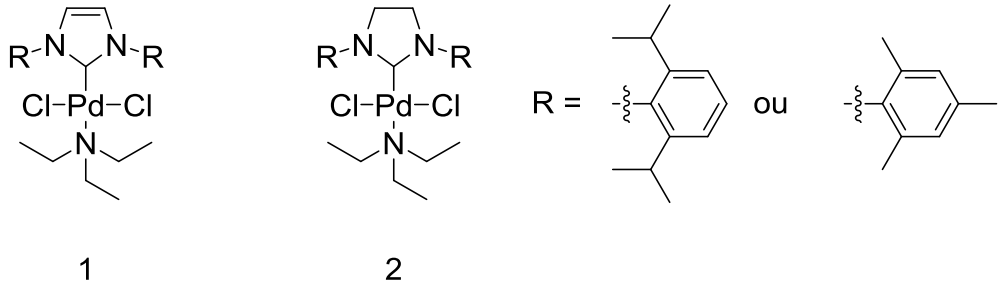


Figure 16 : Catalyseurs étudiés lors de la télomérisation de l'isoprène avec le méthanol

En 2015, une étude cinétique de la réaction de télomérisation est effectuée dans le but de comparer les ligands phosphine et NHC modifiés (figure 16). Quelles que soient les conditions expérimentales, le ligand Imes montre systématiquement une activité supérieure (TON = 39700) et une sélectivité totale pour la formation de télomères de méthanol.[112] L'équipe s'est focalisée sur la réalisation d'un système continu pour la télomérisation du méthanol. Pour ce faire, 960 couples anion-cation ont fait l'objet de simulations et les plus performantes ont été testées expérimentalement. Ces réactions donnent des conversions supérieures à 80% après 6h. Deux ont été choisis spécifiquement pour leur stabilité, le [EMIm][NTf_2] et le [BMMIm][NTf_2] (figure 17). Ceux-ci ont permis de stabiliser le palladium et la TPPTS présents dans le milieu catalytique durant plus de 200 h et ont ainsi conduit à un TON de 25 000.[113]

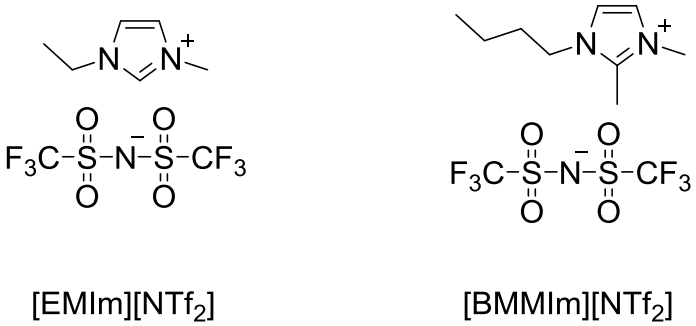


Figure 17 : Liquides ioniques sélectionnés après screening

Ce type de catalyseurs permet de plus de réaliser la télomérisation sur des alcools à chaines plus longues sans perdre en activité. Toutefois, cette activité décroit significativement lorsque le réactif est un alcool secondaire et elle devient nulle avec un alcool tertiaire.[114]

© 2019 Tous droits réservés.

Les ligands chélatants :

Pour la télomérisation du butadiène en présence de méthanol, Benvenuti *et al.*[115] ont utilisé des catalyseurs à base de palladium modifiés en incorporant des ligands chélatants de trois types différents.

Tout d'abord, des ligands P∩O (figure 18) ont été étudiés mais ceux-ci sont moins actifs et sélectifs lors de la télomérisation du méthanol par rapport aux ligands diphosphines. L'ajout d'un alcoolate est nécessaire à la formation du catalyseur et la forte stabilité du catalyseur à haut degré d'oxydation est certainement due à la liaison Pd-O.

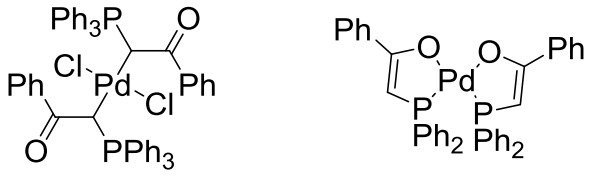


Figure 18 : Atome de palladium chélaté par des ligands de type P∩O

Lors de cette étude, d'autres catalyseurs dotés de ligands chélatants N∩N de type bipyridine ont été étudiés et ont mené à de faibles activités lors de la formation de télomères de méthanol (figure 19). Cette activité pourrait être expliquée par une dégradation du complexe de palladium qui n'est pas assez stabilisé par les groupements amino du ligand.

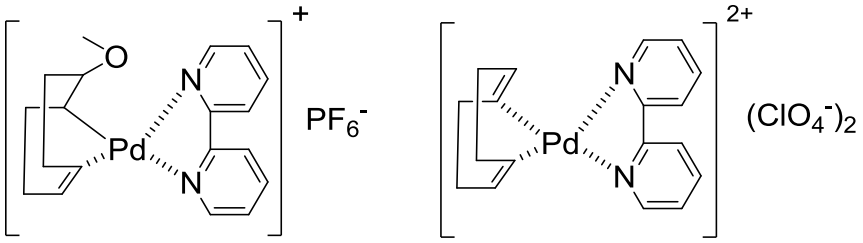
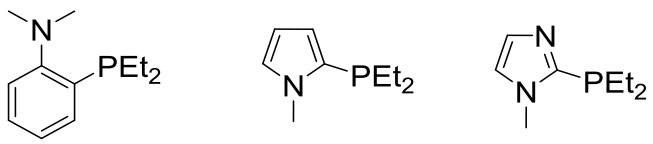


Figure 19 : Complexes ioniques à base de ligands chélatants N∩N

Cependant, la formation in situ des catalyseurs à base de ligands P∩N en présence de $Pd(dba)_2$ démontre de très bonnes sélectivités et d'une activité suffisante pour la télomérisation du méthanol et d'alcools supérieurs (TON ~ 2000). Le ligand $MePyPEt_2$ permet d'avoir une sélectivité de 95% en télomères linéaires pour un temps de réaction de 4 h à 60°C (figure 20).

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Me_2AnPEt_2 $MePyPEt_2$ $MeImiPEt_2$

Figure 20 : Ligands chélatants P∩N

3) La réaction d'hydroalcoxylation des diènes

Lors de réactions de télomérisation, d'autres produits peuvent aussi être synthétisés (schéma 18). Ces coproduits sont des éthers insaturés ne contenant qu'une seule unité de butadiène et sont observables lors de catalyses à base de palladium mais plus fortement présents avec un catalyseur au nickel. Cette réaction porte aussi le nom de télomérisation dégénérée.

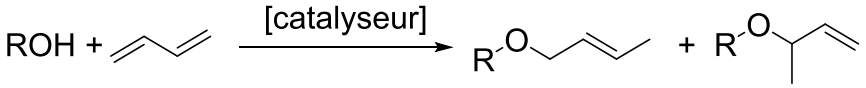


Schéma 18 : Télomérisation dégénérée du butadiène en présence d'alcool.

Dewhirst[116] a initialement effectué la réaction entre l'éthanol et le butadiène en présence de trichlorure de rhodium. La réaction menée à 60°C avec un ratio butadiène/rhodium égal à 60 laisse paraître que les éthers formés ne contiennent qu'une seule unité du diène et sont obtenus avec un rendement de 39%. Cette réaction effectuée avec l'isoprène conduit à une conversion en isoprène de 63% pour des rendements isolés en éthers de 22% et 28%.

Par la suite, Chauvin et Commereuc[74] ont réalisé la synthèse d'éthers de butényle et de méthyle grâce à divers complexes palladium/phosphine. Des pré-catalyseurs de type PdX_2 ont d'abord été utilisés. Ces réactions menées en présence de phénolate de sodium permettent d'obtenir des sélectivités de 46 % et 48 % en éthers de butényle et éthers d'octadiènyle. Néanmoins, la conversion du butadiène reste faible, de l'ordre de 25%, avec l'utilisation du ligand DPPE. Lorsque la triéthylphosphine est utilisée, l'éther de butényle est favorisé mais de plus grandes quantités d'octatriènes et d'oligomères de butadiène sont observables.

© 2019 Tous droits réservés.

Des études ont ensuite porté sur des catalyseurs à base de nickel du type NiX_2 avec la phosphine PEt_3. La conversion de butadiène ne dépasse alors pas 42% mais le produit majoritaire est l'éther de butényle et la formation d'oligomères est négligeable.

En cette même année 1974, J. Beger *et al.*[117] ont réalisé l'étude de la télomérisation dégénérée du butadiène sur différents alcools en prenant le bis(acétylacétonate) de nickel comme précurseur et différents ligands phosphines. Avec le méthanol, la réaction mène à une conversion totale du butadiène avec une sélectivité en éthers de butényle de 50% en présence du ligand tris(diméthylamino)phosphine. L'éthanol permet d'obtenir une sélectivité en éther de butényle de 17% seulement. En 1998, Patrini *et al.*[118] utilisent le dimère de chlorure d'allylpalladium et la tributylphosphine afin de synthétiser des éthers de butényle en milieu méthanolique très dilué. La conversion de butadiène atteint 58% et donne une sélectivité en $MeOC_4$ de 92%. Les sous-produits sont des dimères ou trimères de butadiène et des traces d'éthers d'octadiènyle de méthanol.

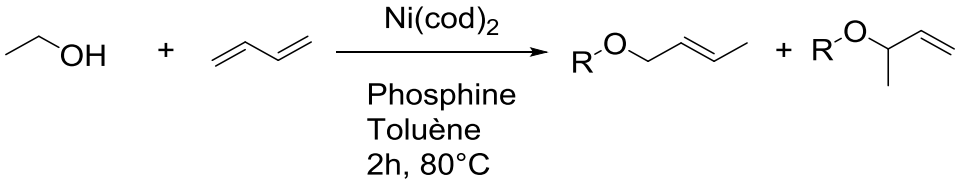
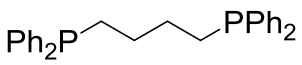


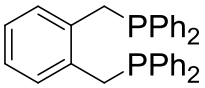
Schéma 19 : Réaction d'hydroalkoxylation de l'éthanol en présence de catalyseur au nickel

Plus récemment, Mifleur a étudié la réaction d'hydroalkoxylation du butadiène et de différents diènes promue par des catalyseurs à base de nickel (schéma 19). Cette réaction conduit à des conversions importantes en utilisant des ligands phosphine bidendate comme la dppb, dppmb ou la Binap (figure 21). Leur intérêt réside dans le fait que la sélectivité en butényléther est très prononcée, celle-ci étant totale avec l'usage des ligands encombrés dppmb et binap. Il est à noter que lors de cette réaction la synthèse d'éthers branchés est favorisée par rapport au linéaire (ratio b/l = 3).[119,120]

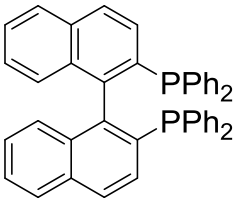
© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



dppb
Conv. = 78%
Sel. OC4 = 95%



dppmb
Conv. = 65%
Sel. OC4 = 100%



Binap
Conv. = 44%
Sel. OC4 = 99%

Figure 21 : Ligands phosphines présentant un intérêt pour la sélectivité en buténylether

Des expériences ont été réalisées sur des alcools benzyliques et de très bons rendements (> 70%) et sélectivités en buténylether proches de 90% ont été obtenus. D'autres tests mettant en jeu des espèces diols comme le glycol et le butane-1,4-diol conduisent à des conversions importantes de 81 et 93% avec une sélectivité en monoéther de 83 et 85% respectivement. Avec ces espèces polyhydroxylées, la présence de diéther est observable à hauteur de 10% dans le brut réactionnel.

Des tests visant la formation d'éther de butényle ont été réalisés sur le glycérol grâce au couple catalytique Ni/dppmb. La réaction nécessite l'utilisation d'un solvant comme le *tert*-butanol ou le dioxane pour avoir une conversion convenable de 36% et 66% après 22 h de réaction à 80°C. Après optimisation, la meilleure réaction nécessite 1 mol% de $Ni(cod)_2$ avec 1,5 équivalents de dppmb et un volume de dioxane de 3 mL. Elle est chauffée à 60°C pendant 22 h et conduit à une conversion en glycérol de 80% avec un rendement en mono-, di- et tributényléther de 47%, 32% et 1% respectivement. Lors de cette expérience, aucune trace d'octadiènyle éther n'est observée.[121]

4) Télomérisation des diols

Après les alcools simples, les molécules les plus étudiées en télomérisation sont les diols. Le diol plus simple est l'éthylène glycol mais d'autres composés linéaires ont aussi été utilisés lors d'études sur la télomérisation.[122] Ces composés comportent deux fonctions hydroxyles qui sont susceptibles de réagir lors de réaction de télomérisation. Ces expériences peuvent donc mener à différents produits que sont

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

les mono- et les ditélomères en fonction du nombre de fonctions hydroxyles présentes.[123]

ethylène glycol

n = 1 ⇨ propane-1,3-diol
n = 2 ⇨ butane-1,4-diol

Figure 22 : Exemples de diols utilisés lors de la réaction de télomérisation

Dans le cas de l'éthylène glycol, les monoéthers obtenus sont d'intérêt industriel du fait qu'ils peuvent rentrer dans la composition de différents polymères en tant que plastifiant.[124,125] Lorsque la réaction de télomérisation est effectuée en système monophasique en présence de catalyseurs à base de palladium coordiné par divers ligands phosphines ou carbènes, de hautes conversions (> 80 %) mais une sélectivité moyenne (60%) en monoéthers sont obtenues. Afin de synthétiser uniquement les monotélomères, des tests en système biphasique eau/cyclohexane ont été mis en œuvre et permettent d'obtenir un rendement de 80% en octadiènyléther d'éthylène glycol pour une conversion égale à 85%. Ce système a aussi été utilisé lors de la télomérisation du butadiène avec le propane-1,3-diol et le butane-1,4-diol (figure 22). Ces réactions mènent à des conversions et rendements de 60% et 30% respectivement, Ces valeurs plus faibles sont expliquées par leurs chaines carbonées plus importantes. Cependant la sélectivité en monotélomères est supérieure à 95% pour chaque composé.[126]

Grotevendt et Jackstell réalisent la télomérisation du butadiène avec les mêmes diols ou encore le cyclohexane-1,2-diol. Ils obtiennent des sélectivités importantes en monoéthers (> 75%) après 16 h de réaction à 80°C avec des charges catalytique faible de 0,001 mol% de palladium coordiné par le ligand carbénique IMes.[127,128]

De nombreuses études ont été réalisées par Parvulescu *et al.*[129] sur la télomérisation du butadiène de nombreux diols grâce à un catalyseur au palladium et au ligand phosphine TOMPP. Ils obtiennent de très bonnes conversions avec des temps de réactions proches de 1 h à 80°C. Par exemple, l'éthylène glycol est converti à 81% après 66 minutes et conduit en majorité à des monooctadiènyléthers (42%). Cependant, une grande quantité de télomères en C16 est aussi observable (38%). Avec les autres diols, le temps de réaction a été réduit jusqu'à 1 minute pour

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

le butane-1,2-diol et le pentane-1.2-diol linéaire. Ceux-ci sont respectivement convertis à 55% et 52% pour des rendements en télomères C8 de 50% et 40%, toujours avec la présence de télomères en C16 à hauteur de 3% et 11%. Des catalyseurs hétérogènes du type Pd/TPPTS supportés sur HDL (hydroxyde double lamellaire) ont aussi été utilisés et ont conduit à une conversion d'éthylène glycol de 54% avec des sélectivités en monoéthers et diéthers de 86% et 10% après 18 h de réaction.[130] Des composés de la famille des glycols ramifiés ont été étudiés une fois de plus lors de la télomérisation du butadiène catalysé par le couple Pd/TOMPP. Dans cette publication, les auteurs obtiennent de très bonnes conversions que ce soit pour le propane-1,2-diol, butane-1,2-diol ou l'hexane-1,2-diol et des sélectivités en monotélomères intéressantes (> 75%) pour une réaction de 30 min à 80°C.[131]

En 2011, Lai *et al.*[132] a publié ses travaux sur la télomérisation du butadiène avec l'isosorbide et ses deux isomères (figure 23). Ceux-ci sont issus de la double déshydratation du sorbitol. En utilisant un précurseur au palladium ($Pd(OAc)_2$) et le ligand hydrosoluble TPPTS à 80°C ainsi que différentes bases durant 2 heures, la conversion de l'isosorbide varie de 72 à 100% et le rendement en monotélomère peut aller de 40% à 98%. Les deux isomères que sont l'isomanide et l'isoidide mènent à des conversions plus faibles dans les mêmes conditions de réaction. Il est à noter que l'utilisation de différents solvants comme l'eau ou le DMSO influe sur la régiosélectivité de la réaction.

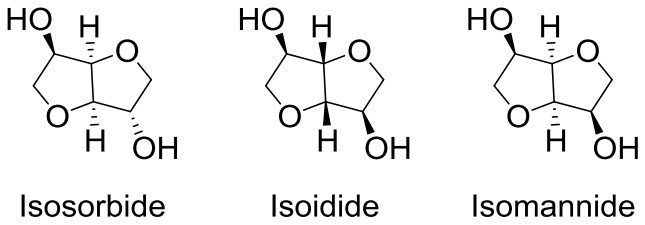


Figure 23 : Produits de la déshydratation du sorbitol

5) Télomérisation des polyols

Les composés ayant plus de deux fonctions hydroxyles peuvent être considérés comme des polyols. Le plus simple d'entre eux est le glycérol. Il contient deux

© 2019 Tous droits réservés.

fonctions hydroxyles primaires et un hydroxyle secondaire. Il est issu de la biomasse en tant que sous-produit lors de la synthèse de biodiesel.[133,134]

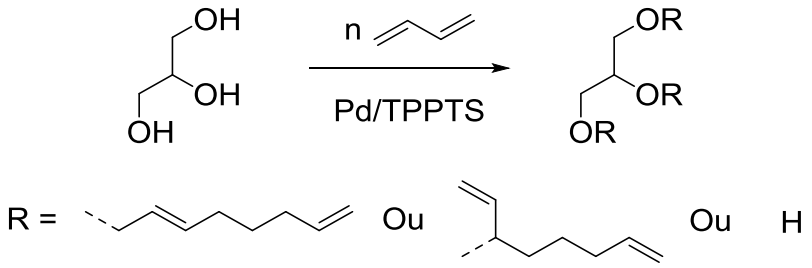


Schéma 20 : Réaction de télomérisation du butadiène avec le glycérol

La réaction de télomérisation du butadiène par le glycérol, présenté par le schéma 20, a été étudiée de nombreuses fois au cours des deux dernières décennies. La plupart du temps, celle-ci se déroule en présence d'un catalyseur à base de palladium avec comme ligand différentes phosphines que ce soit la TPP ou ses versions sulfonées TPPMS et TPPTS. Dans l'étude menée par Behr et Urschey, la réaction de télomérisation est conduite en système biphasique butadiène/eau.[123] L'éthérification est catalysée par le couple Pd/TPPTS et ce catalyseur est recyclé plusieurs fois par séparation liquide/liquide. Des rendements en monotélomères proche de 50% sont obtenus lors des trois premières réactions. Au cours des deux suivantes, la productivité décroît et les rendements sont de l'ordre de 20%. Cette différence est expliquée par la dégradation du catalyseur au cours du temps.

Palkovits *et al.*[135] ont étendu l'étude aux phosphines comportant des groupements méthoxy représentées dans la figure 24. Ils considèrent que les groupements polaires améliorent la solubilité du ligand dans le glycérol. Ces différentes phosphines sont complexées avec le $Pd(acac)_2$. Elles sont actives à très faible concentration de catalyseur (0,06 mol%) par rapport au glycérol. Lors de réactions sans solvant à 80°C pendant 5 h, les phosphines B, C et D permettent d'obtenir les meilleures conversions (~ 70%). Les phosphines A et E quant à elles mènent à des conversions faibles en glycérol de 30% et 10% respectivement.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

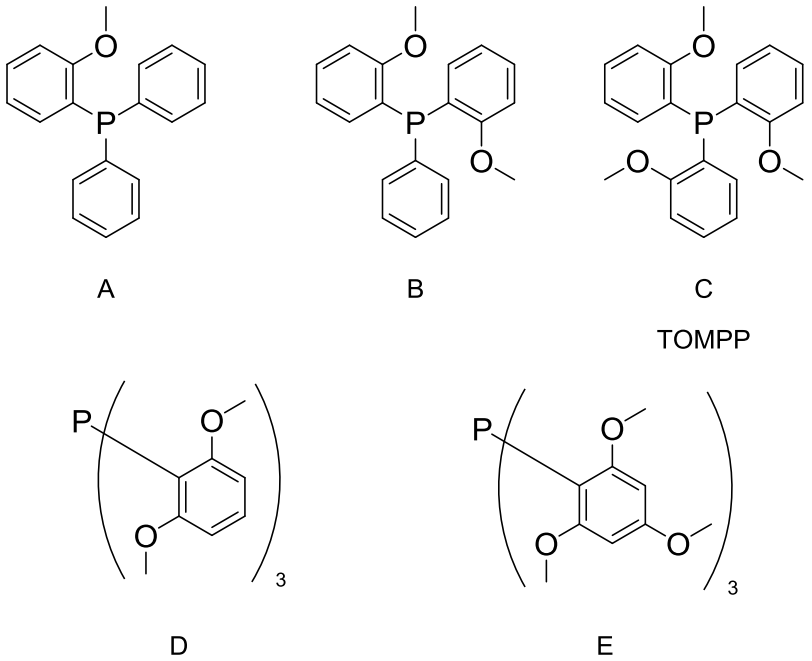


Figure 24 : Ligands phosphorés fonctionnalisés par des groupements méthoxy

Tableau 2 : Valeurs des conversions et TOF obtenus avec des phosphines méthoxylés lors de la télomérisation en présence de glycérol

Phosphine	Conversion (%)	TOF (h^{-1})
A	33	250
B	68	1750
C	67	3040
D	73	480
E	11	100

Conditions : $[Pd(acac)_2]$ = (0,06 mol%/gly) ; but/gly = 2,5 ; ligand/[Pd] = 5 ; t = 5 h ; T = 80°C

La variation du nombre d'équivalent de ligand influe très faiblement sur la conversion. Avec la TOMPP la conversion atteint 60% avec 2 équivalents. Cependant, l'ajout d'une base (Et_3N) impacte positivement la réaction de télomérisation. D'autres tests ont aussi été réalisés avec une TPPTS tri(*o*-méthoxylé). Ce ligand permet d'obtenir des sélectivités comparables à celle de la

© 2019 Tous droits réservés.

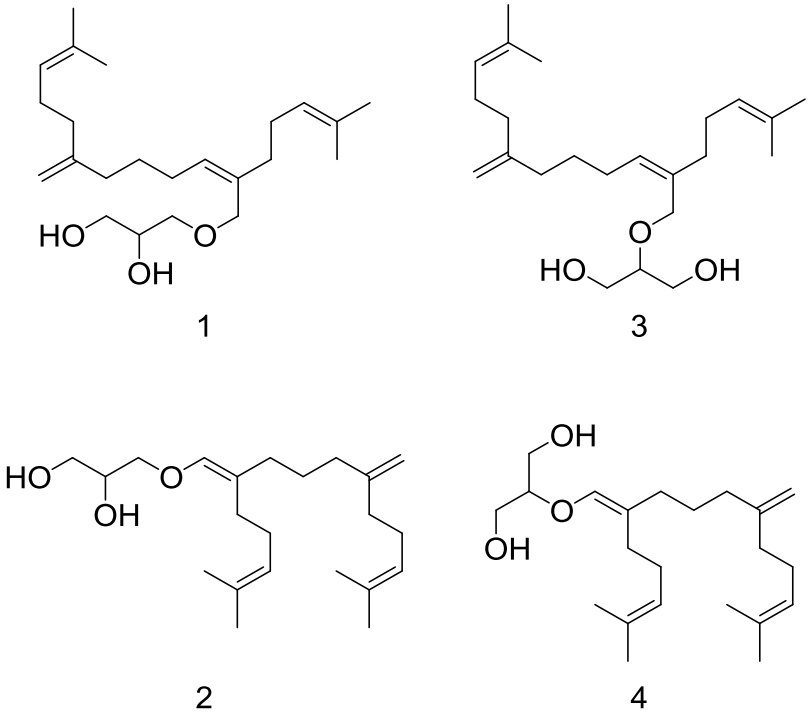
TPPTS standard mais malheureusement le TOF (137 h^{-1}) est bien moins important que celui de la TOMPP et de la TPPTS (3040 h^{-1} et 260 h^{-1}).[135][99]

Le même groupe de recherche a publié en 2008,[99] la télomérisation du butadiène avec du glycérol brut avec les complexes Pd/TOMPP. La conversion de glycérol atteint 71% avec des sélectivités en monoéthers de 32%. Ces résultats sont similaires à ceux recueillis lors de l'usage du glycérol purifié.

Au sein de l'UCCS, une thèse antérieure[15,136] a porté sur la synthèse sélective des différents télomères de glycérol. Une optimisation du procédé a été publiée en 2010 : celle-ci fait varier différentes conditions opératoires comme le temps, la température, le ratio de butadiène/glycérol ainsi que la quantité et la base introduite dans la réaction. Une conversion maximale de glycérol de 86% et une sélectivité en monotélomères de 68% ont ainsi été obtenues. Cependant, cette réaction conduit à la formation des éthers de butényle (7%) et des ditélomères (25%) en quantité non négligeable. Les monotélomères ont été hydrogénés à haute pression afin d'obtenir les octyléthers de glycérol dont les propriétés surfactantes ont été étudiées.[137]

Des réactions d'éthérification du glycérol par catalyse hétérogène ont été effectuées par Lopes *et al.* Ces recherches ont utilisé le myrcène comme diène réactif en utilisant le CO_2 supercritique en tant que solvant. Le palladium est supporté sur alumine et la réaction conduit à une sélectivité totale en monotélomères, toutefois 4 isomères sont formés (figure 25). Cette sélectivité peut être expliquée par la très faible conversion du glycérol de 10% maximum. Lors de l'utilisation de l'acétonitrile en tant que solvant, la conversion du glycérol est accrue à 17% mais des diéthers sont obtenus. La sélectivité reste cependant favorable vis-à-vis des monoéthers 58% avec 42% de diéthers.[68]

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Sélectivités 1 + 2 = 68 % 3 + 4 = 32%

Figure 25 : Monotélomères de myrcène synthétisés par catalyse hétérogène

Une autre étude porte sur la télomérisation par catalyse hétérogène du glycérol. Hausoul *et al.* l'ont réalisée avec le butadiène grâce à une structure covalente 4,4'-biphényl/phosphine. Avec un ratio butadiène/glycérol de 3 et après 16 h à 80°C, une conversion de glycérol de 71% est obtenue. Ce résultat est bien plus important que lors des réactions dans le CO_2 supercritique. Néanmoins la sélectivité est similaire, la réaction produit des mono-, di- et tritélomères de façon non contrôlée (43%/52%/5%).[138]

Enfin, des réactions de télomérisation ont été effectuées sur l'érythritol par Hausoul *et al.* en 2012.[139] Une conversion supérieure à 80% est obtenue avec le couple catalytique Pd/TOMPP. La réaction conduit à un degré de substitution moyen proche de 2 ce qui indique que formation de ditélomères est importante.

© 2019 Tous droits réservés.

6) Télomérisation des sucres

Depuis la découverte de la réaction de télomérisation, de nombreux sucres ont été étudiés afin de former des composés de type tensioactifs.

En 1988, Zakarhin *et al.* ont réussi à synthétiser un monoéther de galactose par un procédé en plusieurs étapes (schéma 21). Premièrement, ils ont réalisé la protection des 4 alcools secondaires sur les 5 fonctions présentes dans le composé par des groupements isopropylidène. Ainsi, seul l'alcool primaire, qui est considéré comme le plus réactif, reste disponible pour la réaction dé télomérisation. Celle-ci est réalisée à 80°C durant 10 h avec comme couple catalytique $Pd(acac)_2$/TPP. Cette réaction donne un rendement en monotélomères de galactose de 74%. L'analyse RMN du produit démontre que seul l'isomère *cis* est formé à cause de l'encombrement stérique du pyrannose protégé. Enfin une déprotection est réalisée grâce à une solution acide. Cependant, ce procédé nécessite des étapes de protection et déprotection qui sont onéreuses et non propices au développement industriel.

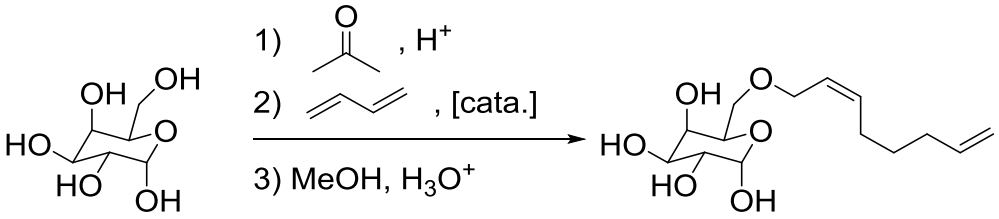


Schéma 21 : Télomérisation du galactose par le butadiène après protection des alcools

La première réaction de télomérisation du sucrose a été publiée par Hill et Gruber en 1994.[140] Le polyol a été solubilisé dans un mélange eau/isopropanol. L'utilisation du catalyseur $Pd(acac)_2/PPh_3$ a permis d'obtenir une conversion du sucrose de 60 à 70% après 12 h à 68°C. Lorsque le butadiène est introduit de façon continue à une pression comprise entre 2,5 et 3,5 bar, la conversion en sucrose atteint 98% avec un rendement en télomères de 57%. Lors de cette étude, les auteurs ont déterminé par RMN un degré de substitution moyen de 5 pour les réactions avec apport constant en butadiène.

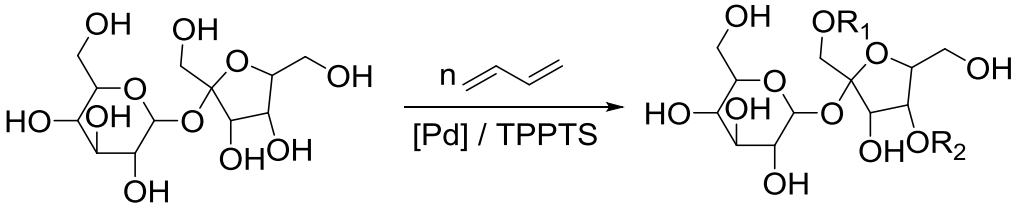
Par la suite, deux brevets ont été déposés par la société Henkel.[141,142] Ceux-ci concernent la télomérisation de diènes en une seule étape sur le sucrose et divers sucres tels que des disaccharides et des alkylglycosides. Ces composés sont

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

solubilisés dans des mélanges eau/isopropanol et la réaction est menée à 70°C durant 10 h. Ceci permet de conduire à des conversions de sucres supérieures à 95%. Comme attendu, la réaction forme plusieurs produits que sont les mono-, di- et tritélomères. Malgré une faible quantité de catalyseur, la réaction est efficace et permet d'obtenir une majorité de télomères polysubstitués pour chacun des sucres. Il est à noter que des tétratélomères sont formés en quantités infimes.

Pour le glucose, les réactions menées dans le DMF ou le DMAc conduisent à de bonnes conversions. Le glucose, le mannose ainsi que le galactose sont convertis entre 64% et 95% avec un degré moyen de substitution variant entre 1,4 et 2,3. Lorsque la fonction anomérique est substituée comme dans le cas du méthylglucose, la conversion du polyol atteint 86% mais aucune donnée concernant le degré de substitution n'a été reportée.[131]

Au laboratoire, l'étude de la télomérisation des sucres s'est focalisé sur le saccharose[143] afin de réaliser des surfactants non ioniques pour la formulation de détergents. Un brevet français a été déposé pour la société Beghin-Say.[144] Ces réactions de télomérisation ont été réalisées dans l'eau grâce à un catalyseur à base de palladium(II) et du ligand TPPTS qui permet de solubiliser le catalyseur en phase aqueuse (schéma 22).



$R_1 = C_8H_{12}$, $R_2 = H$ ⇒ 65%
$R_1 = H$, $R_2 = C_8H_{12}$ ⇒ 18%
+ di-, tri-, tétraéthers

Schéma 22 : Télomérisation du butadiène en présence de saccharose

Quand cette réaction est réalisée dans l'eau, la conversion atteint 65% en 5 h. Lorsque celle-ci est faite avec un ajout de soude, la conversion atteint 100% en seulement 2h30. Les sélectivités en éthers sont de 1% de monoéthers, 16% de diéthers, 50% de tritélomères et 33% de tétratélomères. Lorsque le temps de

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

réaction est réduit à 23 min, la conversion du sucrose est de 85% et conduit à des sélectivités en mono- et diéthers de 43 et 45% respectivement.

Quelques années plus tard, Desvergnes-Breuil *et al.*[145] ont également réalisé cette réaction en faisant varier différents paramètres comme la quantité de butadiène, le ratio ligand/métal ainsi que le précurseur catalytique. Différents précatalyseurs sont testés et donnent des conversions supérieures à 90% en 2 heures avec des degrés de substitution allant de 2,5 à 3,1 ce qui est proche des expériences de Pennequin.

Dans la littérature, de nombreux exemples de télomérisation en présence de composés dérivés de sucres peuvent être trouvés. Parmi ces sucres, nous pouvons retrouver le saccharose mais aussi des aldoses et des pentoses. Ceux-ci ne seront pas utilisés pendant notre étude mais des résultats intéressants peuvent être cités.

Estrine *et al.*[146] ont réalisé en 2004, la télomérisation du xylose et de l'arabinose dans le DMF. La conversion des sucres reste très faible (39%), ce qui permet d'avoir une très bonne sélectivité de 89% en monotélomère. Avec l'ajout d'une base en très grande quantité par rapport au palladium (20 éqs), une augmentation de la conversion est observée jusqu'à 56% tout en accroissant la sélectivité pour les monoéthers à 95%. De même lorsque le ratio de PPh_3/M est inférieur à 3, la conversion est accrue à 85%. Cela a une influence sur la sélectivité, la production de polyéther est plus importante et atteint ~ 30% des produits après 2h20 de réaction.[87,147] Dans une seconde publication, l'équipe de chercheur a tenté de reproduire l'éthérification du xylose et de l'arabinose en milieu aqueux en utilisant la TPPTS comme ligand et une amine tertiaire en tant que promoteur catalytique. Avec un large excès de butadiène, une conversion totale est obtenue, néanmoins les produits majoritaires sont les diéthers avec une forte proportion de triéthers qui n'étaient pas synthétisés lors des réactions dans le DMF. Ces divers produits ont trouvé leurs utilités en tant que surfactants d'après les analyses de Hadad *et al.*[148]

Gruber *et al.*[142] ont déposé en 1993 une méthode de synthèse d'éthers de glucose en grand volume par télomérisation du butadiène grâce au catalyseur $Pd(acac)_2$ à 1 mol% par rapport au polyol et du ligand TPP en présence d'eau (0,1 L) et d'isopropanol (1 L). Cette réaction chauffée à 65°C durant 12 heures mène à du glucose polysubstitué avec une majorité de di- et tritélomères. Ces différents éthers sont ensuite hydrogénés grâce à du Nickel de Raney afin d'être utilisés en tant que

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

surfactants. Plus récemment, Bessmertkykh *et al*.[149] ont effectués la télomérisation de pentoses et du glucose dans le DMF avec encore une fois le couple catalytique $Pd(acac)_2/PPh_3$. La réaction conduit à 97% de conversion après 15 minutes pour une majorité de monotélomères (62%). Avec un temps plus important de 2h30, la conversion est totale et le produit majoritaire devient le ditélomère à hauteur de 53%. A noter que chaque réaction permet la synthèse de tritélomères mais aucune indication sur des télomères de degré supérieur ne sont donnée. Cependant le ratio linéaire/branchée correspond à 85/15 et la position anomérique est plus réactive et le ratio α/β équivaut à 87/13.

Hausoul *et al.* ont réalisés la télomérisation du glucose et du méthylglucose avec le système catalytique Pd/TOMPP. Néanmoins leur étude ne se focalise pas sur la synthèse des éthers mais plus sur la dégradation et les performances de leur système catalytique. Il est toutefois remarquable que leurs réactions effectuées avec le glucose mènent à une conversion de 87% de ce dernier en seulement 25 minutes. De même lorsque le méthylglucose est utilisé en tant que réactif, sa conversion atteint 86% pour un temps de 25 minutes et un degré de substitution moyen de 2,3.[100] Le système semble être plus réactif avec le glucose méthylé sur la fonction anomérique (TON = 2080) par rapport au glucose (TON =1390). Cette fonction hydroxyle est connue pour avoir une réactivité plus élevée que les autres groupements hydroxyles du glucose. Les essais de Hausoul démontrent que quand la position anomérique est libre le mécanisme de télomérisation est désactivé à cause de la formation de phosphonium. Le phosphonium moins réactif tend vers une baisse de concentration de ligands dans le milieu qui engendre une désactivation du catalyseur et la formation de palladium précipité inactif. En utilisant le $Pd(dba)_2$ au lieu du $Pd(acac)_2$ la désactivation du catalyseur semble bien moins importante.

Plus récemment, Mesnager *et al.*[150] ont réalisé la réaction de télomérisation du butadiène sur l'amidon en forme granuleuse grâce à un milieu de réaction eau/isopropanol. La structure du composé est maintenue en utilisant du sulfate de sodium et la réaction est menée dans des conditions douces (50°C) ce qui permet d'avoir une conversion de butadiène de 93%. Cependant ces réactions mènent à des très faibles degrés de substitution (< 0,1) ce qui indique que très peu de télomères sont formés.

© 2019 Tous droits réservés.

En 2010, le sorbitol, un dérivé du glucose, est étudié au laboratoire par J. Lai.[124] Son objectif était de former des monotélomères de sorbitol afin de vérifier leur pouvoir moussant pour les inclure dans la formulation de détergents. Des réactions en système biphasique ont ainsi été effectuées en prenant comme solvant l'eau. L'acétate de palladium en tant que précurseur métallique et la TPPTS comme ligand ont été utilisés. Ces réactions mènent à de bonnes sélectivités en monotélomères (> 80%) mais avec une conversion faible ne dépassant pas 50%. Pour obtenir le monoéther pur, des réactions de protection du sorbitol n'ont pu être évitées.

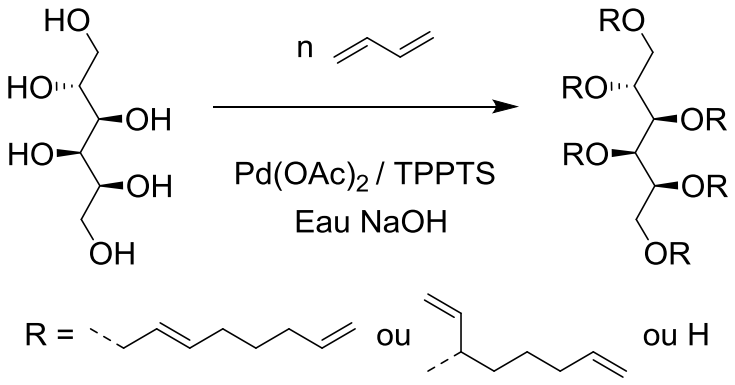


Schéma 23 : Télomérisation du butadiène avec le sorbitol

Des tests ont permis de vérifier que les monotélomères de sorbitol ont une amphiphilie similaire aux tensioactifs à base de glucose. De plus, leurs propriétés moussantes sont supérieures à celles de l'octylglucose qui est un surfactant très utilisé.[124]

Lors d'une thèse récemment soutenue,[151] Zahreddine s'est penché sur la télomérisation du butadiène avec la gomme de guar (schéma 24). Ces réactions sont catalysées par le couple Pd/TPPTS en milieu aqueux. Plusieurs paramètres, comme la quantité de réactif, la quantité de butadiène, le temps ainsi que la température de réaction ont été étudiées. Les meilleurs résultats sont obtenus avec de la soude en tant que base, 0,2 mol% de catalyseur et un temps de chauffe de 6 h à 40°C. Cette expérience conduit à un degré de substitution de 0,25 pour une conversion de 65% en gomme de guar. Cependant, comme le composé a une disponibilité faible due à son encombrement stérique, le degré de substitution des fonctions hydroxyles est très faible. Toutefois, même avec ces résultats des propriétés tensioactives sont envisageables.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

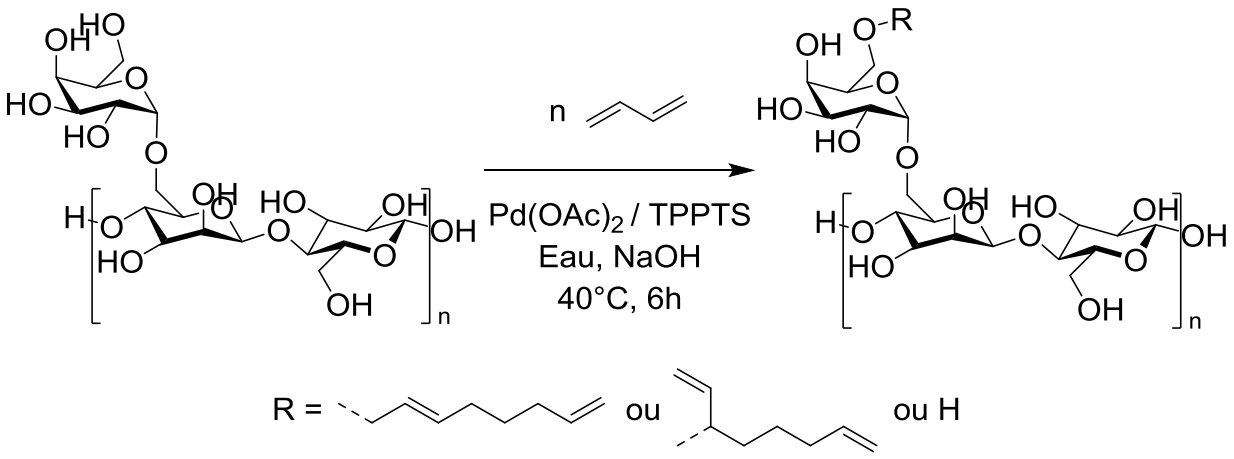


Schéma 24 : Réaction de télomérisation du butadiène avec la gomme de guar

En conclusion, l'éthérification sélective des sucres et dérivés de sucres semble délicate au regard du nombre de fonctions alcools qui peuvent réagir. La majeure partie des réactions présentées conduisent à un mélange de différents télomères lorsque la conversion est intéressante.

D. Réaction en continu / biphasique

Le système biphasique comporte plusieurs intérêts. Tout d'abord, les produits synthétisés sont extraits au cours de la réaction ce qui permet d'augmenter la sélectivité en monoéthers. Le second intérêt réside dans le fait que les produits souhaités sont purifiés par la séparation et cela permet aussi de recycler les différents réactifs et solvants utilisés.

Les premières réactions ont été effectuées par Atkins *et al.*[71] pour la synthèse d'alcools à partir d'eau et de butadiène dans des solvants comme le tert-butanol, l'acétone ou l'acétonitrile. Les rendements en octadiènol sont respectivement de 84%, 76% et 60% dans ces solvants.

Par la suite, Monflier *et al.*[152] ont publié des résultats concernant la télomérisation en système biphasique en 1995. Celle-ci met en jeu du butadiène et de l'eau avec le catalyseur $Pd(OAc)_2$/TPPTS ou TPPMS afin de synthétiser le 2,7-octadièn-1-ol. Ces réactions sont menées sous forte pression de dioxyde de carbone en présence de différentes trialkylamines. Ces composés influent sur le transfert de masse entre les

© 2019 Tous droits réservés.

phases aqueuse et organique selon la longueur des chaines alkyles. Les meilleurs rendements (63%) ont été obtenus pour des amines ayant une longue chaine (nombre d'atomes de carbone >12).

En 1996, Pennequin et al.[143] testent des systèmes biphasiques pour la réaction de télomérisation du saccharose dans l'eau avec comme co-solvant la MEK (méthyléthylcétone), la MIBK (méthylisobutylcétone) et l'isopropanol. Les réactions effectuées avec le catalyseur Pd/TPPTS mènent à une conversion totale en sucrose avec les solvants cétoniques mais engendrent la formation de tritélomères ou tétratélomères principalement. Les réactions avec l'isopropanol comme co-solvant favorise la synthèse de de mono- et ditélomères avec des conversions en saccharose plus faible (43%à 90%).

En 2003, Keim[153] publie une comparaison des systèmes catalytique homogènes et hétérogènes dans l'industrie. Il présente en particulier les systèmes homogènes biphasiques dans lesquels le catalyseur reste dans une phase tandis les produits sont extraits dans une phase organique. Il prend en exemple la réaction de télomérisation du butadiène avec l'ammoniac réalisée par Prinz[154] en 1996. Cette réaction effectuée en système monophasique permet d'obtenir un mélange de monotélomères linéaire et branché en majorité avec 30% de ditélomères. Lorsqu'un co-solvant organique est utilisé comme le pentane ou le toluène, ces proportions passent à 88 % en monotélomères avec 6% de ditélomères pour une conversion de butadiène de 55%. Il note néanmoins certains problèmes comme le transfert de matière et les solubilités des différents composés qui nécessitent d'être séparés ultérieurement.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En 2003, Behr et Seuster[155] décrivent dans un court chapitre de livre l'utilisation d'un système biphasique pour la télomérisation de l'éthylène glycol. (Figure 26) Par la même occasion, ils mettent en avant d'autres problèmes comme la miscibilité des phases, l'extraction du catalyseur ainsi que l'agitation du milieu. En tenant compte de ces points négatifs, des réacteurs spécifiques ont été développés et utilisés pour la réaction de télomérisation.

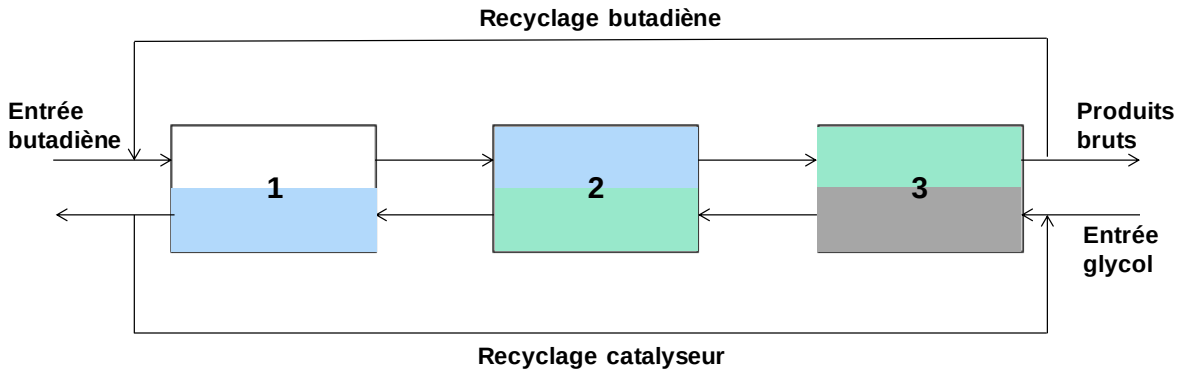


Figure 26 : Représentation du montage à contre flux pour la réaction en continu de synthèse sélective de télomères d'éthylène glycol

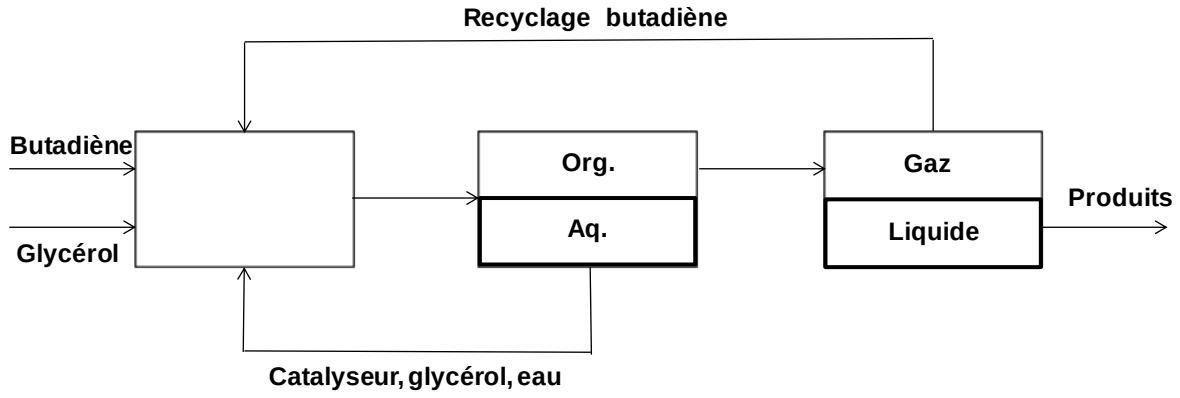


Figure 27 : Représentation du montage « mixer-settler » pour la réaction de télomérisation en continu du butadiène avec le glycérol

Pour le glycérol, Behr [156,157] met en place un système en continu appelé « mixer-settler » réacteur. Il permet, via une succession de contenants, de mélanger le milieu de réaction puis après décantation de séparer les phases afin de les recycler. Ainsi, la phase aqueuse contenant le réactif et le catalyseur Pd/TPPTS mais aussi le butadiène gazeux sont réintroduits dans le réacteur. (Figure 27) Ce procédé a été

© 2019 Tous droits réservés.

utilisé en faisant varier le solvant, la base, l'ajout de sels alcalins ou la présence d'acide *p*-toluènesulfonique (APTS). Lors de ces tests en continu, une bonne rétention du catalyseur en phase aqueuse est nécessaire ainsi qu'une bonne extraction des télomères synthétisés. Pour ce faire, différents additifs et solvants ont été testés comme le cyclohexane, le toluène ou encore le 2-méthylbutan-2-ol. L'utilisation de cyclodextrines de différentes tailles permet d'augmenter la quantité de télomères formés et d'améliorer la rétention du catalyseur en phase aqueuse. Au contraire, l'utilisation de bases, d'acides ou de sels favoriserait le transfert du catalyseur en phase organique ce qui a pour effet de réduire l'efficacité de la réaction.

La même année, ils reportent l'utilisation d'un second réacteur spécifique utilisé lors de la réaction de télomérisation. Ce réacteur nommé « Jet-loop » permet l'injection du butadiène gaz dans la phase aqueuse contenant le nucléophile. Avec ce dispositif, la réaction de télomérisation du méthanol conduit à des produits linéaires en grande majorité (96%). Le réacteur permet aussi de réaliser la synthèse sur une période de 50 heures avec une perte d'activité infime due au transfert du catalyseur dans la phase organique. L'utilisation d'un co-solvant permet l'extraction des produits formés afin d'augmenter la sélectivité en produits souhaités. Une fois encore des dialkylamines sont utilisées pour améliorer le transfert de matière.

Plus récemment, des réactions en système biphasique ont permis la synthèse d'amines en partant de *N*-Méthylglucamine et de myrcène. Ces réactions ont permis l'extraction des monotélomères de manière plus aisée par l'utilisation de l'isopropanol en tant que co-solvant. Les réactions utilisant des solvants comme la MEK ou la 2-méthylbutan-2-one mènent à des rendements très faibles (<5%).[104]

Recker *et al.* ont réalisé une étude comparative entre deux systèmes catalytiques distincts pour la télomérisation du butadiène en octadiènol puis sa transformation en 1-octène. Lors de leurs recherches, ils ont comparé les sélectivités, les activités ainsi que la stabilité et le coût des deux couples de catalyseurs Pd/TPP et Pd/Imes. D'après leurs observations, le Pd/Imes serait bien plus performant en termes de conversion (100%) et de sélectivités en télomères (> 99%) et celui-ci peut être recyclé. Cependant, un des points négatifs est que ce ligand n'est pas disponible commercialement. De plus, le palladium tend à précipiter après un long temps de

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

réaction. C'est pourquoi même si le système Pd/Imes semble beaucoup plus prometteur que le système en place Pd/TPP, c'est toujours ce dernier système qui est favorisé industriellement pour la réaction de télomérisation. Malheureusement, pour la synthèse du 1-octène, les systèmes biphasiques liquide/liquide aqueux/organique ou ionique/organique ne sont pas viables industriellement. En effet, les réactifs et produits ayant des températures d'évaporation faibles, ils seront préférentiellement séparés par distillation.[158]

E. Le butadiène

1) Généralités

Le buta-1,3-diène référé comme butadiène par la suite, a été découvert en 1863 par E. Caventou. Ce composé ne sera identifié qu'en 1886 après qu'il fut isolé à partir du naphta. Il est classé en tant que cancérigène et mutagène.[159] En effet, lorsque celui-ci est inhalé ou entre contact avec la peau, il peut être métabolisé dans le sang par différentes procédés.[160] Ces différentes informations indiquent qu'il faut transporter ou manipuler le butadiène avec précautions. Ce produit est à température ambiante sous forme gazeuse, il peut être liquéfié dans un récipient maintenu en dessous de -4,5°C. Sous forme gazeuse, il est très soluble dans les solvants organiques comme le toluène, le chloroforme ou le benzène alors qu'il est très peu soluble dans l'eau.

La première polymérisation du butadiène fut réalisée par S. Lebedev en 1910.[161] Depuis de nombreuses améliorations et fonctionnalisations ont été développées. Aujourd'hui, le butadiène sert principalement dans l'industrie chimique en tant que monomère ou co-monomère pour la formation de polymères et de caoutchoucs. Les utilisations les plus importantes de ces composés sont pour la création de pneumatiques via des caoutchoucs synthétiques comme le SBR (caoutchoucs de styrène-butadiène) ou SBL (latex de styrène butadiène) ou pour des additifs dans différents domaines comme les résines.

Au vu de ces utilisations, la production de butadiène a toujours été en constante augmentation depuis les années 40. Durant la seconde guerre mondiale, les forces Alliés et de l'Axe utilisaient déjà du butadiène synthétique pour pallier les coupures

© 2019 Tous droits réservés.

de réapprovisionnement des colonies. Les Etats-Unis et l'URSS en produisaient à partir d'éthanol selon le procédé Lebedev (schéma 25) tandis que l'Allemagne utilisait de l'acétylène dérivé du charbon grâce à la chimie de Reppe (schéma 26).

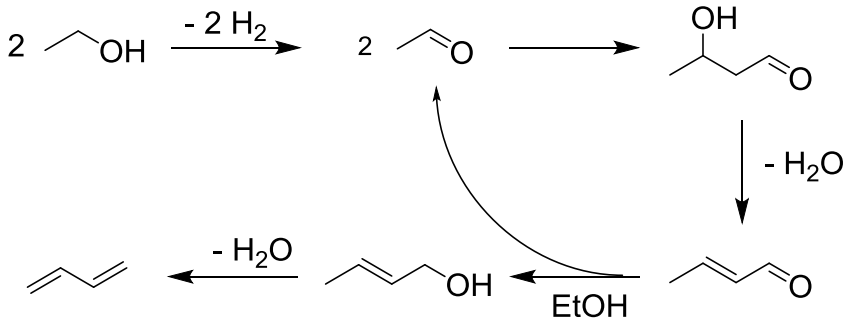


Schéma 25 : Procédé Lebedev de synthèse du butadiène en partant d'éthanol[162]

L'éthanol est dans un premier temps déshydrogéné pour former de l'acétaldéhyde. Ces deux molécules subissent une condensation aldolique afin de former le 3-hydroxybutanal. Ce composé subit une déshydratation et conduit au crotonaldéhyde qui est réduit en alcool crotylique. Cette réduction est due à un transfert d'hydrogène de l'éthanol vers l'aldéhyde. Enfin une seconde déshydratation permet d'obtenir le butadiène à partir du but-2-èn-1-ol

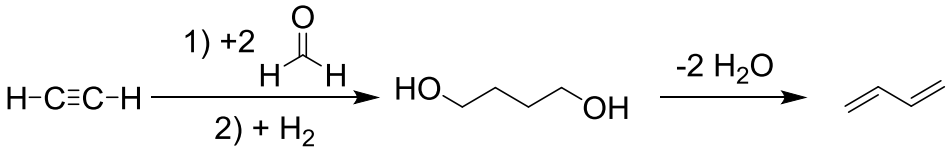


Schéma 26 : Synthèse du butadiène à partir d'acétylène

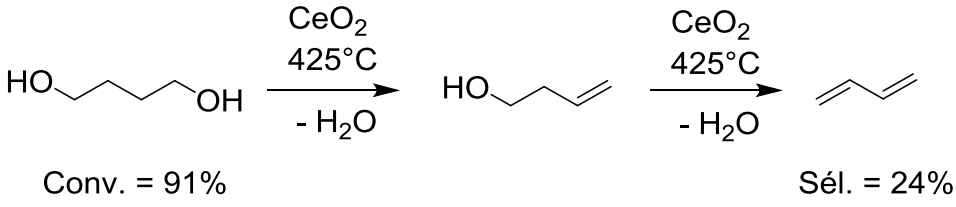


Schéma 27 : Réaction de double déshydratation du butane-1,4-diol en butadiène[163]

Dans une revue de 2014, Markshina *et al.*[164] présentent de nombreuses voies de synthèses pour l'obtention du butadiène issu de matières premières bio-sourcées.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Plusieurs réactifs ont été utilisés comme l'éthanol[165] (schéma 25), le butane-1,4-diol[166,167] (schéma 27) ou encore l'érythritol (schéma 28). Un nombre important de catalyseurs hétérogènes métalliques à base de métaux de transition ont été testés au cours du siècle dernier. Les plus performants sont formés à partir de zinc, de cuivre et de tantale ou encore du zirconium.[168,169] Le problème est que les conversions d'éthanol restent inférieures à 85% pour une sélectivité en butadiène de 30% seulement.[170] Avec un catalyseur plus sélectif comme le ZnO/Zn-phosphate, une sélectivité de 63% peut être atteinte au détriment d'une conversion faible en éthanol de 35%.[171]

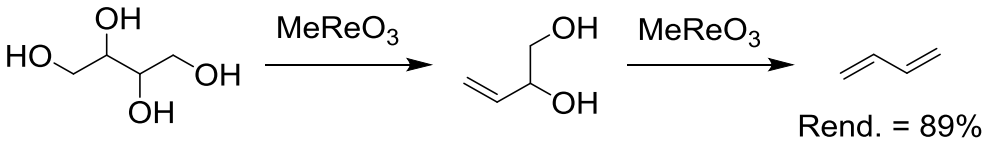


Schéma 28 : Réaction de déoxydéshydratation de l'érythritol en butadiène

En 2006, la production mondiale de butadiène s'élevait à près de 11 000 KT alors qu'en 2014, cette production représentait près de 2000 KT rien que pour l'Europe.[172]

2) Procédés de synthèse du butadiène

Il existe aujourd'hui trois procédés qui permettent la synthèse du butadiène à l'échelle industrielle :

Le premier est le vapocraquage des essences légères. Celui-ci permet de rompre les liaisons moléculaires des hydrocarbures par chauffage à très haute température. Il permet d'obtenir en majorité de l'éthylène avec comme sous-produit le butadiène, le propylène et des composés aromatiques. Grâce à ce procédé, 95% du butadiène mondial est produit.[172]

Le second procédé est le procédé « Oxo-D » : il consiste en une déshydrogénation oxydante du butène à chaud et permet une sélectivité en butadiène de 70 à 90% pour une conversion similaire.[173]

Le troisième procédé, nommé du nom de son inventeur E. Houdry, permet la synthèse du butadiène par déshydrogénation catalytique du n-butane. Celui-ci utilise

© 2019 Tous droits réservés.

des catalyseurs oxydes de chrome ou d'aluminium pour un rendement de 4% en butadiène et 38% de butène pour une conversion de butane de 60% lors du premier passage dans le catalyseur. Après un second passage, le rendement de butadiène atteint 17% pour une conversion de butane de 73%.[174,175]

3) Vers de nouveaux procédés

Le butadiène étant produit en grande partie par le craquage du pétrole, les procédés actuels deviennent de plus en plus contraignants. En effet, le prix du baril de pétrole est en fluctuation constante et les ressources fossiles deviennent de moins en moins abondantes. C'est pour cette raison que divers projets industriels basés sur des ressources renouvelables ont vu le jour.

En 2013, les industriels français Michelin®, Tereos®, Axens® et l'IFPEN ont lancé le projet BioButterfly pour permettre de produire du bio-butadiène à partir des intermédiaires alcools issus de la biomasse par fermentation. Celui-ci sera ensuite utilisé dans la création de pneumatiques automobiles « verts ». Une unité de production doit être érigée en 2022 en France.

A l'international, les entreprises Versalis®, Arzeda® ou encore Invista® s'intéressent aussi à cette synthèse. Cobalt Tech® a réussi à mettre en place un procédé de synthèse du butadiène à haut tonnage en partant du butane-1,3-diol.

Ces groupes d'entreprises tentent différentes voies de synthèses vertes. L'un des procédés se fait par la déshydratation du 2,3-butanediol produit par la fermentation des sucres. Un second groupe développe de nouvelles enzymes afin d'avoir une production constante de butadiène. D'autres recherches sont menées dans le but de synthétiser le butadiène à partir de l'éthanol issu de la valorisation de la biomasse.[176,177] Ces synthèses se déroulent en présence de catalyseur solide à haute température Cette dernière voie de synthèse est en fait celle découverte par Lebedev (schéma 25).

Dans le projet ANR, un couplage des réacteurs hétérogène et homogène est prévu afin de réaliser la synthèse d'éthers en continu. Pour ce faire, la synthèse du butadiène suivra le procédé Lebedev en partant de l'éthanol. Une équipe de

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

chercheurs s'est focalisé sur la synthèse de nouveaux catalyseurs afin d'améliorer le rendement ainsi que la sélectivité en butadiène. Une publication a récemment mis en avant un catalyseur mésoporeux, développé par Pomalaza, permettant de convertir plus de 85% d'éthanol avec une sélectivité en butadiène supérieure à 70%. Cette production est stable durant un long temps de réaction (60 h).[178]

Pour conclure cette partie bibliographique, on peut remarquer que de très nombreuses publications, thèses et brevets ont porté sur la réaction de télomérisation des diènes et plus particulièrement le butadiène. Les réactions ont mis en jeu de nombreux systèmes catalytiques avec un grand nombre de composés hydroxylés au cours des trente dernières années. Cependant, quelques problèmes persistent comme la sélectivité ou la conversion faible pour certains produits ou encore la séparation des télomères synthétisés. Il est à noter que bien que le screening de polyol soit important, quelques composés n'ont pas encore été étudiés et pourraient engendrer de bons monomères ou produits surfactants comme par exemple le pentaérythritol.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Chapitre II :
Télomérisation du butadiène sur le glycérol

© 2019 Tous droits réservés.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Durant ces 20 dernières années, de nombreuses études sur la télomérisation du butadiène avec le glycérol ont été décrites. Dans le chapitre bibliographique, certains résultats en milieu aqueux ou biphasique ont été présentés. Cependant, de grandes quantités d'octadiènyléthers de glycérol sont nécessaires pour la poursuite de notre étude.

Afin de synthétiser de façon efficace ce produit, une optimisation de la réaction a été effectuée dans un premier temps puis des réactions sur de grandes quantités de réactif ont été réalisées.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

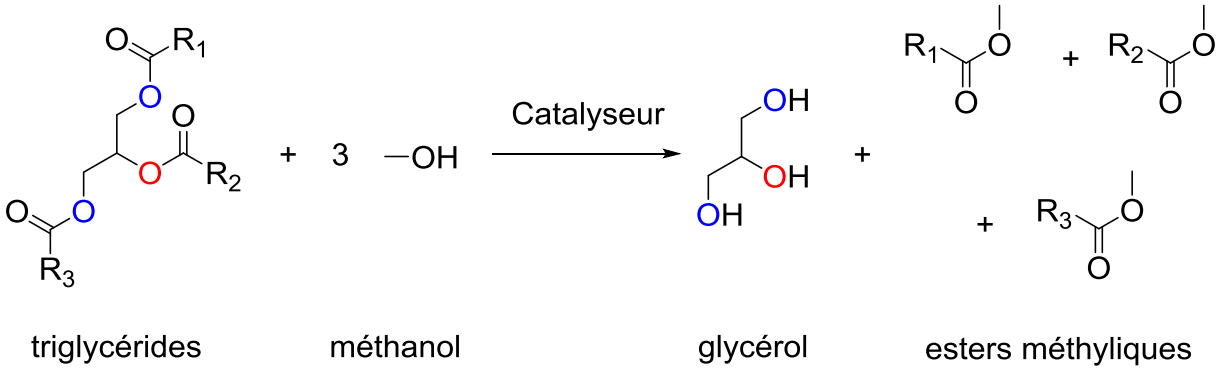
© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

I. Le glycérol

Dans la famille des polyols, le glycérol est un composé extrêmement simple. Celui-ci comporte une chaine de trois carbones portant chacun une fonction hydroxyle. Ce polyol est considéré depuis de nombreuses années comme une molécule plateforme de la chimie organique. En effet, plusieurs revues et publications font état de nombreuses transformations que peut subir le glycérol afin d'être valorisé soit directement ou en tant qu'intermédiaire réactionnel.[2]

Le glycérol est le principal sous-produit obtenu lors de la synthèse de biocarburant. Avec l'attrait de la chimie verte et le renouvellement des énergies, la synthèse du biodiesel est une source de glycérol très intéressante. En effet, cette dernière utilise des triglycérides de la biomasse (obtenus de plantes ou de déchets) en présence de méthanol et d'un catalyseur comme présenté dans le schéma 29. Cette réaction mène à la formation d'esters méthyliques utilisables comme biocarburant ainsi que du glycérol en grande quantité qui peut être valorisable de différentes façons.[133]



R_1, R_2, R_3 = C_{12} à C_{24} comportant jusqu'à 6 insaturations

Schéma 29 : Synthèse de biodiesel par trans-estérification de triglycérides en esters méthyliques.

Le biodiesel étant considéré comme une énergie verte alternative à l'énergie fossile, de nombreuses études visant à améliorer le rendement en esters méthyliques ont été réalisées au cours de ces vingt dernières années.[134,179–183] Ces différentes recherches et la forte production de biodiesel engendrent d'énormes quantités de glycérol. La production mondiale de ce produit s'élève à 2,5 millions de tonnes par an dont 60% provient de la synthèse de biodiesel.[184,185] Cette forte disponibilité a

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

entrainé une baisse du prix du glycérol ce qui en fait une molécule intéressante pour l'industrie.[186]

Ce produit est utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique pour ses propriétés hydratantes et lubrifiantes ou dans l'agroalimentaire en tant qu'additif pour son hygroscopie et son goût sucré. Il peut aussi faire partie de la formulation de nombreux produits tels que des plastifiants, des résines, des lubrifiants, dans les teintures ou pour la synthèse d'explosifs.[45,184,187,188]

Les nombreuses utilisations du glycérol proviennent du fait qu'il peut être impliqué dans des réactions chimiques variées comme des oxydations, des déshydratations, des estérifications ou encore de la polymérisation, de l'oligomérisation.[2,189]

Le but du projet est de synthétiser des monoéthers de polyol ayant deux fonctions hydroxyle libre. Pour réaliser ceci, le glycérol est éthérifié à l'aide de la réaction de télomérisation du butadiène catalysée par des complexes de palladium (Schéma 30).

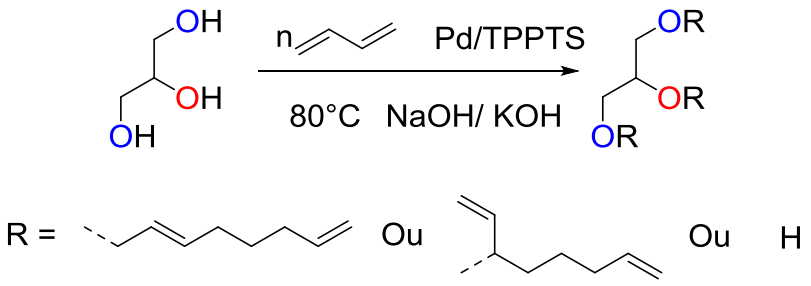


Schéma 30 : Télomérisation du glycérol par le butadiène

Cette réaction peut donner de nombreux produits en fonction du degré de substitution et de la régiosélectivité de la réaction. En effet, le glycérol peut être mono- ou poly-substitué étant donné que les trois groupements hydroxyles du polyol sont potentiellement réactifs et peuvent réagir comme nucléophiles (figure 28).En outre, il est important de noter que bien que la structure linéaire soit majoritairement observée dans la réaction de télomérisation, une part non négligeable de structures ramifiées (« branchées ») est en général également présente. Généralement, un ratio 80/20 est constaté en faveur de l'isomère linéaire lors des analyses des différents télomères synthétisés.[118,190] Une dernière isomérie possible concerne la liaison double allylique qui peut être de configurations Z ou E dans le cas de la

© 2019 Tous droits réservés.

structure linéaire. Kume *et al.*[191] ont réalisé l'analyse de télomères couplés à des cycles aromatiques et ont observé que la configuration E était prédominante.

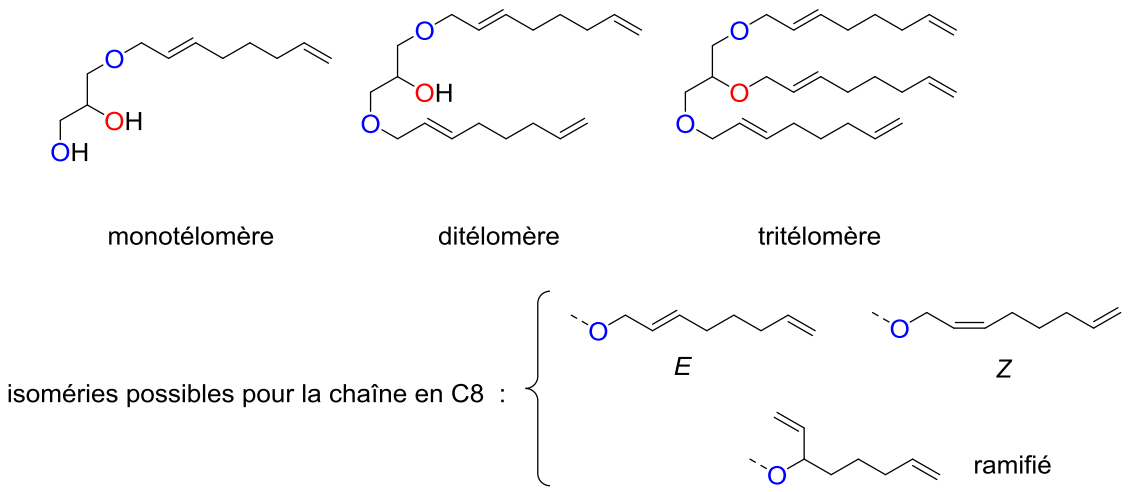


Figure 28 : Télomères de glycérol possible

Par souci de simplicité de présentation des résultats, seules les sélectivités en mono-, di- et trisubstitutions seront indiquées et discutées. Ces produits sont quantifiés à l'aide d'une chromatographie en phase gaz qui permet de doser rapidement les différentes familles de produits synthétisés. Les surfaces des pics des dérivés linéaires (Z/E) et ramifiés sont additionnées afin de donner des quantités globales en mono-, di- ou tri-télomères.

A. Etude de la réaction de télomérisation avec le glycérol

Comme cela a été mis en évidence dans le chapitre bibliographique, de nombreuses études ont été réalisées sur la télomérisation du butadiène en présence du glycérol. Des conditions opératoires ont été sélectionnées sur la base de ces travaux afin de démarrer les premières synthèses dans le cadre du doctorat. Certains paramètres ciblés ont ensuite été variés au cours de l'étude afin d'optimiser le rendement (la sélectivité) en monotélomères de glycérol.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La réaction est typiquement mise en œuvre en présence du système catalytique Pd/TPPTS en partant du précurseur acétylacétonate de palladium(II). Ce système catalytique ionique a l'avantage d'être soluble dans une phase très polaire polyol/eau. Les réactions ont toutes été effectuées à une température de 80°C. Les autres paramètres tels que la nature de la base, la nature du co-solvant organique, sa quantité ainsi que celle de l'eau ont été plus particulièrement étudiées pour améliorer la sélectivité de la réaction en monotélomères. Sachant que ce sont les monotélomères qui sont ciblés pour ce polyol, une quantité minimale de deux équivalents de butadiène est nécessaire à la formation de la chaine insaturée à huit carbones. Les réactions ont donc été effectuées avec un ratio butadiène/glycérol de 2,5 qui prend en compte le fait qu'en cours de réaction, le butadiène peut également être partiellement dimérisé par le catalyseur ou plus simplement via la réaction de Diels-Alder (thermiquement).

B. Effet de la base

L'étude bibliographique fait ressortir le fait que la réaction de télomérisation a très souvent été effectuée en milieu neutre. Il est néanmoins bien connu que l'addition d'une base dans le milieu réactionnel permet d'augmenter sensiblement l'activité catalytique. Des bases organiques et inorganiques ont été utilisées et ces dernières ont souvent montré une efficacité importante, notamment en présence de catalyseurs de palladium hydrosolubles pour la transformation de polyols. Elles présentent par ailleurs l'intérêt d'être facilement séparées des produits hydrophobes formés sans nécessiter de traitement particulier (lavage en milieu acide). Plusieurs études mettent en jeu divers composés basiques tel que l'hydroxyde de sodium utilisé par Pennequin *et al.*[143] sur des polyols complexes comme le sucrose. L'hydroxyde de potassium ou le carbonate de césium sont étudiés en tant que bases minérales sur le glycérol par Bigot *et al.*[192] En ce qui concerne les bases organiques, de nombreuses amines ont été étudiées dans le cadre de la réaction de télomérisation par des pentoses comme le xylose ou l'arabinose.[87,146–148,193]

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le tableau 3 met en évidence l'importance de l'utilisation d'une base inorganique simple sur la télomérisation du butadiène. La quantité ajoutée sous forme de solution aqueuse est de 0,045 équivalent d'ion hydroxyde par glycérol.

Tableau 3 : Effet de la base sur la réaction de télomérisation du glycérol

Essai	Base (1M)	Conversion Glycérol(%)	Rendements GC(%)		
			MonoC8	DiC8	TriC8
1	Ø	13	12	<1	Ø
2	NaOH	81	45	36	<1
3	KOH	80	49	30	<1

Glycérol = 0,04 mol ; butadiène = 0,1 mol ; but/gly = 2,5 ; V (Base) = 1,8 mL ; [Pd] = 0,06 mol% ; L/[M] = 5 ; L = TPPTS ; t = 2h30 ; T = 80°C

D'après ces expériences, la réaction sans base (entrée 1) conduit à une conversion faible en glycérol de 13%. L'ajout d'une solution d'hydroxyde de soude ou de potassium à 1 mol/L influe fortement la conversion (entrées 2 et 3). Les conversions atteintes avec l'hydroxyde de potassium ou de sodium sont de l'ordre de 80%. Les sélectivités sont dans les deux cas très similaires avec un rendement en monotélomères de 45% (ratio mono/di = 1,25) avec la soude et de 49% (ratio mono/di = 1,63) avec la potasse.

Ces expériences concordent avec les différentes études réalisées par Behr[157] ou Bigot.[192] L'utilisation d'une base est clairement essentielle pour accéder à des cinétiques rapides. Malheureusement les réactions sont non contrôlées du point de vue des degrés de substitution et conduisent ainsi à des mélanges de monotélomères et ditélomères qui sont difficilement valorisables dans le cadre de cette étude. L'utilisation de 2,5 équivalents de butadiène par glycérol permet à minima de grandement limiter la formation de tritélomères.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

C. Charge catalytique

Lors des réactions préliminaires une quantité de catalyseur faible a été utilisée (entrée 1). Cette réaction permet d'avoir une très bonne conversion de 97% mais pas de sélectivité totale en monotélomères (0,79). De ce fait, une réaction mettant en jeu 0,03 mol% de catalyseur a été mise en place (entrée 2).

Tableau 4 : Etude de la charge catalytique sur la réaction de télomérisation du glycérol

Essai	[Pd] (mol%)	Conv. Glycérol (%)	Rendements GC (%)		
			MonoC8	DiC8	TriC8
1	0,06	97	76	19	<1
2	0,03	76	69	7	ø

1,3-butadiène = 0,22 mol ; base = KOH (1M) ; L/[M] = 5 ; V (base) = 3,6 mL ; T = 80°C ; t = 2h30 ; co-solvant = 1,2-dichloroéthane ; V (co-solvant)= 3,6 mL

Ces réactions nous permettent d'observer qu'avec une quantité très faible de catalyseur (entrée 2) la conversion n'est pas complète après 2h30 de réaction. Cependant, la conversion décroit légèrement mais mène à une augmentation de la sélectivité en monotélomères (0,91). Dans toutes les publications disponibles, une augmentation de la conversion conduit à une chute de la sélectivité. Ce phénomène est aussi observable d'après les réactions réalisées ci-dessus.

D. Utilisation de nanoparticules de palladium

Des réactions ont été effectuées en changeant le précurseur catalytique. Ce précurseur est introduit sous forme de nanoparticules en suspension. Ces réactions ont lieu afin de vérifier si la télomérisation peut être promue par un catalyseur sous forme de nanoparticules.

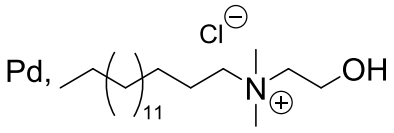


Figure 29 : Représentation des nanoparticules de palladium utilisée Pd[HEA16Cl]

© 2019 Tous droits réservés.

Ces nanoparticules sont préparées et fournies par l'équipe de Denicourt-Nowicki de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. Elles sont composées de palladium métallique stabilisé par un agent protecteur hydroxyéthylammonium ayant une chaine lipophile de seize carbones ainsi qu'un contre ion chlorure.

Deux essais ont été effectués avec des quantités standard de glycérol et de butadiène. Le premier, réalisé en présence de base KOH (1M), ne permet aucune conversion du glycérol. En effet, la basicité du milieu réactionnel dégrade les nanoparticules et forme du Pd(0) sous forme métallique aggloméré inactif. Le second test s'est déroulé sans ajout de base. De nouveau, aucune conversion de glycérol n'a été observée d'après les analyses par GC. D'après ces résultats obtenus, le palladium sous forme de nanoparticules ne permet pas de réaliser la télomérisation du 1,3-butadiène en phase aqueuse.

E. Système biphasique« renforcé »

Dans les essais précédents, le système butadiène/eau n'est pas biphasique tout au long de la réaction. Les produits synthétisés ont à la fois une partie lipophile représentée par la longue chaîne carbonée et une partie hydrophile représentée par les fonctions hydroxyles restées libres. Cette molécule est donc amphiphile, c'est-à-dire qu'elle peut à la fois se trouver dans des solvants polaires, comme la phase eau/polyol présente dans la réaction, mais aussi dans des solvants apolaires incluant le butadiène liquide présent en début de réaction. Le monotélomère de glycérol contribue à générer des systèmes monophasiques lorsqu'il est présent en quantité très importante. Le fait d'effectuer les réactions en milieu homogène justifie l'absence de contrôle de sélectivité. Les produits sont dans ce cas obtenus de manière statistique car il n'existe pas de différence de réactivité particulière entre le glycérol et un monotélomère de glycérol. Dans l'objectif d'augmenter la quantité de monotélomères produite, tout en conservant une bonne conversion du glycérol, des expériences en système biphasique renforcé ont été réalisées (Figure 30).

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

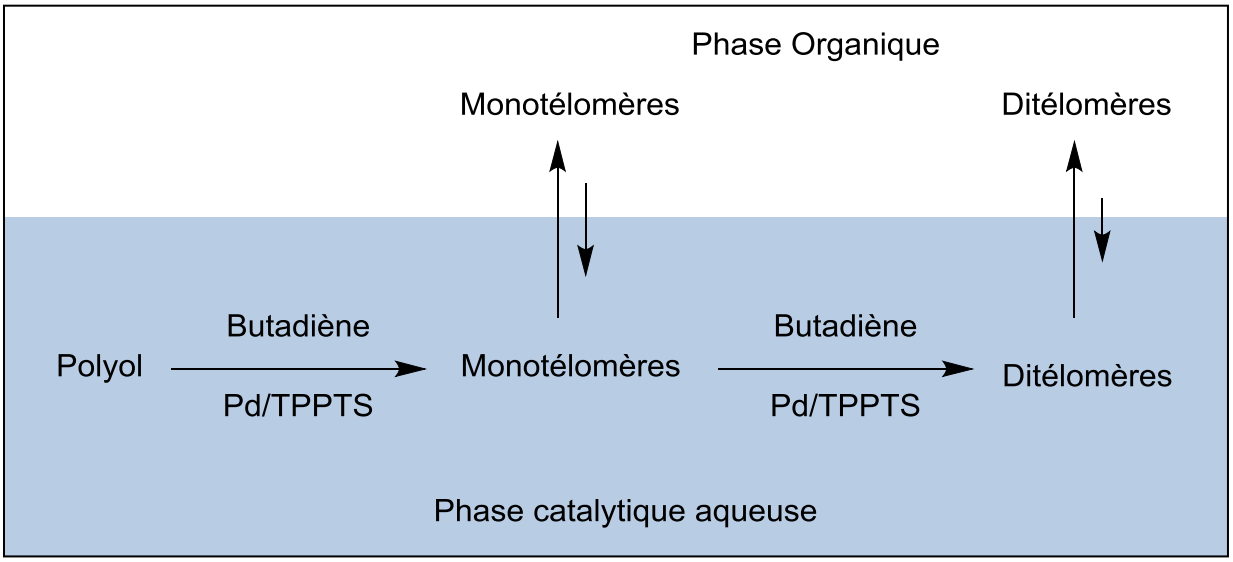


Figure 30 : Schéma du système biphasique visant à améliorer la sélectivité en monoéthers

Ce système se caractérise par la présence d'une phase glycérol/eau dans laquelle est solubilisé le catalyseur grâce au ligand triphénylphosphinetrisulfoné (TPPTS). Cette phosphine possédant des fonctions très polaires est hydrosoluble. Elle permet d'immobiliser le système catalytique dans la phase polaire glycérol/eau. Une phase plus apolaire constitue la seconde partie du système biphasique. Celle-ci correspond à un solvant organique, non miscible avec le glycérol et l'eau, dans lequel le butadiène peut se solubiliser. Cette phase permet d'extraire les produits moins polaires (monotélomères) durant la réaction et ainsi d'éviter une nouvelle télomérisation sur la même molécule de monotélomère (formation de ditélomères). Ce système est connu pour améliorer les sélectivités en produits de réaction faiblement substitués. En effet, certains tests montrant une augmentation de la proportion en produits monotélomèrisés ont déjà été réalisés à l'occasion d'études portant sur la transformation de divers polyols. Un système biphasique est utilisé par Urschey *et al.*[194] pour la télomérisation du butadiène par l'éthylène glycol. L'utilisation de cyclohexane et d'eau conduit à une baisse de l'activité mais permettent une forte augmentation de la sélectivité passant de 60% à 75% de monotélomères et une baisse du rendement en ditélomères de 22 à 2%. Plus tard, ce système a aussi permis à Behr *et al.*[156] de réaliser un procédé d'extraction en continu avec comme réactif le glycérol. Celui-ci conduit à une augmentation du rendement en monotélomères (80%) et une sélectivité accrue étant donné que la synthèse des télomères de degrés supérieurs ne représente que 3%. Ce montage

© 2019 Tous droits réservés.

leur a aussi permis de réaliser des recyclages de phases aqueuses avec une faible perte de catalyseurs (20 ppm en 250 h). Cependant contrairement à nos réactions, la phase organique n'est pas constituée d'un co-solvant mais de butadiène liquide. D'autres systèmes comprennent l'utilisation d'un co-solvant comme celui mis en place avec l'isosorbide par Lai *et al.*[132] Les réactions ont dans ce cas été effectuées en milieu acétate d'éthyle/eau. Une fois de plus, une diminution de l'activité est observée puisque la durée de réaction nécessaire pour obtenir une conversion de 99% passe de 3 h à 90 h. Cependant, le ratio monoéthers/diéthers augmente de 14 à 30 ce qui met en évidence une extraction efficace des télomères.

Il est possible d'anticiper le fait que la sélectivité de la réaction en monotélomères soit influencée par des différences de solubilités du produit entre la phase catalytique aqueuse et la phase organique. La nature et les volumes de co-solvant organique (modification de la phase apolaire) et d'eau utilisés (modification de la phase apolaire) sont autant de paramètres qui nous ont semblé essentiels pour améliorer la sélectivité de la réaction en monotélomères.

F. Variation des phases organique et aqueuse

Le premier co-solvant organique utilisé a été le 1,2-dichloroéthane. Le volume de co-solvant a fait l'objet d'une attention particulière. Des volumes de 3,6 mL à 10,8 mL de dichloroéthane ont ainsi été utilisés dans le but de mettre en évidence l'importance de ce paramètre sur l'efficacité d'extraction des monotélomères.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 5 : Influence du volume de co-solvant sur la réaction de télomérisation.

Essai	Base 1M (mL)	Co-solvant (mL)	Conversion. Glycérol (%)	Rendements GC (%)		
				MonoC8	DiC8	TriC8
1	3,6	0	84	35	48	1
2	3,6	3,6	70	54	15	<1
3	3,6	7,2	70	55	12	<1
4	3,6	10,8	72	60	12	<1

Glycérol = 0,09 mol ; butadiène = 0,22 mol ; But/Glycérol= 2,5 ; [Pd] = 0,06 mol% ; TPPTS/Pd = 5 ; T = 80°C ; t = 2h30

Les résultats rassemblés dans le tableau 5 montrent que l'ajout de 3,6 mL de dichloroéthane (essais 1 et 2) permet d'améliorer la sélectivité en monoéthers. Le rendement en monotélomères augmente de 35% à 54%, ce qui correspond à une augmentation du rapport mono/di de 0,72 à 3,6. Cette amélioration de la sélectivité se fait au détriment de la conversion du glycérol qui passe de 84% à 70%.Les essais 2 à 4 démontrent l'effet positif de l'augmentation du volume de co-solvant sur la sélectivité en monotélomères. En augmentant la quantité de co-solvant de 3,6 mL à 10,8 mL, le rendement en produits souhaités passe de 54% à 60% pour une conversion de glycérol stable proche de 70%.

Après avoir étudié l'impact de la variation du volume de la phase organique du système biphasique sur la sélectivité en monoéthers, une étude similaire a été réalisée en travaillant sur le volume de la phase aqueuse. Pour rappel, cette phase est dans les premiers tests constituée en grande partie par le polyol. Elle contient également la base minérale (1M) ainsi que le catalyseur qui est solubilisé grâce au ligand TPPTS. La variation du volume de cette phase a été effectuée par ajout d'eau distillée dégazée. Les tests ont été faits pour un volume de 1,2-dichloroéthane de 3,6 mL qui permet d'obtenir une sélectivité de 54 % en monotélomères (tableau 6, entrée 1). Deux expériences ont été réalisées en ajoutant des volumes précis d'eau de 3,6 mL et 7,2 mL. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

© 2019 Tous droits réservés.

Tableau 6 : Etude de la variation de la phase aqueuse sur la réaction de télomérisation.

Essai	Base 1M (mL)	H_2O (mL)	Conv. Glycérol(%)	Rendements GC(%)		
				MonoC8	DiC8	TriC8
1	3,6	0	70	54	15	<1
2	3,6	3,6	73	60	13	0
3	3,6	7,2	92	81	11	0

Glycérol = 0,09 mol ; butadiène = 0,22 mol ; But/Glycérol = 2,5 ; base = KOH ; Co-solvant = 1,2-dichloroéthane ; V(Co-solvant) = 3,6mL ; [Pd] = 0,06 mol% ; TPPTS/Pd = 5 ; T = 80°C ; t = 2h30

D'après ce tableau, la dilution de la phase polaire avec 3,6 mL d'eau permet d'améliorer la sélectivité de la réaction en monotélomères (64%) pour une conversion en glycérol tout à fait comparable. Avec un volume d'eau plus important (entrée 3), le rendement en monotélomères ainsi que la conversion en glycérol sont encore améliorés et atteignent respectivement 81% et 92% (entrée 3).

Les résultats obtenus après variation du volume de co-solvant organique et d'eau montrent clairement l'importance du système biphasique sur la sélectivité de la réaction. En réalisant la télomérisation avec une phase polyol diluée et un co-solvant organique non miscible, la conversion, ainsi que le rendement en monoéthers, sont fortement augmentés par rapport aux réactions sans co-solvant (tableau 1).

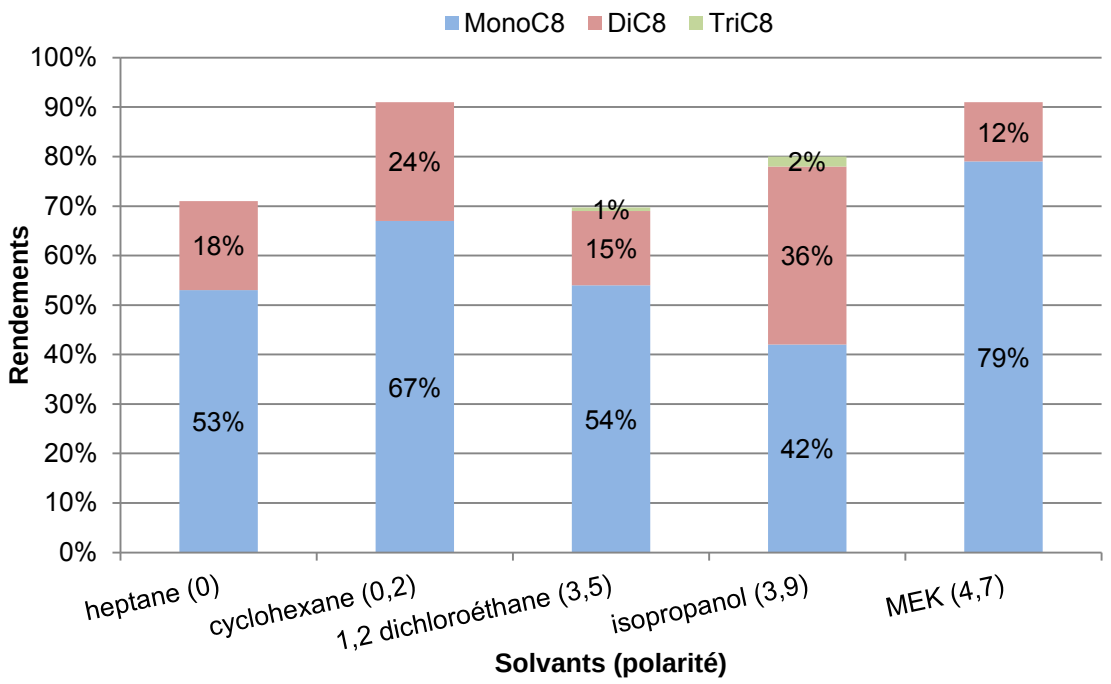
Suite à ces résultats et compte tenu du fait que le co-solvant choisi (1,2-dichloroéthane) n'est pas considéré comme un solvant vert car très toxique, une étude a été réalisée en changeant la nature du solvant d'extraction.

G. Variation de la nature du co-solvant

Le pouvoir de solubilisation d'un co-solvant, et donc sa capacité à extraire les produits de réaction de la phase catalytique, dépend grandement de la nature et notamment de la polarité de ce dernier. Afin de sélectionner un meilleur solvant, l'utilisation d'un comparatif est nécessaire. Prat *et al.*[195] répertorient et classent de nombreux solvants d'après trois critères. Ceux-ci permettent de vérifier si un

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

composé est plus ou moins dangereux pour l'environnement et la population. Plusieurs solvants possédant des polarités plus ou moins marquées ont été testés afin de favoriser l'extraction des monoéthers de la phase catalytique et d'améliorer la sélectivité de la réaction. Ces différents solvants testés sont répertoriés sur le graphique suivant :



Glycérol = 0,09 mol ; butadiène = 0,22 mol ; But/Glycérol = 2,5 ; base = KOH ; V (Co-solvant) = 3,6mL ; [Pd] = 0,06 mol% ; TPPTS/Pd = 5 ; T = 80°C ; t = 2h30

Figure 31 : Variation du co-solvant lors de la réaction de télomérisation

Sur le graphique ci-dessus les solvants sont rangés par ordre croissant de polarité relative de 0 pour l'heptane à 4,7 pour la méthyléthylcétone (MEK).[196] Les réactions sont menées avec un volume de phase organique de 3,6 mL.

L'heptane et le cyclohexane sont des co-solvants à faible polarité relative et conduisent respectivement à des rendements en monotélomères de 53% et 67% pour 18% et 24% en ditélomères. Ces résultats sont proches de ceux obtenus avec le 1,2-dichloroéthane (plus polaire). L'utilisation de la butanone (MEK), plus polaire que le 1,2-dichloroéthane, permet d'améliorer de manière significative la sélectivité de la réaction en télomères (79 % de monotélomères pour 12 % de ditélomères). La butanone permet d'accéder à la fois à une conversion élevée du glycérol et à une bonne sélectivité en monotélomères. L'isopropanol a un comportement particulier qui provient de la présence de la fonction alcool. Ce co-solvant est miscible avec l'eau et

© 2019 Tous droits réservés.

le glycérol ce qui fait que la réaction n'est pas biphasique. En outre, l'isopropanol est un réactif possible en télomérisation, bien que moins réactif que le glycérol (alcool primaire).

Il ressort de ces résultats qu'un solvant polaire favorise l'extraction des monotélomères de la phase organique ce qui permet de limiter leur transformation en ditélomères. La nécessité d'utiliser un solvant plutôt polaire s'explique probablement par le fait que le monotélomère de glycérol, bien que non soluble dans l'eau, est un diol qui présente une polarité importante. Les solvants peu polaires sont de ce fait moins à même d'extraire le monotélomère de la phase catalytique. La butanone (MEK) ressort comme étant un très bon solvant d'extraction des monotélomères. De plus, il a l'avantage d'être très peu toxique ce qui contribue un peu plus à en faire un solvant de choix pour la suite de l'étude.

H. Conclusion

Dans le cas du glycérol, l'objectif était de synthétiser sélectivement les monoéthers. Après de nombreuses optimisations que ce soit sur les réactifs, ou la mise en place du système biphasique renforcé, une conversion presque totale (92%) ainsi qu'une sélectivité fortement augmentée en monotélomères (88%) ont pu être atteints. Cependant, même avec les modifications apportées, aucune réaction n'a permis d'obtenir un brut réactionnel ne contenant que du monoéther. Pour remédier à ce problème, l'utilisation d'un polyol protégé, le solkétal, s'est avéré être nécessaire afin de synthétiser de grandes quantités de monotélomères.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II. Le solkétal, un substitut de glycérol

Ce réactif comporte un intérêt majeur pour la réaction de télomérisation. En effet, le solkétal est une molécule de glycérol protégée sur deux fonctions alcools grâce à une fonction acétal comme représenté sur la figure 32. Le fait de réaliser cette protection implique qu'une seule fonction hydroxyle réactive est disponible pour la réaction de télomérisation. Seulement deux produits différents sont possibles, le monotélomère linéaire et le ramifié.

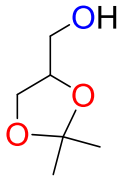


Figure 32 : Molécule de solkétal

Au fil des années la synthèse du solkétal a été étudiée de nombreuses fois et plusieurs méthodes de production ont vu le jour. En 2001, Clarkson *et al.*[197] publient un procédé de synthèse du solkétal en continu. Celui-ci consiste à faire réagir le glycérol en présence d'une grande quantité d'acétone et d'un catalyseur hétérogène sous la forme d'une résine acide. Dans ce système l'acétone a trois rôles importants, le premier est en tant que réactif afin de former la protection acétal d'un diol ; le second est de permettre un meilleur transfert de matière et le dernier est d'éliminer l'eau qui se forme lors de la réaction afin d'avoir un produit pur et d'éviter la réaction de déprotection par hydrolyse. Ce procédé permet d'avoir une conversion quantitative du glycérol au bout de 4 h à 70°C.Dans une étude en 2008, Da Silva *et al.* ont réalisé l'acétalisation du glycérol par l'acétone et le formaldéhyde.[198] Cette réaction est promue par un catalyseur béta-zéolite acide supporté sur Si/Al qui permet de convertir 95% du glycérol mis en jeu en 60 minutes à 70°C. Suriyaprapadilok *et al.*[199] réalisent l'éthérification du solkétal avec l'alcool benzylique en 2011. Ceux-ci produisent le solkétal par protection du glycérol avec l'acétone en présence d'acide *p*-toluènesulfonique comme catalyseur. La réaction est d'abord effectuée avec un ratio 1:2 en faveur de l'acétone et celle-ci mène à une conversion plutôt faible de 55% après 12 h. La conversion totale n'est jamais atteinte à cause de l'eau formée lors de la protection qui doit être éliminée afin d'empêcher la déprotection par hydrolyse. La même année, Agirre *et al.*[200] étudient la cinétique de

© 2019 Tous droits réservés.

la réaction de protection du glycérol par l'acétaldéhyde. Cette réaction est similaire à celle de la synthèse du solkétal et permet de mieux comprendre les diverses étapes mécanistiques. En 2013 Menezes *et al*.[201] réalisent la synthèse de solkétal à température ambiante avec l'aide du catalyseur chlorure d'étain(II) ($SnCl_2$) solubilisé dans l'acétonitrile. Cette réaction mène à de bonnes conversions (77 et 81%) et une sélectivité de 98% en 1,2-isopropylidèneglycérol.

En 2014, Manjunathan *et al*.[202] ont étudié la réaction d'acétalisation du glycérol avec l'acétone à température ambiante. Pour cela ils ont utilisé des catalyseurs hétérogènes et ont observé l'effet de la taille des cristaux de catalyseurs ainsi que leur acidité. D'après leur criblage, l'utilisation de H-béta zéolite mène à la plus forte conversion de glycérol (86%) pour une sélectivité en solkétal de 98,5%. Leurs analyses permettent de déterminer que plus les cristaux sont petits, meilleure est la conversion du glycérol. A l'instar de ces derniers, une acidité forte impacte directement la réaction et en améliore son rendement.

De nos jours, le solkétal est très utilisé en tant qu'additif lors de formulation de biodiesel.[189,203–205]

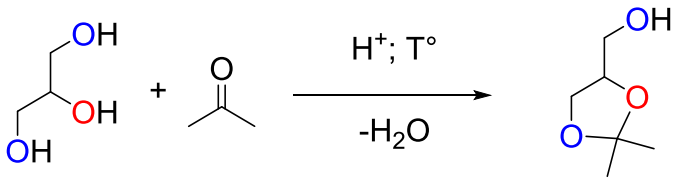


Schéma 31 : Réaction de protection du glycérol par l'acétone afin d'obtenir le solkétal

Du fait de la protection de deux fonctions hydroxyles du glycérol, le solkétal est très peu polaire et il est d'ailleurs soluble dans la plupart des solvants organiques. Les conditions de catalyse se rapprochent de celles d'un alcool classique qui implique des systèmes catalytiques solubles dans des phases non aqueuses. D'après une étude réalisée par S.Bigot,[137] le ligand TPPMS qui possède une structure intermédiaire entre la TPP et TPPTS permet d'obtenir une conversion du solkétal quasiment quantitative. Le ligand TPPMS qui ne possède qu'une seule fonction sulfonate a toutefois l'inconvénient d'être bien plus difficile d'accès que la triphénylphosphine et n'est pas commercialisé. C'est pour cette raison que la triphénylphosphine (TPP) a été choisie dans le cadre de cette étude afin de

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

poursuivre l'optimisation de la réaction de télomérisation du butadiène avec le solkétal.

A. Effet du ligand

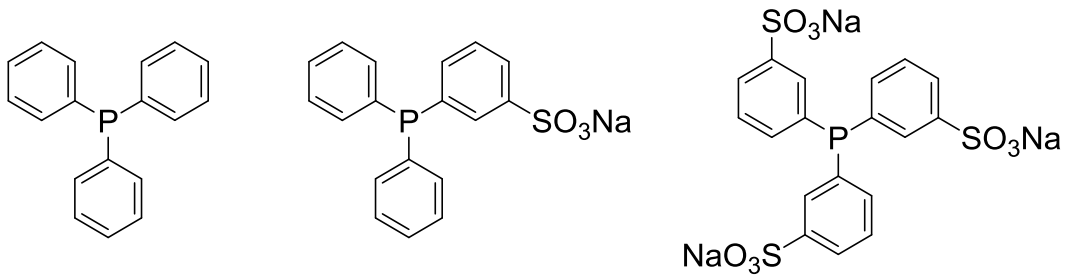
Le tableau 7 met en évidence l'importance d'utiliser un ligand hydrophobe tel que la triphénylphosphine plutôt que la TPPTS (figure 33).

Tableau 7 : Variations des ligands et rapports ligand sur métal

Essai	Ligand	L/[M]	Temps (h)	Rendements Mono C8 (%)
1	TPPTS	5	2h30	0
2	PPh_3	5	2h30	50
3	PPh_3	5	24h	67
4	PPh_3	3	24h	66

Solkétal = 0,03 mol ; but = 0,11 mol ; [$Pd(acac)_2$] = 0,06 mol% ; T = 80°C ; base = KOH (1M) ; V(base) = 0,6 mL ; But/Solk= 4.

Le ligand TPPTS associé au précurseur de palladium $Pd(acac)_2$ est inefficace dans le cas du solkétal tandis que la TPP permet d'atteindre une conversion en réactif de 50%. Ce résultat est cohérent avec le fait que le système catalytique en solution aqueuse n'est pas en contact avec le solkétal qui est un composé non hydrosoluble.



Triphénylphosphine | Triphénylphosphine monosulfoné | Triphénylphosphine trisulfoné

Figure 33 : Ligands utilisés lors des études sur le solkétal

© 2019 Tous droits réservés.

Le fait d'augmenter le temps de réaction de 2h30 à 24 h permet d'accéder à une conversion plus importante de 67%. La présence de palladium métallique en fin de réaction avec la triphénylphosphine laissait supposer une stabilité insuffisante du catalyseur en solution. La quantité initiale de ligand mise en solution n'influe pas sur la conversion du solkétal. En effet, sur vingt-quatre heures de réaction la conversion atteint 66%, que ce soit en introduisant cinq ou trois équivalents de triphénylphosphine (essais 3 et 4).

B. Effet de la base

Comme le catalyseur n'est plus en phase aqueuse tel que dans le cas du glycérol, des tests ont été mis en place afin de faire varier la base introduite dans l'autoclave. L'utilisation d'une base organique soluble dans le solkétal a notamment été envisagée.

Tableau 8 : Etude de la base sur la réaction de télomérisation du solkétal.

Essai	Bases	V bases (mL)	Rendements MonoC8 (%)
1	Ø	Ø	62
2	KOH (1M)	0,6	67
3	Triéthylamine	1,3	47

Solkétal = 0,03 mol ; but = 0,11 mol ; But/Solk = 4 ; [Pd] = 0,06 mol% ; L/[M] = 3 ; ligand = PPh_3 ; T = 80°C ; t = 24h.

Dans le tableau 8 sont répertoriées les réactions impliquant l'utilisation de ces différentes bases. Ces réactions ont permis d'observer que l'utilisation de la base organique, la triéthylamine (essai 3) conduit à une perte de rendement en monotélomères par rapport au test sans base (essai 1). La potasse à 1M (essai 2) permet quant à elle d'augmenter légèrement la formation du produit jusqu'à 67% de rendement.

Suite à ces observations, la potasse en solution à 1 mol/L a été conservée pour l'étape de montée en échelle.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

C. Scale-up de la réaction

Afin de synthétiser des quantités plus importantes de produit, des réactions sont réalisées non plus dans un autoclave de 100 mL mais dans un réacteur de 300 mL présenté sur la figure 34.

Lors de ces réactions, la quantité de réactif est augmentée de 4 g à 50 g de solkétal. Pour cela une quantité importante de butadiène est nécessaire, environ 85 mL, ainsi que 18 mL de potasse à 1M. De même les quantités de catalyseurs et de ligand sont revues à la hausse. Dans ce réacteur 69 mg de $Pd(acac)_2$ et 179 mg de TPP sont mis en jeu.

Figure 34 : Réacteur de 300mL Parr®

Toutes ces quantités sont en accord avec les optimisations réalisées plus tôt sur le solkétal. Seul le temps de la réaction est augmenté de 2h30 à 1 nuit afin de maximiser la conversion du produit de départ.

Dans ce réacteur de plus forte capacité, un rendement mesuré par chromatographie en phase gaz, reproductible de 80 % à 85% en monotélomères de solkétal a été obtenu. L'amélioration du rendement s'explique en grande partie par une agitation beaucoup plus vigoureuse et efficace dans ce type de réacteur possédant une pale mécanique tournant à haute vitesse. Par la suite, les monotélomères de solkétal nécessitent d'être purifiés par distillation sous vide étant donné que le réactif et les produits sont miscibles. La séparation des produits télomérisés du réactif s'effectue aux alentours des 120°C sous un vide poussé.

D. Déprotection de l'octadiényléther de solkétal

La dernière étape permettant d'accéder au monotélomère de glycérol est la déprotection par hydrolyse de l'acétal. Cette étape se déroule en milieu acide via l'utilisation d'une solution acide aqueuse ou d'une résine acide solide (schéma 32).

© 2019 Tous droits réservés.

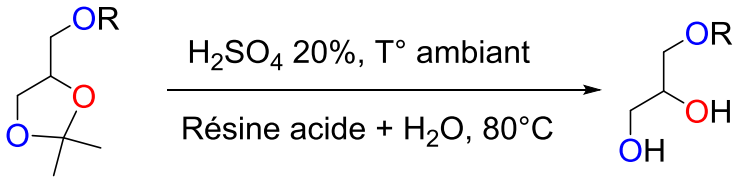


Schéma 32 : Méthodes de déprotection du solkétal

Dans la littérature S. Bigot[137] réalise la déprotection par l'ajout d'une quantité importante de solution d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique à forte concentration. Le milieu de réaction est agité à température ambiante pendant plusieurs heures. Avec cette méthode, il est nécessaire de mettre un volume de solution d'acide concentré équivalent au volume de solution à déprotéger. La solution est ensuite ramenée à un pH neutre à l'aide d'une solution aqueuse de soude. Afin d'avoir les monotélomères de glycérol purs (élimination des sels), des extractions liquide/liquide sont nécessaires. Un rendement de 65% de déprotection est obtenu après 20 h de réaction. Ce protocole est très consommateur en acide et en base. Il nécessite de plus des étapes de décantation qui sont particulièrement compliquées à mettre en œuvre. Les mélanges éther de glycérol/eau présentent en effet une co-miscibilité importante très dépendante de la température.[206] A froid, une grande quantité d'eau est solubilisée dans la phase organique contenant le monotélomère de glycérol. En fonction des volumes impliqués, les deux solvants peuvent être entièrement miscibles. Le fait de chauffer le contenu d'une ampoule à décanter permet de favoriser les séparations de phases. Ce comportement est en fait très proche de ce qui est observé avec les éthers d'éthylène glycol ou de glycérol[207] qui sont utilisés comme surfactants. Une seconde option est de saturer en sel (NaCl) la phase aqueuse afin d'améliorer la séparation de l'émulsion.

Ces observations expérimentales nous ont conduits à envisager l'utilisation d'acides solides tels que les résines sulfoniques en présence de quantités sub-stœchiométriques d'eau. Ce procédé permet d'éviter l'étape de neutralisation ainsi qu'une séparation plus rapide du catalyseur acide grâce à une simple filtration. Au cours du temps, de nombreuses études de déprotection ont impliqué des catalyseurs hétérogènes comme le chlorure de fer(III)[208] qui permet ce type de réaction à température ambiante avec un quantité de 3,5 équivalents ou l'utilisation de zéolite acide.[209] En 2001, Masaki *et al.*[210] utilisent la dicyanocétène acétal (DCKA)

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

supporté sur polymère à hauteur de 0,2% molaire afin de déprotéger les fonctions acétals en seulement 2 h à température ambiante.

L'excès d'eau utilisée peut être simplement enlevé sous vide. De plus, après séparation, la résine est réutilisable pour d'autres déprotections. De ce fait plusieurs résines ont été testées et les résultats sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Etude sur la déprotection du solkétal grâce aux résines acides.

Temps (h)	Rendements de déprotection (%)		
	Amberlyst 70	Dowex50 WX8	Marathon C-10
20	93	94	40
72	95	95	95

Conditions : monotélomères de solkétal= 2 g ; résine acide = 55 mg ; eau = 1 mL.

Lorsque ce procédé est utilisé avec un long temps de réaction (72 h), aucune différence n'est visible entre les trois résines (95 % de déprotection de la fonction acétal). Cependant, l'utilisation d'un temps de réaction plus court permet de mettre en évidence une plus grande efficacité des résines Amberlyst 70 et Dowex50 WX8. Le rendement est dans les deux cas supérieur à 90% alors qu'il n'est que de 40 % avec la résine Marathon C-10. Ces trois résines permettent de fournir des protons H^+ grâce à leur groupe fonctionnel d'acide sulfonique. Cependant des différences peuvent être soulignées. Tout d'abord, la résine Marathon a une taille de particule plus grosse que 750 µm alors que les résines Amberlyst 70 et Dowex50 WX80 sont de l'ordre de 70 à 149 µm. D'autre part, la capacité totale d'échange d'ions est nettement plus forte du côté de la résine Marathon que les autres. Celle-ci atteint 1,9 éq/L tandis que les résines Dowex50 WX8 et Amberlyst 70 sont respectivement à 1,7 éq/L et 0,95 éq/L.[211–213]

En définitif, la seconde méthode est bien plus performante que l'utilisation de solutions acides. Les résines sont réutilisables et mènent à de bonnes quantités de produits déprotégés avec des temps de réaction raisonnables.

© 2019 Tous droits réservés.

E. Conclusions

La réaction de télomérisation du solkétal est très intéressante car elle permet d'obtenir une sélectivité totale en monoéthers tout en utilisant un complexe catalytique Pd/TPP moins onéreux et moins sensible que pour le glycérol. L'utilisation du polyol protégé mène à de bonnes conversions du réactif et peut être réalisé sur de grandes quantités avec un flux constant de butadiène. Cependant les réactions mises en œuvre dans un réacteur en verre nécessitent un temps de réaction bien plus long que lorsque la pression de butadiène est importante (8 à 10 bar).

Grâce au scale-up effectué avec ce produit, de grandes quantités de télomères de solkétal ont pu faire l'objet de différentes méthodes de déprotection. Il en ressort que l'utilisation d'une résine d'acide fort tel que l'Amberlyst 70 ou la Dowex 8 permettent d'obtenir de meilleurs rendements qu'avec une solution d'acide chlorhydrique concentré. De plus, la résine étant sous forme solide, celle-ci est facilement séparée du produit formé qu'est le monotélomère de glycérol.

Ces quantités importantes de monotélomères de glycérol serviront ultérieurement dans une partie du projet ANR concernant des réactions de polymérisation afin d'observer si ces composés monoéthers sont susceptibles de convenir pour différentes formulations.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre III : Télomérisation du butadiène en présence de polyols

© 2019 Tous droits réservés.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

A la suite des réactions de télomérisation sur le glycérol et le solkétal, l'étude s'est portée sur des composés plus complexes comme les tétraols que sont l'érythritol, le pentaérythritol ainsi que le méthylglucose mais aussi un hexol, le sorbitol. L'objectif du projet portant sur la synthèse de molécules utilisables lors de réactions de polymérisation reste inchangé. Toutefois, ceci implique que les polyols complexes devront subir plusieurs réactions de télomérisation successives afin de conduire à des produits ne comportant que deux fonctions hydroxyles libres.

Etant donné que les molécules ont des nombres de fonctions hydroxyles différents, les degrés de substitution ciblés ne sont pas les mêmes en fonction de la nature du polyol. Pour les tétraols, l'objectif est de synthétiser sélectivement des ditélomères alors que dans le cas du sorbitol, les dérivés tétrasubstitués seront plus particulièrement ciblés.

Pour continuer l'étude des réactions de télomérisation, le choix du réactif s'est tout d'abord porté sur le polyol ayant un carbone et une fonction alcool supplémentaire par rapport au glycérol : l'érythritol.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I. L'érythritol

L'érythritol est une molécule chimique découverte en 1874. C'est un édulcorant naturel que l'on peut trouver dans les fruits (melons, poires, raisins..) ou les aliments fermentés (vin, miso…). Il possède un pouvoir sucrant légèrement inférieur à celui du saccharose et il est moins calorique ce qui explique sa principale utilisation en tant qu'édulcorant. Quand il est pur, l'érythritol se présente sous forme de cristaux blancs. Du point de vue de la stéréochimie, l'érythritol est un composé méso (R,S) comportant quatre fonctions hydroxyles, deux secondaires et deux primaires (figure 35).

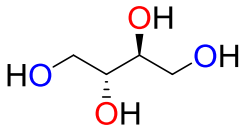


Figure 35 : Molécule de méso-érythritol

Cette molécule peut être synthétisée chimiquement selon diverses méthodes. Le premier brevet, déposé en 1943 par Reppe et Schnabel,[214] part du but-2-èn-1,4-diol en tant que réactif de départ et permet la synthèse d'érythritol grâce à une étape d'halogénation suivi d'une substitution nucléophile.[215] Depuis, d'autres voies de synthèses impliquant l'oxydation d'amidon[216–218] ont été découvertes. Cependant, les meilleurs rendements sont obtenus grâce à des procédés de biotechnologie utilisant des levures pour permettre la fermentation du glucose.[219–221]

Contrairement au glycérol, ce composé est un solide et l'utilisation d'eau est nécessaire pour le mettre en solution. L'érythritol étant utilisé en phase aqueuse, le système catalytique associant le ligand TPPTS hydrosoluble a été utilisé pour l'ensemble de l'étude. Le pré-catalyseur reste le palladium bis(acétylacétonate) et la base sélectionnée est la potasse à 1 M (schéma 33).

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

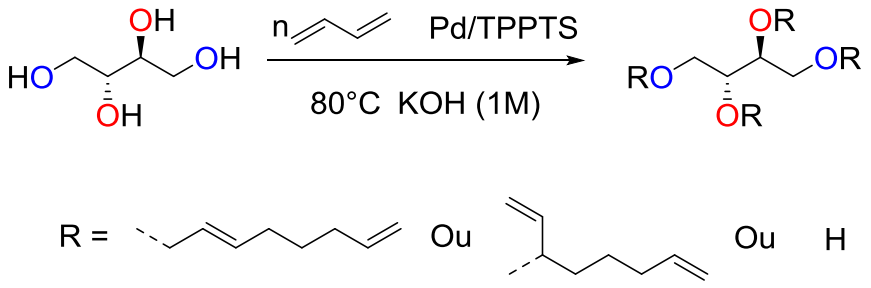


Schéma 33 : Télomérisation de l'éryhtritol par le butadiène

Par télomérisation avec le butadiène, ce produit peut subir jusqu'à quatre éthérifications (figure 36) successives pour former des tétratélomères. Ces produits ainsi que les tritélomères ne sont pas recherchés pour des applications en synthèse de polymères. L'objectif est de synthétiser avec la meilleure sélectivité possible les ditélomères. Cependant, les monotélomères peuvent eux aussi avoir des propriétés tensioactives intéressantes dans d'autres contextes applicatifs. Par rapport au monotélomère de glycérol, le monotélomère d'érythritol possède une tête polaire plus importante qui peut potentiellement le rendre plus soluble dans l'eau.

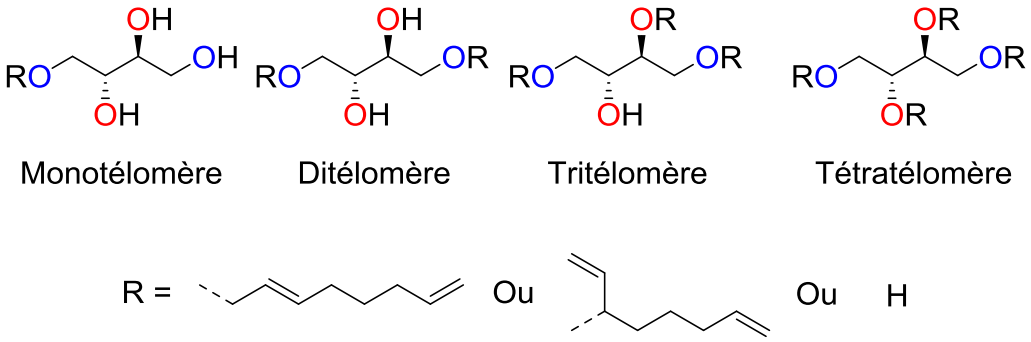


Figure 36 : Produits de télomérisation possibles obtenus lors de la réaction avec l'érythritol

A. Variation de la quantité de butadiène

A la différence des réactions avec le glycérol, une variation de la quantité de butadiène a été effectuée pour démontrer l'influence de ce paramètre lors de cette réaction.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 10 : Variation du nombre d'équivalent de butadiène par rapport à l'érythritol

Essai	But/Ery	Conversion (%)	Rendements GC (%)		
			MonoC8	DiC8	TriC8
1	5	40	31	8	0
2	7,5	73	56	17	0

Erythritol = 0,03 mol ; [Pd] = 0,06 mol% ; TPPTS/Pd = 5 ; T = 80°C ; Base = KOH (1M) ; V (base) = 0,8 mL ; temps = 2,5h.

Dans le tableau 10 sont présentés les résultats de réactions mettant en jeu des ratios de butadiène par rapport au polyol de 5 et 7,5 équivalents. L'essai 1 permet d'obtenir une conversion du réactif nucléophile de 40% avec une bonne sélectivité en monotélomères. En augmentant la quantité de butadiène, la conversion s'améliore et atteint 73% tout en gardant une sélectivité similaire. Ce paramètre influe donc sur la conversion du réactif érythritol. Cependant, les espèces monoéthers sont les produits prépondérants dans le brut réactionnel mais ne sont pas les produits initialement recherchés. L'augmentation de la quantité de butadiène permet bien d'avoir un rendement accru en ditélomères mais pas avec une sélectivité particulièrement importante. D'autres paramètres doivent être étudiés afin de parvenir à un rendement privilégiant les diéthers d'érythritol.

B. Système biphasique

Dans le but d'augmenter la conversion de l'érythritol, des réactions en système biphasique renforcé ont été réalisées.

Ce système est basé sur l'étude effectuée avec le glycérol. Il reprend donc comme co-solvant la méthyléthylcétone (MEK) qui a permis une bonne extraction des télomères de glycérol. De plus, un volume d'eau est ajouté pour permettre de solubiliser la totalité du polyol. Ce volume pourra aussi contribuer à renforcer la nature biphasique du milieu réactionnel.

© 2019 Tous droits réservés.

Tableau 11 : Variation du système biphasique pour l'érythritol

Essai	Eau (mL)	MEK (mL)	Temps (h)	Conversion (%)	Rendements GC (%)		
					MonoC8	DiC8	TriC8
1	1	11	2,5	100	72	28	0
2	10	11	2,5	63	60	3	0
3	10	1	2,5	100	85	15	0
4	1	11	20	100	27	59	14

Erythritol = 0,03 mol ; but = 0,15 mol ; [Pd] = 0,06 mol% ; TPPTS/Pd = 5 ; T = 80°C ; Base = KOH (1M) ; V (base) = 0,8 mL.

La mise en place de ce système biphasique a pour effet d'augmenter la disponibilité de l'érythritol. En effet, le fait d'extraire les télomères déjà formés permet d'augmenter la probabilité de faire réagir l'érythritol et non les éthers. Ce système a aussi pour but d'améliorer les conversions par rapport aux réactions précédentes. (Tableau 11 essai 1).

Différents volumes d'eau et de co-solvant ont été introduits initialement dans l'autoclave. Avec un grand volume de MEK et lorsque la quantité d'eau est augmentée de 1 à 10 mL (essais 1 et 2) la conversion du polyol décroit de 100% à 63%. Ces résultats indiquent qu'une quantité d'eau trop importante réduit la vitesse de réaction par l'effet de dilution des réactifs et du catalyseur. Toutefois, cette augmentation de volume de la phase aqueuse permet d'avoir une sélectivité presque totale en monotélomères qui sont bien extraits dans la phase organique. Lorsque la phase aqueuse est moins importante, la sélectivité en monotélomères est moindre (essai 1).

Quant à la phase organique, celle-ci est réduite à 1 mL lors de l'essai 3. Cette réaction permet une conversion totale malgré les 10 mL d'eau ajoutés. Elle conduit à nouveau à une majorité de monotélomères et seulement 15% de produits cibles.

Les trois essais précédents conduisant majoritairement à la formation de monotélomères après 2h30 de réaction, ce temps de réaction a été augmenté afin de

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

vérifier si des produits de télomérisation correspondants à des degrés de substitution plus importants pouvaient être obtenus pour des temps de réactions plus longs. Avec une phase aqueuse de 1 mL et un volume de 10 mL de MEK, la réaction conduit à la formation de ditélomères avec un rendement de 59 % après 20 heures de chauffe. Ces composés sont devenus les produits majoritaires du brut réactionnel mais la sélectivité reste insuffisante. Ce système permet par la même occasion de synthétiser des tritélomères à hauteur de 14 % alors que la conversion du réactif est totale. Ce résultat indique que la sélectivité de la réaction est également régie par des aspects cinétiques. La transformation des monotélomères en ditélomères est en effet une étape lente en raison de la faible solubilité du monotélomère d'érythritol dans la phase aqueuse contenant le catalyseur.

C. Conclusion

Comme pour le glycérol, le fait de réaliser les réactions en système biphasique a un effet important sur la sélectivité des produits de réaction. En effet, ce procédé permet la synthèse de monotélomères d'érythritol avec une sélectivité importante qui est comparable à celle obtenue dans le cas du glycérol. La synthèse de ditélomères nécessite par contre un temps de réaction plus long et correspond à une transformation très peu sélective.

© 2019 Tous droits réservés.

II. Le pentaérythritol

Le pentaérythritol est un composé organique qui est un solide blanc lorsqu'il est pur (figure 37). Sa synthèse[222] est décrite par Tollens et Wigand en 1891[223] puis étudiée par M.S. Peter[224] dans les années 50 afin d'améliorer le rendement.

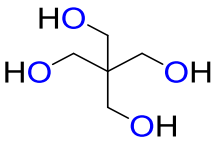


Figure 37 : Molécule de pentaérythritol

Cette molécule est préparée en milieu basique par condensation d'acétaldéhyde et de formaldéhyde suivi d'une étape d'aldolisation et d'une réaction de Cannizzaro suivant la réaction décrite sur le schéma 34. En changeant la base ainsi que les temps et températures de réaction ils obtiennent des rendements en pentaérythritol de l'ordre de 80%.

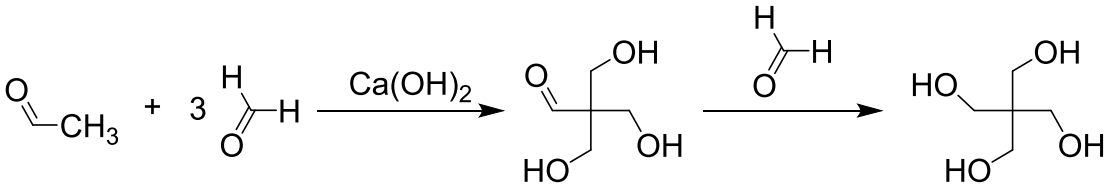


Schéma 34 : Synthèse du pentaérythritol

A l'instar d'autres, ce composé peut être désormais synthétisé de façon verte grâce au procédé « biomass to liquid » permettant de transformer de la biomasse en gaz (méthane, dioxyde de carbone, acétaldéhyde, formaldéhyde) puis en liquide (méthanol, éthanol).[225] Le formaldéhyde permet de former par condensation des composés ayant un ou plusieurs alcools primaires.[226] Ces aldéhydes, permettant la synthèse du pentaérythritol, peuvent aussi être obtenus de diverses façons lors du traitement de la biomasse.[227] En effet, lorsque celle-ci est pyrolysée très rapidement, il en résulte une huile pouvant contenir des alcools simples, des acides, des aldéhydes ou encore des sucres. Milne *et al.*[228] ainsi que Branca *et al.*[229] ont réalisé l'analyse de ces bio-huiles et ont pu répertorier plus de 400 composés différents.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Industriellement, ce composé et ses dérivés sont utilisés pour la synthèse de polymères,[230–236] de résines[237,238] ou de lubrifiants lorsqu'il est estérifié avec des acides gras.[239–242] Il est aussi utilisé en tant qu'humidifiant dans les produits cosmétiques grâce à son hygroscopie forte. En Europe, le pentaérythritol est produit ou importé à plus de 10 000 tonnes par an.

Ce polyol est un tétraol possédant quatre fonctions alcools primaires potentiellement très réactives vis-à-vis de la réaction de télomérisation du butadiène. (Figure 37). Une particularité de ce composé réside dans sa faible solubilité dans l'eau (6 $g.L^{-1}$ à 20°C) qui le différencie d'autres polyols agrosourcés utilisés dans cette étude (érythritol 100 $g.L^{-1}$ à 20°C). La plus faible solubilité dans l'eau du pentaérythritol provient de son rapport OH/carbone faible.

La formation d'éthers de pentaérythritol a déjà fait l'objet de publications. Cependant ces éthers sont synthétisés par alkylation en réaction stœchiométrique et non par catalyse homogène.[243] Ces expériences permettaient l'obtention de tétraéthers de pentaérythritol.

Le fait que cette molécule soit symétrique représente un avantage au niveau du nombre de produits potentiellement formés. En effet, les quatre groupements hydroxyles étant équivalents, un seul monoéther de pentaérythritol est possible. Il subsiste néanmoins la possibilité d'obtenir des chaines en C8 linéaires ou ramifiées. En fonction de l'avancement de la réaction, les di-, tri- et tétratélomères sont également potentiellement obtenus (schéma 35).

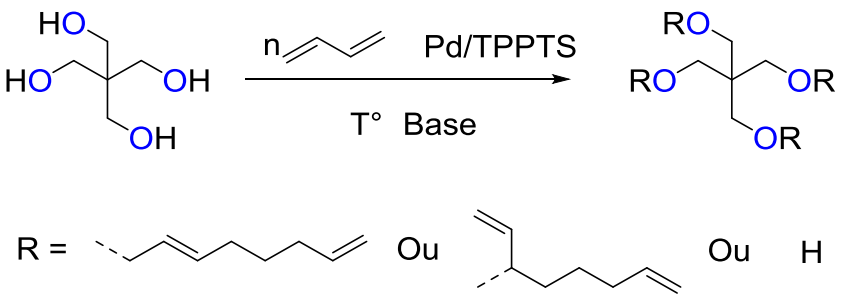


Schéma 35 : Télomérisation du butadiène en présence de pentaérythritol

© 2019 Tous droits réservés.

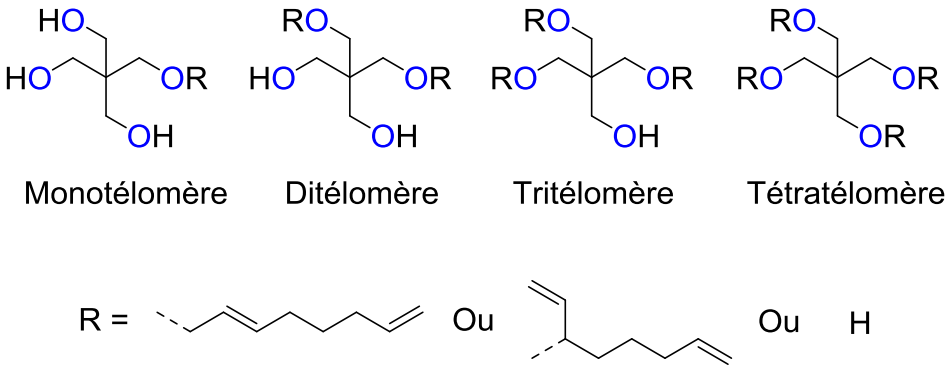


Figure 38 : Représentation des télomères possible du pentaérythritol

Avec ce composé, la synthèse met en jeu le système catalytique à base du précatalyseur $Pd(acac)_2$ avec le ligand hydrosoluble triphénylphosphine trisulfoné (TPPTS). De même, une quantité de base organique et d'eau sont nécessaires au bon déroulement de la réaction.

A. Optimisation de la réaction avec le pentaérythritol

Lors de l'optimisation, des tests concernant la quantité de butadiène ainsi que l'utilisation d'un système biphasique renforcé ont été réalisés. Les résultats de ces réactions sont présentés dans le tableau 12 ci-dessous :

Tableau 12 : Réactions de télomérisation du butadiène avec le pentaérythritol

Essai	Butadiène/ pentaéry	MEK (mL)	Conversion (%)	Rendements GC (%)	
				MonoC8	DiC8
1	2,5	0	57	52	5
2	5	0	93	82	11
3	7,5	0	100	84	16
4	5	10	100	98	2

Pentaérythritol = 0,03 mol ; [Pd] = 0,06 mol% ; TPPTS/Pd = 5 ; T = 80°C ; temps = 2h30 ; Base = KOH (1M) ; V (base) = 3,6 mL ; V (eau) = 8 mL.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans un premier temps la quantité de butadiène introduite a été modifiée. Les essais 1 à 3 démontrent qu'une augmentation de la quantité de butadiène permet une meilleure conversion du polyol. Celle-ci est de 57% avec un rapport faible et atteint 100% pour un ratio de 7,5. Seules les espèces mono- et diéthers sont obtenues et aucunes traces des tri- et tétraéthers ne sont observées après 2h30 de réaction. Malgré l'utilisation de grandes quantités de butadiène, ces réactions mènent essentiellement à des monotélomères. Ces produits sont d'ailleurs synthétisés avec de bonnes sélectivités allant de 84 % à 91 %.

L'utilisation d'un système biphasique renforcé (essai 4), impliquant l'utilisation de 10 mL de solvant MEK a permis d'améliorer un peu plus la sélectivité en monotélomères. Cette réaction atteint en effet une conversion plus haute (quantitative) que pour l'essai 2 pour une quantité de butadiène équivalente. Le rendement en monotélomères atteint 98% pour seulement 2% de ditélomères. La sélectivité en monoéther est particulièrement importante dans le cas de ce polyol en comparaison des résultats obtenus avec le glycérol et l'érythritol. Cela s'explique probablement par un phénomène d'extraction très efficace du produit de monotélomérisation. Le pentaérythritol est, en comparaison des autres polyols, peu soluble dans l'eau. Le greffage d'une chaîne octadiényle le rend complètement insoluble dans l'eau et donc plus efficacement extrait de la phase catalytique.

© 2019 Tous droits réservés.

B. Conclusion

Comme pour l'érythritol, le pentaérythritol peut être converti en monotélomères avec un bon rendement par l'utilisation du système biphasique renforcé. Toutefois, avec ce réactif, il est à noter que les rendements en monotélomères sont nettement meilleurs que lors de l'étude portant sur la transformation de l'érythritol ou du glycérol. En effet en réalisant des réactions similaires, nous remarquons que la sélectivité en monoéther est presque totale. Ce résultat est très intéressant sachant que les dérivés de pentaérythritol sont utilisés industriellement dans les plastiques et les résines. Cette synthèse de monotélomères de pentaérythritol jamais décrite auparavant, permet d'accéder à un nouveau triol dont l'intérêt industriel sera étudié à la suite de ce doctorat.

En ce qui concerne la synthèse des ditélomères de pentaérythritol, les conditions opératoires n'ont pas été trouvées pour la réaliser avec de bons rendements.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III. Le méthylglucose

L'étude des réactions de télomérisation s'est poursuivie avec un autre tétraol, l'α-D-méthylglucose (Figure 39). Cette molécule d'origine naturelle est produite à partir du glucose qui provient de l'hydrolyse de l'amidon ou de la cellulose[244]. De nos jours, la synthèse du glucose est réalisée par hydrolyse enzymatique de l'amidon de différentes provenances comme le maïs, le riz, le blé ou encore le manioc. Cette méthode permet d'obtenir un sirop (dextrose) contenant une teneur variable de glucose.[245] Techniquement, la cellulose, qui est le composant principal de la paroi des végétaux, est composée de chaines linéaires de glucose et pourrait donc fournir de grande quantité de cette molécule. Néanmoins à ce jour, aucun procédé d'hydrolyse de la cellulose n'est viable industriellement. Le glucose est obtenu, pour l'essentiel, à partir d'amidon bien plus facile à hydrolyser. Au niveau de l'agglomération Lilloise les sociétés Roquette Frères ou Cargill sont des exemples d'entreprises productrices de grandes quantités d'amidon et de sirops de dextrose. Le glucose est très utilisé dans l'industrie alimentaire [246] ou des polymères.[125,247] Après transformations chimiques, les dérivés de glucose tels que le sorbitol, l'isosorbide ou encore le HMF[248] et l'acide lévulinique[249,250] trouvent également beaucoup d'applications dans le secteur de la chimie.

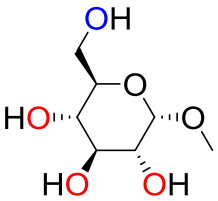


Figure 39 : Molécule d'α-D-méthylglucose

Dans cette étude, le dérivé de glucose utilisé est méthylé sur la fonction hydroxyle du carbone anomérique qui est la plus réactive. Cette réaction se fait facilement à chaud en présence de méthanol et de l'acide chlorhydrique en tant que catalyseur (schéma 36).

© 2019 Tous droits réservés.

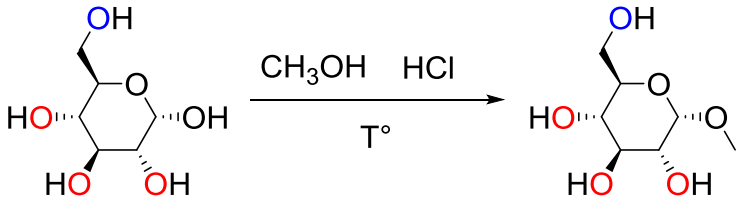


Schéma 36 : Méthylation du glucose en présence d'acide chlorhydrique dans le méthanol

Le composé méthylé comporte trois fonctions alcools secondaires et une fonction alcool primaire. Cette dernière est logiquement plus réactive que les secondaires. De la même façon qu'avec les autres tétraols, les ditélomères seront les produits ciblés avec ce réactif. A nouveau dans le cas de ce polyol, les monoéthers sont aussi susceptibles d'avoir des propriétés tensioactives.

Comme pour les composés précédents, ce réactif nécessite d'être solubilisé dans l'eau pour pouvoir être mis en réaction. De ce fait, la synthèse se déroule en présence du couple catalytique Pd/TPPTS ainsi que d'un faible volume de solution basique. (Schéma 37)

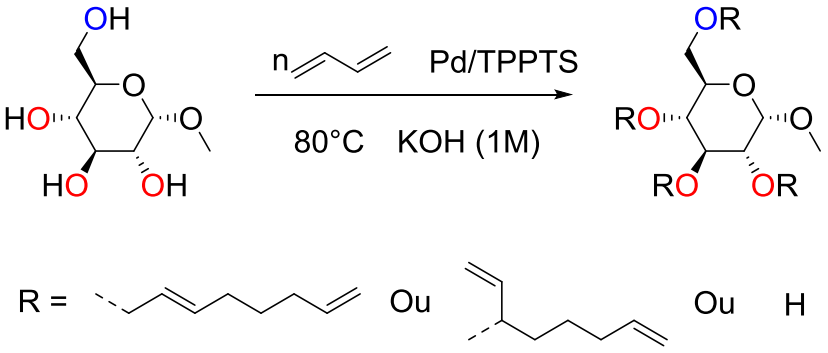


Schéma 37 : Synthèse de télomère de butadiène en présence d'α-D-méthylglucose

Cette réaction peut mener à différents types d'éthers en partant des monotélomères jusqu'aux tétratélomères. Le greffage d'un des quatre groupements hydroxyles conduit à un produit différent. A cela s'ajoute la possibilité d'obtenir des chaînes linéaires ou ramifiées (branchées). Toujours dans le but d'utiliser ces télomères lors de polymérisation, les produits cibles intéressants sont les ditélomères.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

A. Optimisation

Comme pour les polyols précédemment étudiés, une optimisation visant les monotélomères et les ditélomères a été mise en place en prenant comme référence les expériences menées sur le glycérol. Les ratios butadiène/Me-glucose ainsi que l'utilisation de MEK en quantités variables ont été les principaux paramètres étudiés.

Tableau 13 : Optimisation de la télomérisation en présence de méthylglucose.

Essai	Butadiène/MG	MEK (mL)	Conversion (%)	Rendements GC (%)	
				MonoC8	DiC8
1	2,5	0	47	40	7
2	5	0	75	41	34
3	7,5	0	73	38	35
4	5	3	72	55	17
5	5	10	81	66	15

MG = 0,03 mol ; [Pd] = 0,06 mol% ; TPPTS/Pd = 5 ; T = 80°C ; t = 2h30 ; Base = KOH (1M) ; V (base) = 0,8 mL ; V (eau) = 3 mL.

Afin de mener les tests sur le polyol totalement solubilisé, un volume d'eau de 3 mL est rajouté en début de réaction. L'optimisation de la réaction de télomérisation a d'abord commencé en faisant varier la quantité de butadiène mise en œuvre. Avec un faible ratio butadiène/polyol la réaction mène à une faible conversion de méthylglucose mais une bonne sélectivité en monotélomères. Lorsque le ratio est augmenté à 5 équivalents de butadiène (essai 2) la conversion atteint 75 % avec les monotélomères comme produits majoritaires. Toutefois, les ditélomères sont formés en grandes quantités puisqu'ils représentent 34% de rendement. Lorsque la quantité de butadiène est triplée (essai 3) la conversion reste légèrement supérieure à 70% et la réaction forme de manière presque similaire les monotélomères (38%) et les ditélomères (35%).

L'essai 4 est réalisé en présence de 3 mL de MEK en tant que co-solvant. Le système devient alors biphasique et permet d'augmenter la sélectivité par rapport à

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

la réaction monophasique (essai 2). En augmentant le volume de la phase organique (essai 5), la conversion est accrue et la sélectivité en monoéthers est grandement améliorée. D'après les analyses RMN, les éthers sont principalement obtenus sur le carbone primaire de la molécule. Lorsque le degré de substitution est plus important, la seconde éthérification n'a pas de groupement hydroxyle préférentiel sur lequel réagir. Lors de toutes ces réactions, aucune trace de produits supérieurs aux ditélomères n'est observée par l'analyse GC.

B. Conclusion

Comme pour l'érythritol, la synthèse sélective d'éthers que ce soit les mono- ou les ditélomères est difficile. La plus grande partie des bruts réactionnels sont des mélanges de ces deux produits. Cependant, en réalisant des réactions en système biphasique, la phase organique permet l'obtention d'un mélange enrichi en monoéthers sans pour autant avoir une sélectivité totale.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

IV. Le sorbitol

Le dernier substrat étudié est le sorbitol. Ce produit naturel représenté sur la figure 40 est issu des fruits. Plus généralement, il est industriellement synthétisé en deux étapes à partir de l'amidon. Le glucose est dans un premier temps produit par dégradation enzymatique de l'amidon ou de la cellulose.[251] Il est ensuite hydrogéné à haute pression pour former la molécule de sorbitol.[252] C'est un composé industriel important très utilisé comme édulcorant et séquestrant dans l'alimentation. En outre, il sert aussi d'excipient dans les médicaments ou les cosmétiques.[252] Couplé à certains composés, celui-ci permet de réaliser des résines[238,252,253] ou des polymères.[254–256] Quand il est pur, le sorbitol est une poudre blanche très hygroscopique, il est très soluble dans l'eau. Il suffit d'une faible quantité d'eau pour obtenir un mélange sorbitol/eau liquide prêt à être utilisé en catalyse.

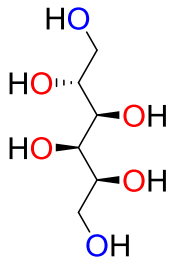


Figure 40 : Molécule de sorbitol

Ce polyol est un hexaol, ce qui veut dire qu'il contient six fonctions alcools, deux d'entre elles sont des fonctions primaires qui sont plus réactives que les quatre autres (fonctions alcools secondaires). La télomérisation de ce réactif peut potentiellement mener à la formation de composés possédant un degré de substitution allant de 1 à 6. La molécule n'étant pas symétrique, chaque groupement hydroxyle substitué conduit à un produit différent. Le nombre important de produits possibles rend l'analyse et les quantifications encore plus complexes que pour les autres polyols.

Les éthers de sorbitol peuvent se faire selon différentes méthodes. En 1941 White brevète une méthode d'obtention d'éther de sorbitol. Pour cela il prend comme réactif de départ de l'éthylcellulose qu'il hydrolyse puis fait l'hydrogénation sous haute pression.[257] Dans les conditions de synthèse de la glycosylation de Fischer ils sont difficiles à obtenir car l'utilisation de milieux acides favorise les déshydratations

© 2019 Tous droits réservés.

intramoléculaires qui conduisent à des sorbitans (une seule perte de molécule d'eau) et l'isosorbide (perte de deux molécules d'eau).[258,259] Une seconde méthode consiste à utiliser la réaction de Williamson entre le sorbitol et un halogénure d'alkyle.[257] Toutefois, ce type de protocole génère des sels et ne permet pas de d'accéder à un produit possédant un degré de substitution bien défini.

Cette étude portant sur la réaction de télomérisation permet potentiellement d'obtenir des éthers avec des sélectivités particulières. La réaction de télomérisation, comme pour les autres polyols, (schéma 38) a été effectuée dans le cas du sorbitol avec le catalyseur Pd/TPPTS ainsi qu'une base minérale en solution aqueuse.

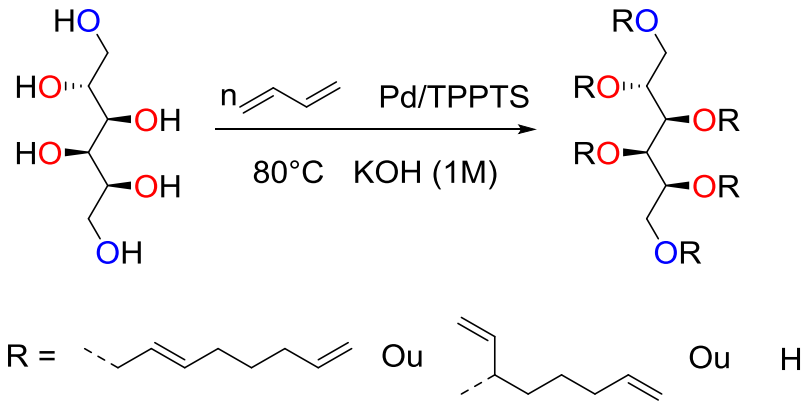


Schéma 38 : Télomérisation du sorbitol par le butadiène.

Comme le sorbitol n'est pas symétrique, de nombreux tétraéthers sont possibles. Etant donné que les deux fonctions primaires sont plus réactives, les chaines octadiényles forment préférentiellement des éthers avec ces fonctions. Ceci implique que la synthèse de tétratélomères de sorbitol possédant des fonctions alcools primaires libres ne pourra être envisagée que si les fonctions hydroxyles primaires sont préalablement protégées. Les étapes de protection et déprotection ne sont cependant pas recherchées en raison des coûts en réactifs et en traitements qu'elles engendrent.

A. Influence de la quantité de butadiène

Les premières expériences réalisées portent sur la quantité de butadiène introduite initialement dans l'autoclave.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 14 : Variation du volume de butadiène pour la réaction avec le sorbitol

Essai	Ratio but/Sorbitol	Conversion (%)	Rendements GC (%)			
			MonoC8	DiC8	TriC8	TétraC8
1	2,5	36	24	11	1	0
2	5	81	43	33	5	0
3	7,5	83	42	32	9	0

Sorbitol = 0,03 mol ; [Pd] = 0,06 mol% ; L/Pd = 5 ; T = 80°C ; t = 2h30 ; Base = KOH (1M) ; V (base) = 0,8 mL ; V (eau) = 5 mL.

Dans le tableau 14 sont répertoriés les trois ratios butadiène/sorbitol testés. D'après ces résultats, la réaction de télomérisation n'est pas du tout sélective avec le sorbitol. Celle-ci forme trois produits qui sont les mono-, di- et tritélomères. Même avec un faible ratio butadiène/sorbitol (essai 1), les trois produits sont observables avec une conversion de 36% du réactif de départ. L'augmentation de la quantité de butadiène (essais 2 et 3) conduit à une forte amélioration de la conversion (> 80%). Cependant, la sélectivité reste très limitée. Les deux essais conduisent à des rendements très proches en éthers provenant des mono- et disubstitutions. Malgré une importante quantité de butadiène mise en jeu, aucun tétratélomère n'a été formé. Ce phénomène est certainement dû au fait qu'après plusieurs substitutions, les polyéthers ne sont plus miscibles dans la phase aqueuse contenant le catalyseur.

Des réactions en système biphasique ont ensuite été effectuées afin d'obtenir une meilleure sélectivité en monotélomères.

B. Réaction biphasique « renforcée »

Ces tests ont pour objectif la synthèse sélective des espèces monoéthers et diéthers avec le sorbitol. Pour cela les réactions mettent en jeu le système biphasique renforcé avec comme co-solvant la MEK. (Tableau 15)

© 2019 Tous droits réservés.

Tableau 15 : Influence de l'ajout de MEK lors de la réaction de télomérisation.

Essai	MEK (mL)	Conversion (%)	Rendements GC (%)			
			MonoC8	DiC8	TriC8	TétraC8
1	0	81	43	33	5	0
2	5	84	47	35	2	0
3	15	37	33	4	0	0

Sorbitol = 0,03 mol ; [Pd] = 0,06 mol% ; TPPTS/Pd = 5 ; butadiène/ sorbitol = 5 ; T = 80°C ; t = 2h30 ; Base = KOH (1M) ; V (base) = 0,8 mL ; V (eau) = 5 mL

Pour ces expériences, un rapport butadiène sur sorbitol de 5 a été choisi afin d'optimiser la synthèse d'éthers possédant un faible degré de substitution. Entre ces trois essais, seule la quantité de co-solvant est modifiée. Avec 5 mL de MEK (essai 2) la conversion reste similaire (> 80%) et la sélectivité en monotélomères n'est que très peu améliorée. Cependant le rendement en triéthers est réduit au profit des deux télomères de degrés de substitution inférieurs. Lorsque le volume de solvant organique est plus important (15 mL ; essai 3) la conversion chute drastiquement à 37 %. La baisse de conversion du sorbitol s'accompagne logiquement d'une forte augmentation de la sélectivité en monoéthers qui est alors proche de 90%.

Lors d'études antérieures réalisées au laboratoire, des réactions de télomérisation avec le sorbitol par le système catalytique Pd/TPPTS ont menées à des conversions inférieures à 50 % en présence de NaOH comme base et un volume d'eau plus important.[124] La sélectivité en monotélomères atteint alors 80% après 16 h de réaction.

D'autres études avec des conditions radicalement différentes conduisent à un degré de substitution de 5 après 64 h de réaction. Le système catalytique mis en jeu est basé sur le couple palladium(II) acétate/TPPTS avec un ratio de 1/3 pour une quantité de catalyseur de 0,2 mol% par rapport au sorbitol. Afin d'obtenir ce haut degré de substitution la réaction nécessite l'ajout de 30 mL de solution de soude à 1 mol/L et 6 mL d'isopropanol ainsi qu'une forte quantité de butadiène (3,5 équivalent

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

par fonction hydroxyle).[260] Lors de cette étude, des réactions à différents volumes et concentrations de base ont été effectuées. Avec une concentration plus faible de 0,1 mol/L le degré de substitution décroit jusqu'à 2,5.

C. Conclusion

Pour le sorbitol, l'obtention de produits de télomérisation purs est complexe, en effet à la vue du nombre de fonctions pouvant réagir sur la molécule, les éthers de faibles degrés de télomérisation sont toujours présents dans les bruts de réactions. De plus aucune trace de tétratélomères n'a été observée lors des réactions réalisées, que ce soit en conditions monophasique ou biphasique.

Le système catalytique mis en place permet néanmoins d'accéder à une amélioration sensible de la sélectivité en monotélomères par rapport à ce qui a été précédemment décrit. Cette observation permet encore une fois de vérifier que le système biphasique renforcé est un atout dans la synthèse sélective de télomères de faibles degrés de substitution.

© 2019 Tous droits réservés.

V. Mélanges de ligands

Une partie de notre travail s'est ensuite orientée vers la synthèse de polyols télomérisés avec un fort taux de substitution. Classiquement, cela s'effectue à l'aide de solvants capables de solubiliser le système catalytique, le polyol ainsi que les produits de télomérisation de telle manière que le système reste homogène tout au long de la réaction. Pour cela, des solvants tels que la méthylisobutylcétone (MIBK), la méthyléthylcétone (MEK),[143] le cyclohexane,[155] le DMF[87,146] ou encore l'acétate d'éthyle sont utilisés.[153,156] Certains de ces solvants ont l'inconvénient d'être difficiles à éliminer en raison de leur point d'ébullition très élevé. Une autre méthode de synthèse a donc été envisagée. Celle-ci se déroule en milieu biphasique avec le polyol en phase aqueuse et la MEK en tant que co-solvant. La particularité du procédé réside dans la nature du système catalytique utilisé. Le précurseur de palladium utilisé est $Pd(acac)_2$ associé à deux ligands, l'un hydrosoluble (TPPTS) et l'autre liposoluble (TPP). Le ligand TPPTS va permettre de solubiliser une partie du catalyseur en phase aqueuse et le ligand TPP va permettre de solubiliser une partie du complexe palladié en phase organique. Ce dernier a pour but de favoriser des étapes de télomérisation supplémentaires afin d'obtenir des éthers à haut degré de substitutions (figure 41).

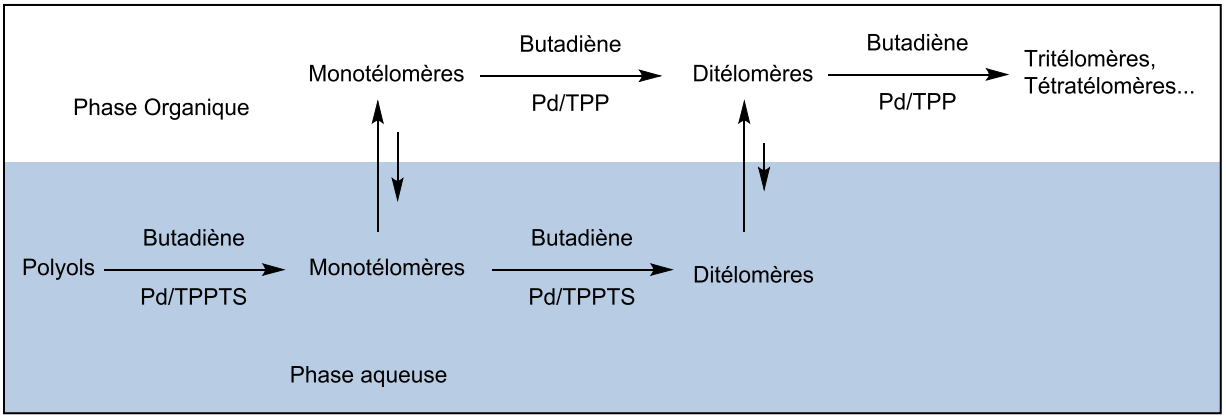


Figure 41 : Schéma du système biphasique avec un mix de ligands permettant la synthèse de télomères à haut degré de substitution

Lors de ces réactions, les quantités de ligands utilisées sont de 2,5 équivalents chacun par rapport au palladium.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Le tableau 16 ci-dessous regroupe les expériences réalisées sur les polyols complexes avec ce mélange de ligands.

Tableau 16 : Influence du ligand sur la réaction de télomérisation des polyols complexes

Essai	Polyol	Ratio but/ polyol	MEK (mL)	Conversion (%)	Rendements GC (%)			
					Mono C8	DiC8	TriC8	TétraC8
1	Erythritol*	5	11	17	5	9	2	0
2**	Erythritol*	5	11	86	17	46	23	0
3**	Erythritol*	7,5	11	98	13	50	35	0
4	Pentaérythritol*	5	11	88	15	51	21	0
5**	Méthylglucose	5	11	98	28	68	2	0
6	Sorbitol	8	5	100	5	19	56	20
7**	Sorbitol	8	5	100	3	7	39	51
8[a]	Sorbitol	5	0	0	Ø			

Polyols = 0,03 mol ; [Pd] = 0,06 mol% ; TPPTS/Pd = 2,5 ; PPh_3/Pd = 2,5 ; T = 80°C ; t = 2h30 ; Base = KOH (1M) ; V (base) = 0,8 mL ; * : V (base) = 3,8 mL ; V (eau) = 5 mL ; ** : t = 20h ; a : L= PPh_3 ; PPh_3/Pd = 5.

Ces réactions ont été réalisées sur les mêmes polyols que ceux étudiés en début de chapitre. L'érythritol mis en réaction sur un temps court de 2h30 conduit à une très faible conversion de 17% (essai 1). Sur un temps de réaction plus long de 20 h (essai 2) la conversion atteint 86% avec un rendement de 46% en ditélomères qui sont les produits majoritaires. Lorsque la quantité de butadiène est augmentée (essai 3), la conversion est une nouvelle fois accrue jusqu'à 98%. Le brut réactionnel contient alors une majorité de ditélomères (50% de rendement) avec une quantité supérieure de tritélomères.

La réaction mettant en jeu le pentaérythritol conduit à une très bonne conversion ainsi qu'un bon rendement en ditélomères atteignant 51% en seulement 2h30. Le méthylglucose (essai 5) est presque entièrement converti au bout de 20 h de

© 2019 Tous droits réservés.

réaction. Le produit ciblé (ditélomère) est formé préférentiellement à 68% et une très faible quantité de tritélomères est synthétisée. Enfin lorsque le sorbitol a été utilisé en tant que réactif, des conversions totales ont été obtenues que ce soit dès 2h30. Les produits majoritairement synthétisés sont les triéthers avec des rendements respectifs de 56% et 39 % de rendement. Avec un temps de réaction plus long (essai 7), ce sont les tétratélomères qui deviennent les produits prédominants. Ces deux réactions démontrent très bien l'effet du mélange de ligands au cours de la télomérisation et son utilité pour l'obtention de télomères à haut degré de substitution avec un temps de réaction relativement faible.

Il est également notable que ce procédé permet d'accéder aux triéthers en faible quantités pour les tétraols. Ces composés n'étaient jusque-là pas obtenus lors de réactions de télomérisation classiques en présence du ligand TPPTS seul.

VI. Conclusion

La réaction de télomérisation en système biphasique renforcé nous a permis d'obtenir de bonnes conversions pour les polyols étudiés. Ce système permet en outre d'augmenter la sélectivité en monotélomères de façon significative. Cette sélectivité est excellente pour les réactions impliquant le pentaérythritol, la synthèse des monotélomères pourrait être intéressante sachant que certains dérivés du pentaérythritol sont déjà utilisés dans le milieu industriel

Etant donné que les monotélomères ne sont pas les produits ciblés, la mise en place d'une nouvelle méthode de réaction a dû être envisagée. Celle-ci met en œuvre deux couples catalytiques par l'introduction équimolaire de deux ligands (TPPTS/PPh_3) en conditions biphasiques. Ce mélange de ligands a permis l'obtention des molécules cibles avec de bons rendements sur des temps de réaction relativement courts. Toutefois, les synthèses ne sont pas sélectives et nécessitent des étapes de purifications ultérieures pour isoler chaque molécule

.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

CHAPITRE IV :

Etudes sur le couplage des réacteurs hétérogène et homogène.

© 2019 Tous droits réservés.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

I. Mise en œuvre du projet

Un des objectifs majeurs du projet est de coupler deux réacteurs hétérogène et homogène en les positionnant en série de telle sorte que du butadiène formé à partir de l'éthanol (catalyse hétérogène) soit introduit en continu dans le réacteur de télomérisation (catalyse homogène). La synthèse des télomères doit donc être menée non plus en autoclave fermé mais dans un réacteur ouvert permettant l'entrée d'un flux constant de butadiène gazeux.

Le laboratoire possède plusieurs réacteurs en verre adaptés à la mise en œuvre de telles réactions à basse pression. Les capacités variables (cuves de 15 mL à 3 L) permettent d'effectuer des réactions pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de grammes de produit.

Les premières réactions à basse pression de butadiène (1,5 bar) ont été mises en œuvre dans des réacteurs de faibles capacités (15 mL à 40 mL) avec un apport continu en butadiène permettant de conserver une pression de travail constante tout au long de l'expérience.

a) b).

Figure 42 : Réacteurs de faible (a) et moyenne (b) capacités

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

II. Réactions en continu

A. Télomérisation du butadiène avec le glycérol en continu et en phase aqueuse

1) Réaction standard

Le premier polyol étudié est le glycérol du fait de sa facilité d'emploi et des nombreuses données disponibles concernant sa transformation chimique. En effet, lors d'une thèse soutenue en 2010, des réactions de télomérisation du butadiène sur le glycérol en continu avaient été initiées, ces expériences ont servi de référence pour cette étude (schéma 39).

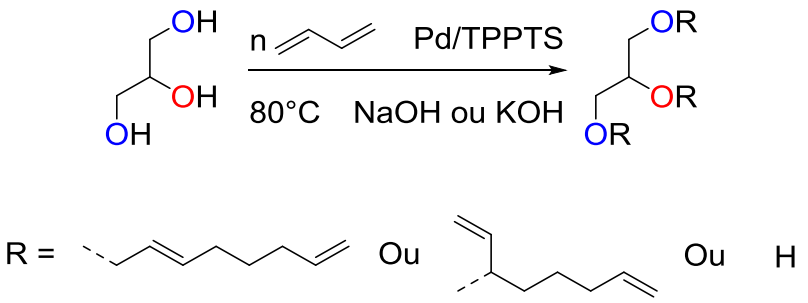
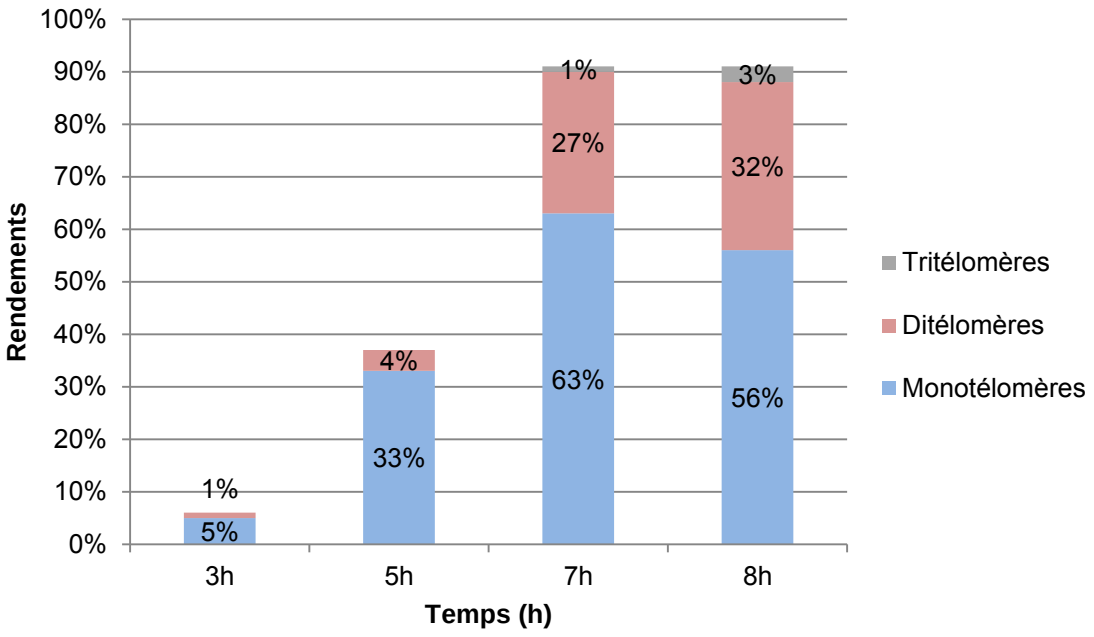


Schéma 39 : Réaction de télomérisation du butadiène en présence de glycérol

Ainsi, les mêmes conditions opératoires [192] ont été reprises, à savoir que la quantité de glycérol est égale à 0,03 mol et la quantité de catalyseur est fixée à 0,06 mol% par rapport à ce réactif. Le ligand est la TPPTS pour solubiliser le catalyseur dans une phase glycérol/eau. Le seul changement effectué est la base minérale. Celle sélectionnée est l'hydroxyde de potassium à 1 M au lieu de l'hydroxyde de sodium en solution à 1 M. Ce changement est dû aux résultats obtenus lors de l'optimisation réalisée sur le glycérol. En effet, l'utilisation de KOH a permis d'obtenir de meilleures sélectivités envers les monotélomères.

La formation des différents produits au cours du temps est suivie à l'aide de prélèvements du milieu réactionnel suivis d'analyses par GC.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Glycérol = 0,03 mol ; P(but) = 1,5 bar ; base = KOH (1M) ; V (Base) = 0,9 mL ; [Pd] = 0,06 mol% ; L/[M] = 5 ; L = TPPTS ; T = 80°C

Figure 43 : Rendements en fonction du temps pour la télomérisation du glycérol en continu sous une pression constante en butadiène de 1,5 bar et à 80 °C

La figure 43 permet de mettre en évidence que dans ces conditions, la conversion maximale obtenue est de 90% après 7h. Après 3 h de réaction, il n'y a seulement que 5 % de monotélomères formés avec des traces de ditélomères. Durant les 7 premières heures de la réaction, la quantité de monotélomères augmente jusqu'à 63% puis décroit à 56% la dernière heure au profit des ditélomères. Les quantités de ditélomères augmentent constamment au cours de la réaction pour finalement atteindre 32% après 8 h de réaction. Les tritélomères sont détectés en très faible quantité à partir de 7 h.

Ce graphique démontre que, dans ces conditions, la cinétique de réaction est beaucoup plus lente que ce qui a été précédemment observé en autoclave sous plus forte pression. Ceci est dû à la plus faible concentration de butadiène solubilisé disponible dans le milieu réactionnel à plus basse pression.

La réaction témoin conduisant à un ratio mono/di modéré (2,2) à haute conversion (> 90% à 7 h), l'ajout d'un co-solvant a été évalué. L'objectif était de favoriser une

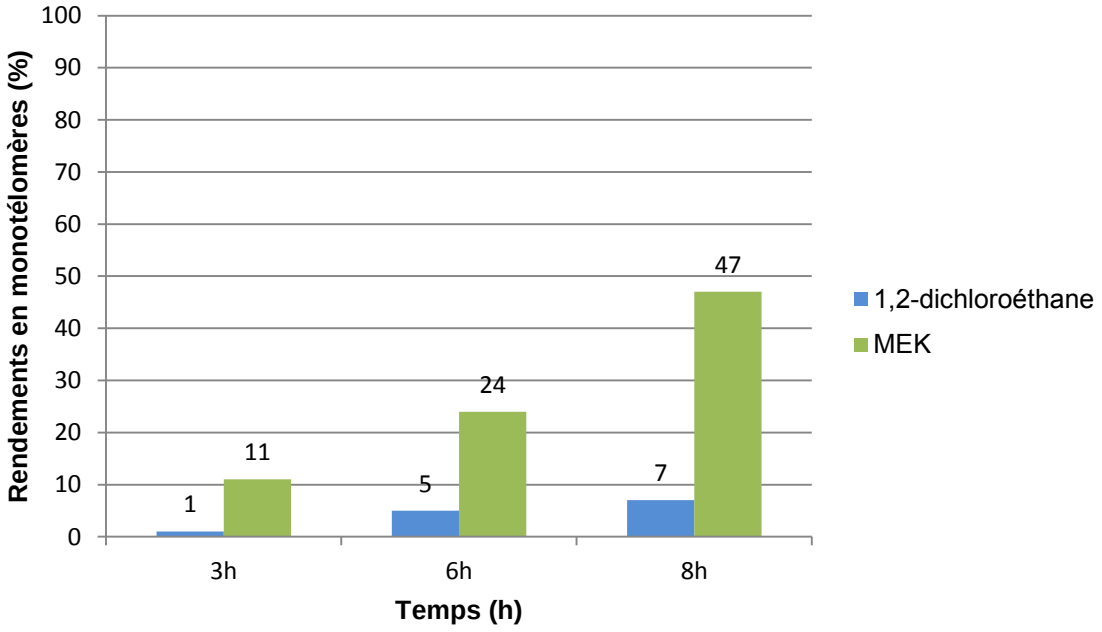
© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

augmentation de sélectivité en monotélomères au détriment des télomères plus substitués.

2) Réaction biphasique en continu

Le système biphasique utilisé dans les réactions en batch a été testé pour vérifier qu'il convenait aussi pour des réactions en continu. Au vu des temps de réactions en continu, tous les co-solvants testés précédemment en système fermé n'ont pu être à nouveau évalués. La réaction a été faite en présence de 1,2-dichloroéthane et de méthyléthylcétone qui ont permis d'obtenir les meilleurs rendements en monotélomères lors des réactions en autoclave. Ces co-solvants sont introduits à hauteur de 3,6 mL. Les prélèvements ont été effectués uniquement dans la phase organique dans laquelle les télomères sont solubles.



Glycérol = 0,03 mol ; P(but) = 1,5 bar ; base = KOH (1M) ; V (Base) = 0,9 mL ; V (co-solvant) = 3,6 mL ; [Pd] = 0,06 mol% ; L/[M] = 5 ; L = TPPTS ; T = 80°C

Figure 44 : Rendements en monotélomères au cours du temps lors de réactions en continu en système biphasique renforcé

D'après la figure 44, seuls les monotélomères sont observés pour ces temps de réactions. En présence du solvant chloré, les analyses indiquent que très peu de produits (7%) sont synthétisés après 8 h. On peut penser que le butadiène reste

© 2019 Tous droits réservés.

essentiellement dans la phase organique malgré l'agitation du milieu réactionnel ce qui rend difficile la réaction de télomérisation avec le glycérol.

La MEK permet d'obtenir un rendement de 11% en monotélomères après 3 heures. Ce rendement augmente jusqu'à 24% à 6 heures puis 47% en fin de réaction. La vitesse de réaction plus importante avec ce solvant peut s'expliquer par le fait que la MEK partiellement soluble dans l'eau (300 $g.l^{-1}$ à 20 °C) favorise la solubilisation du butadiène dans la phase catalytique. Cependant, les conversions en glycérol sont nettement plus faibles que celles des réactions sans co-solvant (91% à 8 h de réaction). Comme attendu, l'utilisation d'un co-solvant permet d'obtenir une sélectivité importante en monotélomères ce qui est intéressant au niveau de la pureté du produit final.

Lors d'études réalisées par Behr et Leschinski,[156,261] le passage d'une réaction monophasique en réaction biphasique permet également d'augmenter la sélectivité en monoéthers. Leur système en continu est actif pendant plus de 200 h à 90°C avec un apport constant en butadiène liquide. L'utilisation d'un ratio catalyseur/polyol de 0,077 mol% et de 7 équivalents de phosphine mène à de très bonnes conversions de glycérol (75%) avec un rendement en monotélomères de 70%. Dans ce cas, le système biphasique est sous pression ce qui explique des cinétiques observées rapides. En effet, après 4 h de réaction, plus de 50% de glycérol sont convertis. Il est à noter que leur meilleur test est réalisé avec le 2-méthyl-2-butanol comme co-solvant et mène à un rendement en monotélomères de 34% après 3 h.

Ces différents résultats confortent l'hypothèse selon laquelle la méthyléthylcétone est un bon solvant pour améliorer la sélectivité en monotélomères. Ces réactions démontrent aussi que la réaction biphasique en continu se déroule très bien et semble être une méthode pertinente pour la synthèse sélective de monotélomères de glycérol à partir du glycérol.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

B. Télomérisation du butadiène avec le solkétal en continu

1) Réacteur de faible capacité

Afin d'obtenir sélectivement les monotélomères du glycérol, d'autres réactions ont été menées avec le solkétal (schéma 40). Cette réaction met en jeu le précurseur catalytique $Pd(acac)_2$ ainsi que le ligand PPh_3. La cinétique est réalisée en prélevant directement le brut réactionnel car aucun co-solvant n'est introduit.

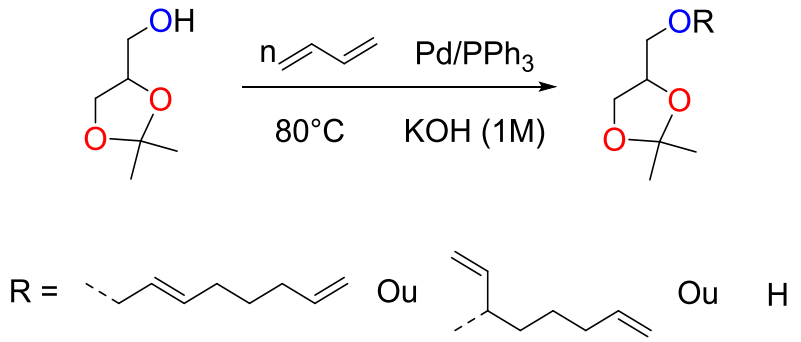
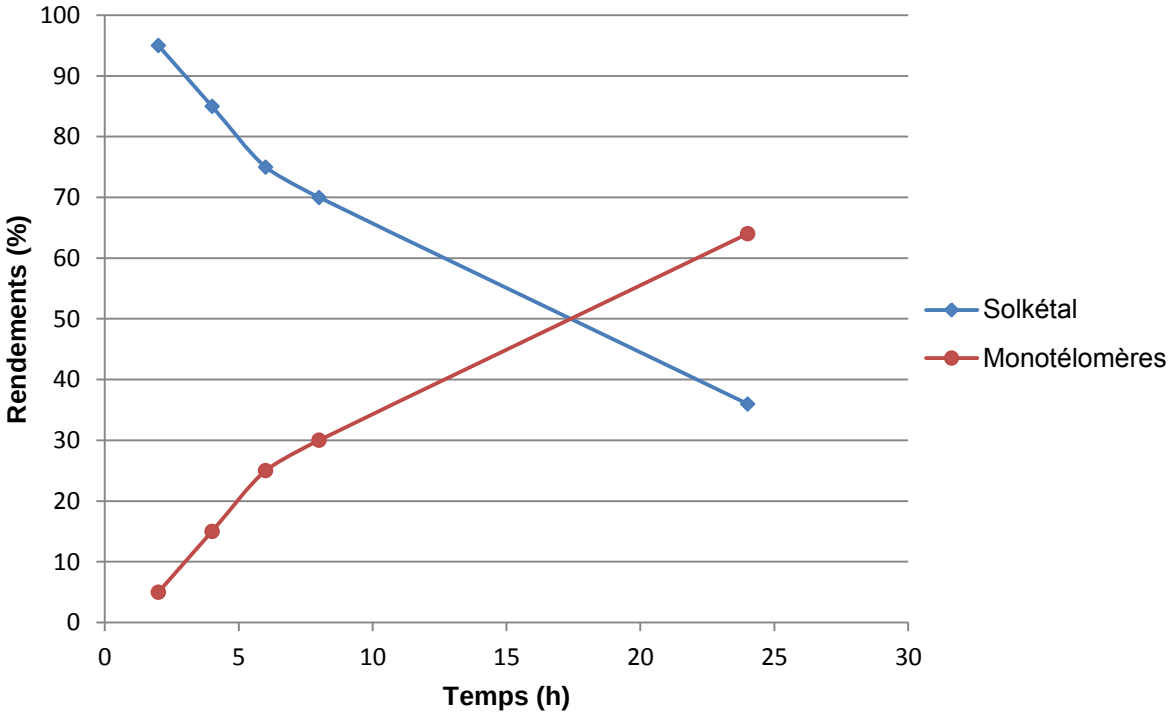


Schéma 40 : Réaction de télomérisation du butadiène en présence de solkétal

La figure 45 représente les différents prélèvements effectués au cours du temps. Le premier prélèvement à 2 heures donne un rendement en produit de 5%. Lorsque la réaction est stoppée après 24h, la conversion du solkétal est de 64%.

© 2019 Tous droits réservés.



Solkétal = 0,03 mol (3,91 g) ; P(but) = 1 bar ; base = KOH (1M) ; V (Base) = 0,9 mL ; co-solvant = MEK ; V(co-solvant) = 3,6 mL ; [Pd] = 0,06 mol% ; L/[M] = 5 ; L = PPh_3 ; t = 24 h ; T = 80°C

Figure 45 : Transformation du solkétal en monotélomère de solkétal sous 1 bar de pression de butadiène

D'après ces résultats, la télomérisation de ce produit est plus lente que celle du glycérol. Cependant, la sélectivité totale en monotélomères obtenue en absence de co-solvant fait de ce composé un réactif très intéressant. Afin de synthétiser une grande quantité de monotélomères de glycérol, une réaction sur un volume plus important de réactif a été mise au point.

2) Réacteur de grande capacité

Afin de réaliser une grande quantité de produit, un autre réacteur a dû être utilisé. Ce réacteur de 1,5 L est un Zipperclave® thermostaté à l'aide d'un système à double enveloppe. Cet équipement permet de mettre en œuvre la réaction sur une quantité de solkétal pouvant atteindre 500 g par batch. Durant ces réactions, de grandes

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

quantités du précurseur catalytique sont mises en jeu, 690 mg de $Pd(acac)_2$ avec 1,8 g de triphénylphosphine ainsi qu'une pression constante de butadiène de 1 bar.

Figure 46 : Montage du Zipperclave® avec une cuve de 1,5 L

Deux réactions identiques sur 500 g de solkétal ont été réalisées grâce à ce dispositif. Avec ce montage, aucun prélèvement n'est possible au cours de la réaction. Ces essais mènent à des conversions en solkétal de 80% sur des temps relativement longs de 48 h. Les monotélomères peuvent ensuite être séparés du réactif par simple distillation sous pression réduite.

Grâce à ces réactions à l'échelle d'un petit pilote, des quantités de monotélomères de 700 g environ ont été obtenues. La déprotection de ce monotélomère effectuée selon le mode opératoire décrit précédemment (Chapitre II. II. D) a conduit à une masse d'octadiényléthers de glycérol de 580 grammes. Ces produits diols pourront ensuite être utilisés lors de réactions ultérieures comme des polymérisations.

© 2019 Tous droits réservés.

C. Conclusion

Lors des réactions avec ces deux différents polyols, de bonnes conversions et de bonnes sélectivités en monotélomères ont été obtenues de par l'utilisation du solkétal ou d'un co-solvant dans le cas du glycérol. Cependant, le système mis en place ne permet pas d'avoir un flux de butadiène continu mais plutôt une pression constante en butadiène au-dessus de la phase catalytique. Les différents réacteurs étant fermés, le gaz introduit dans ceux-ci ne peut que réagir afin de former des télomères. Avec ce type de système, des complications peuvent apparaitre. Idéalement, lors du couplage des réacteurs hétérogène et homogène le butadiène synthétisé serait injecté en flux continu ce qui pourrait entrainer sur surpression dans le réacteur si la consommation n'est pas assez importante. Un autre point négatif est que le butadiène est introduit par le haut du réacteur donc seule la surface de contact gaz/liquide permet d'introduire ce dernier dans le milieu catalytique.

Pour pallier ces inconvénients majeurs, un nouveau réacteur en verre a été conçu.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III. Nouvelle étude cinétique de la télomérisation du glycérol.

A. Présentation du réacteur

Dans la première partie de ce chapitre, les réacteurs utilisés ont permis de réaliser des expériences en introduisant du butadiène sous forme gazeuse au-dessus du milieu réactionnel. Le gaz forme ainsi une atmosphère constante de butadiène à 1,5 bar relatif, le mélange est assuré par un système d'agitation mécanique.

Avec le développement du nouveau système (Figure 47), le butadiène sera introduit dans la phase catalytique grâce à un tube plongeant muni d'un verre fritté. Le verre fritté a pour objectif de permettre la formation de fines bulles de gaz dans le but d'augmenter la surface de contact gaz/liquide. L'agitation du système est dans ce cas assurée par le bullage du gaz ainsi qu'un barreau aimanté.

Figure 47 : Réacteur avec cane plongeante pour la télomérisation en flux continu (à gauche) et brut de réaction biphasique glycérol/MEK (à droite)

Ce système est aussi muni d'un bouchon à septum permettant de réaliser des prélèvements au cours du temps. Le problème de surpression est évité en laissant

© 2019 Tous droits réservés.

une sortie au gaz au-dessus du réacteur. Les réactions suivantes seront effectuées avec un débit en butadiène de 2 mL/min réglé à l'aide d'une vanne fine.

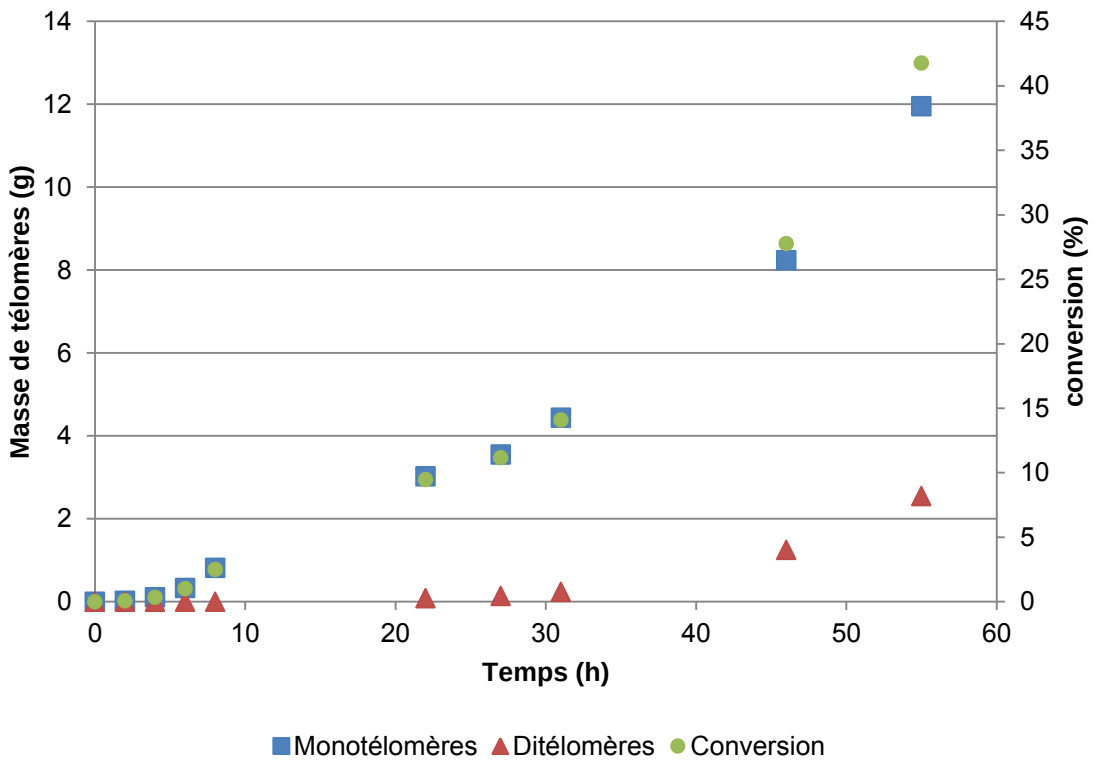
B. Cinétiques de réaction du glycérol

Pour réaliser les cinétiques de la réaction de télomérisation obtenues avec ce montage, les conditions catalytiques précédentes ont été reprises avec une quantité de glycérol de 15 g. Afin de pouvoir suivre la réaction, des prélèvements ont été réalisés et analysés par chromatographie en phase gaz. Un étalon interne (le dodécane) introduit dans la phase organique permet le calcul des rendements en télomères.

1) Mise en place de la réaction de télomérisation

Comme pour les réactions en autoclave, une réaction standard a été réalisée avec le glycérol (15 grammes) en présence du couple précurseur métallique/ligand $Pd(acac)_2$/TPPTS. Une quantité de potasse (1 M) de 3,6 mL est ajoutée ainsi qu'un volume de MEK de 10 mL afin de réaliser l'extraction des télomères au cours du temps. Un échantillon de cette phase organique est prélevé à différents temps, ce qui permet d'obtenir le graphique ci-dessous.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Glycérol = 0,163 mol ; butadiène = 2 mL/min ; base = KOH (1M) ; V (Base) = 3,6 mL ; Co-solvant = MEK ; V (co-solvant) = 10 mL ; [Pd] = 0,06 mol% ; L/[M] = 5 ; L = TPPTS ; T = 80°C

Figure 48 : Production de télomères de glycérol au cours du temps pour une charge en catalyseur de 0,06 mol%

Sur la figure 48 est représentée la formation des différents télomères durant la réaction. Lors des 6 premières heures, aucun produit n'est synthétisé. Ce temps d'induction correspond à la réduction du précurseur de palladium par la phosphine en excès et/ou la potasse.[81,262,263]

A 8 heures de réaction, la production des télomères commence. Pour ce temps de réaction, seulement 2,5% de glycérol est converti pour former moins d'un gramme de produit. Après 55 h de réaction, 12 g de monotélomères sont obtenus et la conversion du glycérol atteint 42%. Le ditélomère est obtenu en très faible quantité et n'est détectable qu'après 24 h de réaction. La cinétique très lente de réaction s'explique par le fait que le bullage du butadiène induit un temps de contact entre le gaz et la phase catalytique très court ce qui limite la vitesse de solubilisation du butadiène dans la phase catalytique.

© 2019 Tous droits réservés.

2) Influence de la quantité de catalyseur

D'autres réactions ont été mises en jeu avec des quantités de catalyseurs variables, 0,03% molaire et 0,12% molaire en palladium afin d'observer l'influence de ce paramètre sur la productivité de la réaction de télomérisation. Ces différentes réactions sont représentées sur la figure 49.

Tableau 17 **:** Conditions initiales de réaction lors du changement de la quantité de catalyseur

Glycérol	MEK	KOH (1M)	TPPTS/Pd	Dodécane	Température
15 g	10 mL	3,6 mL	5	1 mL	80°C

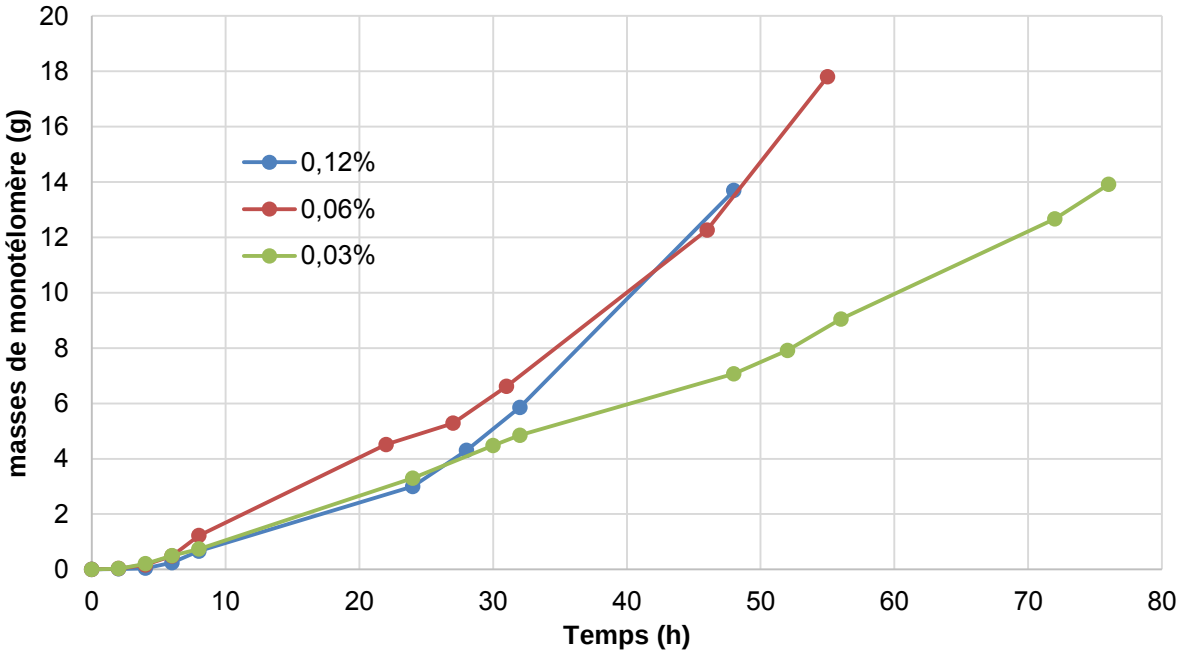


Figure 49 : Formation de monotélomères en fonction de la quantité de catalyseur

L'expérience mettant en jeu 0,03% de catalyseur permet la synthèse de 14 g de télomères après 76 h de réaction. La productivité est constante sur toute la durée de la réaction ce qui indique une bonne stabilité du système catalytique sur plusieurs jours de réaction. La productivité évaluée à 0,2 g/h est néanmoins très limitée en comparaison de ce qui a été obtenu avec les réactions en batch pour des charges catalytiques et températures de réaction comparables.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les courbes obtenues pour 0,06 mol% et 0,12 mol% de catalyseur ont des allures très proches caractérisées par une vitesse de réaction qui augmente avec l'avancement de la réaction. Elles commencent par un temps d'induction de 8 h suivi d'une production de télomères constantes de 0,2 g/h. Cette valeur identique pour les trois charges catalytiques utilisées indique un régime limité par un phénomène de transfert de matière. La productivité n'est ensuite pas stable sur toute la durée de la réaction. Après 24h de réaction, la vitesse de réaction augmente en effet significativement. Ce phénomène est particulièrement évident sur la courbe obtenue avec la plus forte charge catalytique (courbe bleue). Cette accélération de la vitesse de la réaction de télomérisation est très inhabituelle. Une explication plausible consiste à considérer le caractère amphiphile des monotélomères de glycérol. Ces composés, à forte concentration, sont à même de faciliter la solubilisation du butadiène dans la phase catalytique aqueuse et ainsi de favoriser des cinétiques plus rapides en facilitant la solubilisation du butadiène dans la phase catalytique.

3) Influence de la réduction du catalyseur

Afin de vérifier si la réduction du catalyseur joue bien un rôle sur l'amorçage de la réaction, plusieurs tests ont été mis en place en faisant varier la méthode de réduction. Ces expériences reprennent les conditions initiales suivantes :

Tableau 18 : Conditions opératoires fixes lors des tests sur la réduction du catalyseur

Glycérol	MEK	[Pd] (mol %)	TPPTS/Pd	Dodécane	Température
15 g	10 mL	0,06	5	1 mL	80°C

L'hypothèse est que ce temps est nécessaire pour la réduction du palladium par la phosphine en excès. Pour tenter de minimiser cette période d'activation, des méthodes de réduction concomitantes ont été mises en place.[264,265]

Ainsi, avant que le glycérol et le catalyseur soient mis en contact, ce dernier est solubilisé à l'aide d'une solution de KOH seul ou en présence de $NaBH_4$ comme réducteur.[266] La solubilisation est mise en œuvre dans un tube de Schlenk sous

© 2019 Tous droits réservés.

atmosphère inerte. Le $Pd(acac)_2$ et la TPPTS sont dissous grâce à une solution de potasse. Après un court temps de solubilisation (< 10min), le mélange est ensuite transféré par canule dans le réacteur. Le graphique ci-dessus représente deux tentatives différentes pour réduire le temps d'induction en comparaison d'une expérience menée en conditions classiques.

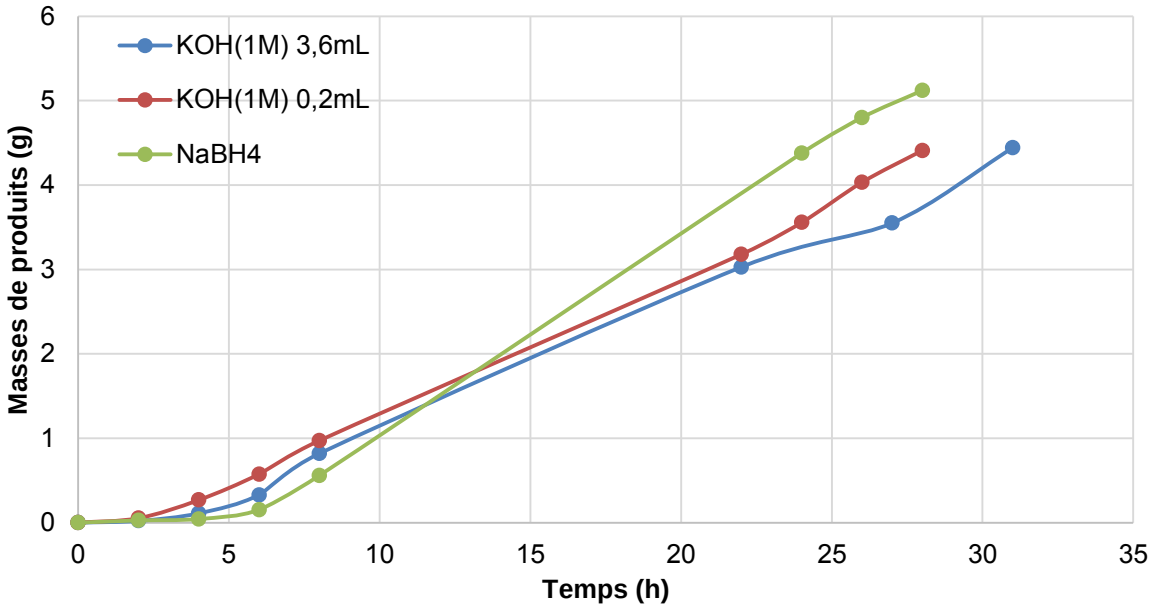


Figure 50 : Evolution de la période d'induction selon différentes méthodes de réductions

Deux essais ont été effectués en présence de KOH (1M) et KOH (6M). Un essai a été effectué en mettant en jeu le $NaBH_4$. Ce réducteur doux a été introduit à hauteur de 4 équivalents par rapport au palladium (14,8 mg). Celui-ci se décompose dans l'eau, l'ajout d'un faible volume de solution basique permet de limiter sa dégradation. D'après la figure 50, aucune méthode ne permet de supprimer ou diminuer significativement la période d'induction. Il est à noter que toutes ces réactions ont mené à des productions de télomères proches en fin de réaction. Pour compléter ces premiers essais, des tests mettant en jeu d'autres réducteurs tels que $LiAlH_4$, l'hydrazine N_2H_4 pourraient être mis en place.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

4) Variation de la température de réaction

Afin de travailler avec des conditions plus douces, des expériences ont été mises en place à des températures plus faibles de 60 °C et 70 °C. Les conditions initiales sont reprises des réactions précédentes comme suit :

Tableau 19 : Conditions opératoires fixes lors de la variation de la température

Glycérol	KOH (1M)	MEK	[Pd] (mol %)	TPPTS/Pd	Dodécane	Temps
15 g	3,6 mL	10 mL	0,06	5	1 mL	28 h

Celles-ci donnent les résultats qui peuvent être comparés dans la figure suivante.

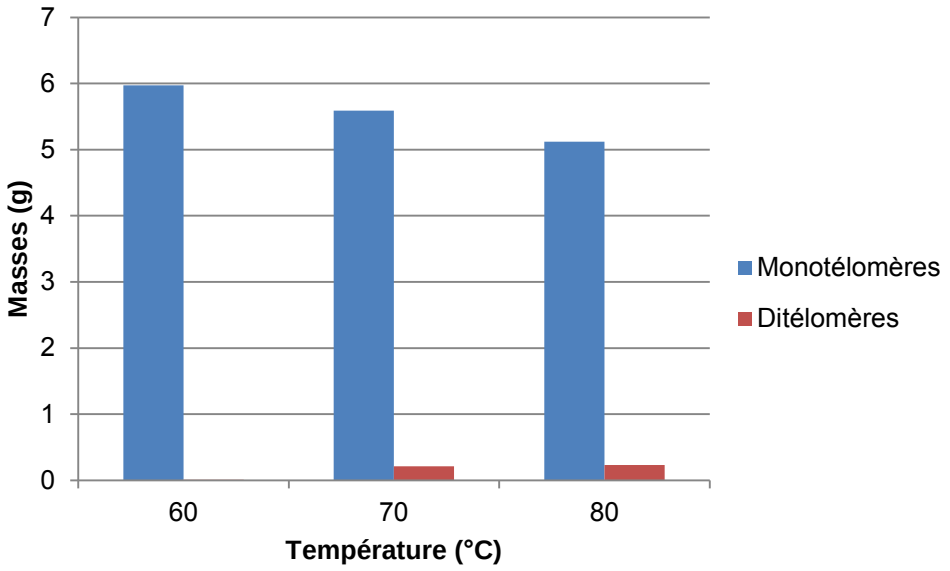


Figure 51 : Production de télomères lors de réactions en continu à différentes températures

D'après les résultats présentés dans la figure 51, la production de monotélomères n'est que très peu influencée par la température après 28 h de réaction. On observe une légère diminution de la quantité de télomères avec l'augmentation de la température qui pourrait s'expliquer par une concentration plus importante du butadiène dans la phase catalytique lorsque la température est plus faible. De même, les ditélomères sont toujours synthétisés mais en très faible quantité. Il est à noter que la production de ditélomères à 60°C est pratiquement nulle.

Au vu de ces résultats, la réaction peut très bien être effectuée à plus basse température. Cependant, comme l'étude a été basée sur une valeur de 80°C, les

© 2019 Tous droits réservés.

futures expériences seront effectuées à cette température afin de comparer les résultats à ceux déjà obtenus.

5) Influence du volume de co-solvant

Pour la réaction standard, la phase organique est constituée de 10 mL de MEK. Afin d'observer l'influence de la quantité de co-solvant, le volume de MEK a été réduit à 5 mL et 1 mL lors de deux essais. Les autres conditions de réactions sont les suivantes.

Tableau 20 : Conditions opératoires fixes lors de l'étude sur le co-solvant

Glycérol	KOH (1M)	[Pd] (mol %)	TPPTS/Pd	Dodécane	Température
15 g	3,6 mL	0,06	5	1 mL	80°C

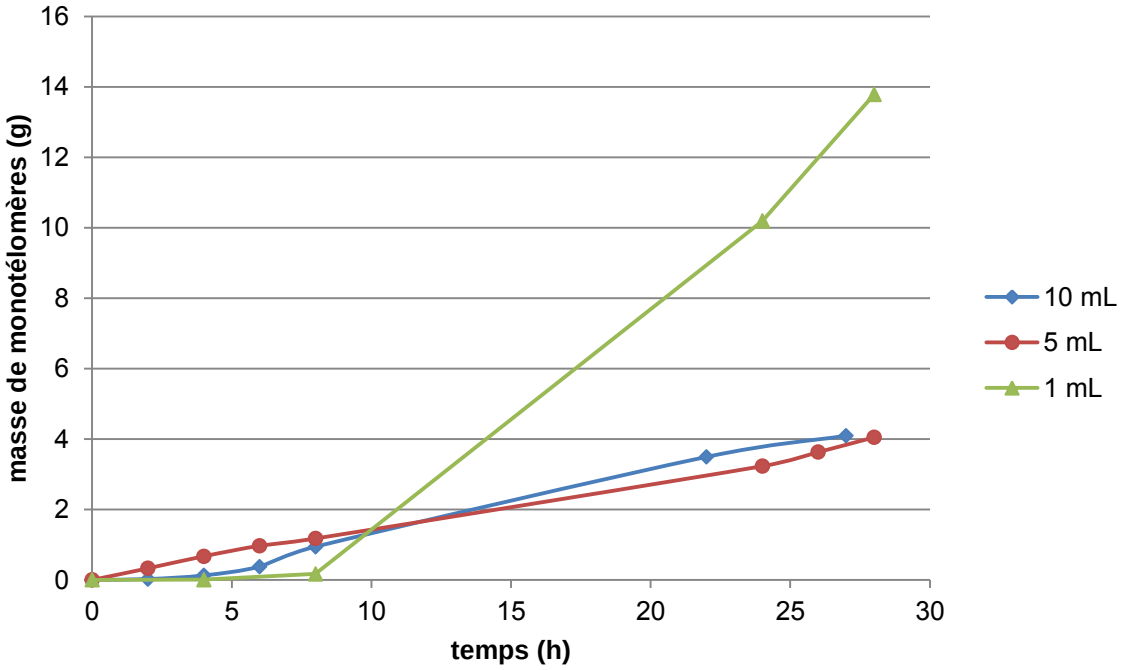


Figure 52 : Production de monotélomères de glycérol au cours du temps en fonction du volume de co-solvant introduit

Les réactions sont réalisées sur un temps plus court de 28 h. Sur le graphique est représentée la période de 0 à 28 heures, permettant de comparer l'extraction des

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

produits formés ainsi que leurs masses. La réaction standard (courbe bleue) conduit à un peu plus de 4 grammes de télomères. Cette production est similaire lorsque le volume de phase organique est divisé par 2 (courbe rouge). La courbe verte correspond à la réaction effectuée avec 1 mL de butanone. En présence de cette quantité de butanone, une quantité triple de télomères par rapport aux autres tests a été obtenue. Cette réactivité plus importante s'accompagne d'une perte de sélectivité qui correspond à une proportion de ditélomères de glycérol beaucoup plus importante. Pour la réaction avec 10 mL de MEK, la quantité de ditélomères atteint 0,13 g. Avec le volume le plus faible de co-solvant, la production augmente jusqu'à 0,8 g sur 28 h de réaction.

Ce paramètre est à prendre en compte car ces produits sont moins intéressants industriellement et difficilement séparables du produit cible. Cette différence de sélectivité peut être due à l'extraction moins efficace des monotélomères de la phase organique. Toutefois, la présence de ces télomères dans la phase aqueuse permet une meilleure solubilisation du butadiène qui explique l'obtention de cinétiques plus rapides.

6) Réaction en continu avec extraction de phase.

L'objectif final est de réaliser un procédé de synthèse en continu pour la synthèse sélective de monotélomères de glycérol à basse pression de butadiène. Une réaction a été conçue dans le but de simuler un réacteur en continu. Le principe est de prélever régulièrement la totalité de la phase organique bien avant la conversion totale du glycérol afin de bénéficier d'une sélectivité optimale en monotélomères. 3 g de glycérol correspondant à la quantité de glycérol converti ainsi que 10 mL de co-solvant sont ensuite rajoutés dans le réacteur. Les étapes d'extraction du solvant puis rajouts des réactifs sont réitérés plusieurs fois dans le but de mettre en évidence la recyclabilité du système catalytique sur plusieurs séquences.

La réaction est effectuée en prenant comme conditions de départ celles du tableau suivant :

© 2019 Tous droits réservés.

Tableau 21 : Conditions de réaction pour l'essai avec l'extraction de phase

Glycérol	KOH (1M)	MEK	[Pd] (mol %)	TPPTS/Pd	Dodécane	Température
15 g	3,6 mL	10 mL	0,06	5	1 mL	80°C

Les prélèvements sont effectués toutes les 24 h et les télomères présents en phase organique sont quantifiés par GC.

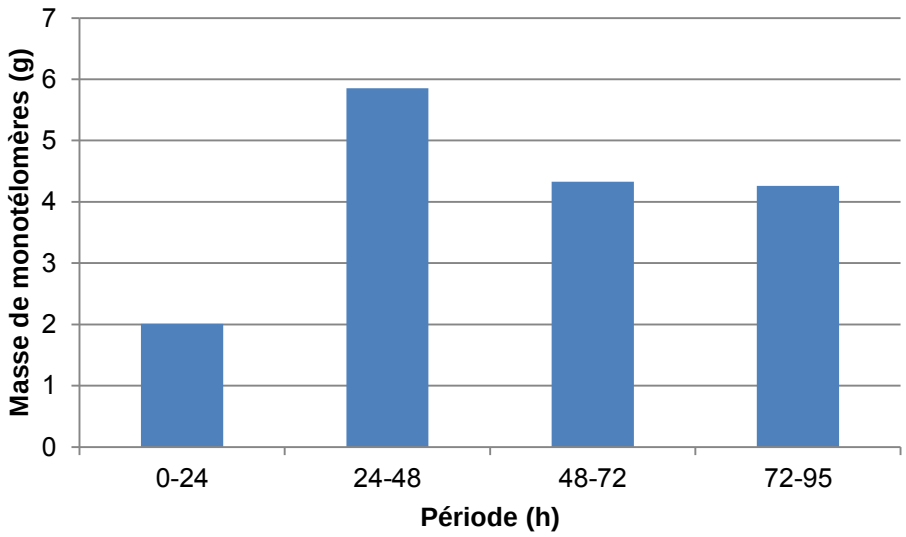


Figure 53 : Production de monotélomères au cours du temps

Ce graphique présente la production en monotélomères sur différentes périodes de temps. Pendant les premières 24 h, la production de monoéthers est faible (2 g) en raison du temps d'induction de 8 heures. Durant les 24 h suivantes (période 2), la réaction produit près de 3 fois plus de monotélomères. Après le second changement de phase organique, la quantité de produit décroit et 4,33 g de monotélomères sont obtenus. Au troisième cycle, la quantité de télomères obtenue est très similaire au cycle précédent. Cette expérience montre que le système catalytique est recyclable sur plusieurs cycles tant qu'un apport en glycérol est effectué.

Dans l'optique de vérifier si la réaction de télomérisation en continu du butadiène est possible avec d'autres composés, d'autres polyols ont été testés.

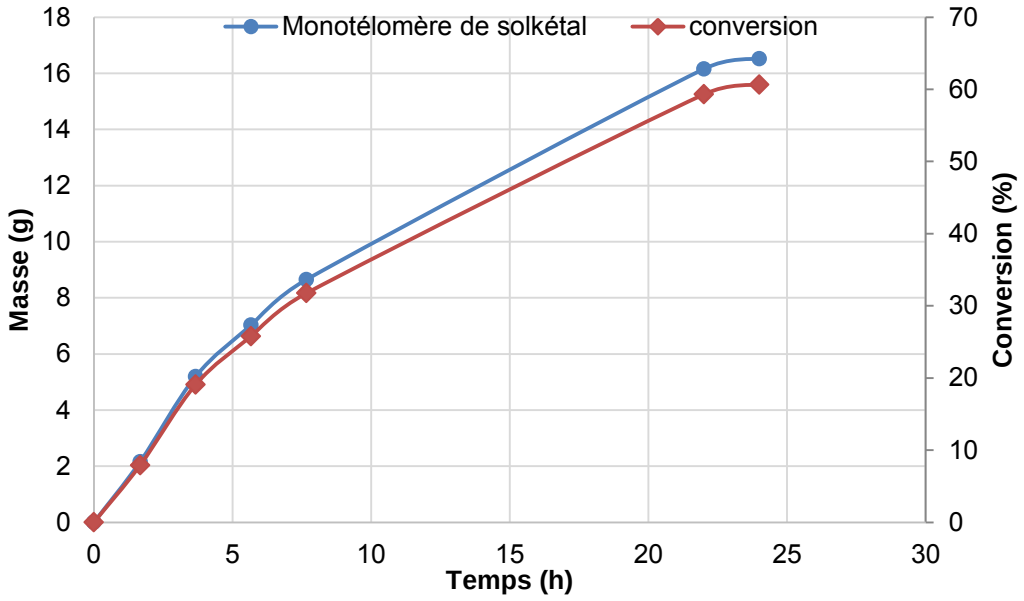
© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

C. Etude sur d'autres alcools

1) Cas du solkétal

Des réactions ont été mises en place avec le solkétal dans le nouveau réacteur et analysées au cours du temps. Cet essai est réalisé sur une quantité de 15 grammes pour pouvoir comparer au glycérol. Aucun co-solvant organique n'a été ajouté, le polyol étant miscible avec la MEK. Il ne s'agit pas dans ce cas de conditions biphasiques, le système est parfaitement homogène dans les conditions de réaction. Le pré-catalyseur est le palladium bis(acétylacétonate) avec la triphénylphosphine comme ligand. Enfin un flux constant de butadiène de 2 mL/min est délivré dans le réacteur.



Solkétal = 0,113 mol ; butadiène = 2,2 mL/min ; base = KOH (1M) ; V (Base) = 3,6 mL ; [Pd] = 0,06 mol% ; L/[M] = 5 ; L = PPh_3 ; t = 24 h ; T = 80°C

Figure 54 : Conversion du solkétal et quantité de monotélomères de solkétal formés au cours du temps

Ce graphique met en évidence la formation très rapide de télomères de solkétal par rapport aux télomères de glycérol et ce, dès les premières minutes de réaction (pas de temps d'activation). En effet, en comparaison des différentes réactions réalisées

© 2019 Tous droits réservés.

avec son homologue non protégé, les 8 premières heures permettent de produire environ 9 grammes du produit ciblé. Le changement de ligand pour la triphénylphosphine pourrait expliquer l'absence de temps d'induction.[81] La réaction permet, au bilan, la production de 16,5 grammes de monotélomères de solkétal au bout de 24 heures, ce qui correspond à 60% de conversion.

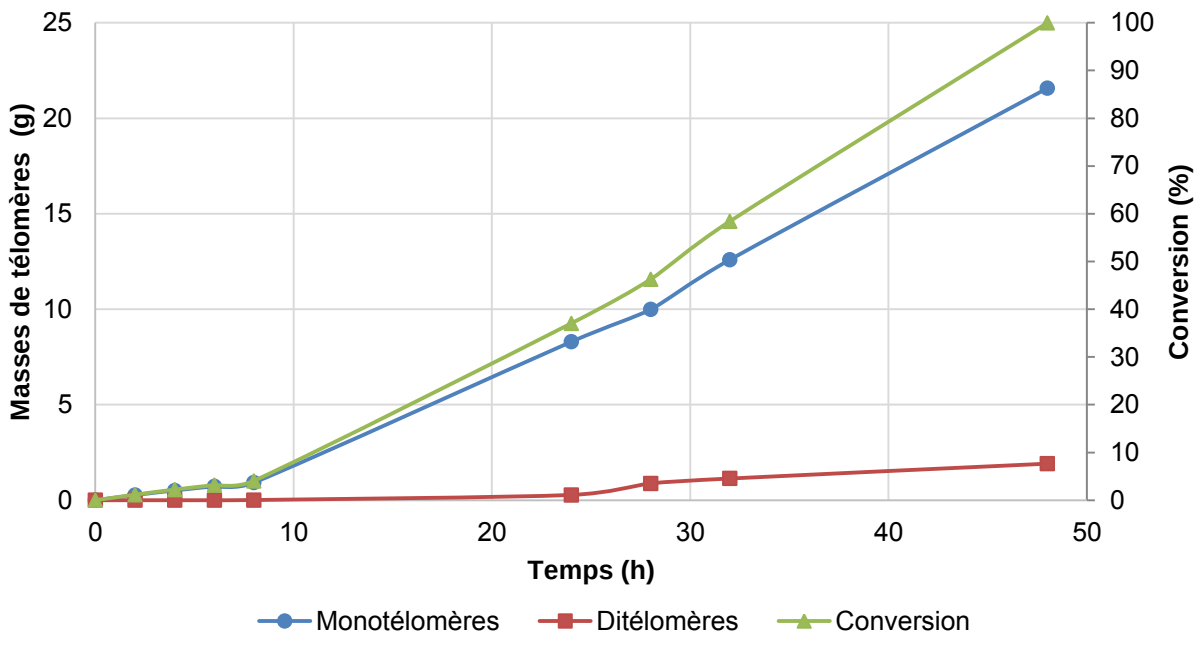
Le solkétal conduit à une sélectivité totale en monotélomères et la réaction mène à de très bonnes conversions (60%) en peu de temps. Un inconvénient à cette réaction est que le monotélomère est miscible avec le solkétal. Afin de les séparer, le produit doit être distillé sous vide. Le catalyseur ainsi que le réactif n'ayant pas réagi ne sont donc pas recyclables pour des expériences ultérieures.

2) Cas de l'isosorbide

Une réaction en continu réalisée avec ce diol a été préparée dans le réacteur comportant la cane plongeante. Celle-ci met en œuvre, le catalyseur au palladium ainsi que le ligand TPPTS, la réaction est effectuée en milieu isosorbide aqueux. Dans cette expérience, le choix du co-solvant s'est porté sur un liquide beaucoup plus apolaire et totalement non miscible avec l'eau. Cette phase organique est constituée d'un volume de 10 mL de toluène qui permet d'extraire totalement les monotélomères d'isosorbide immédiatement après leur synthèse.

Des prélèvements ont été réalisés à différents temps. Ces échantillons permettent d'analyser la teneur en produit souhaité et ainsi calculer une conversion de l'isosorbide. Ces résultats sont reportés dans la figure 55 suivante.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



Isosorbide = 0,09 mol ; butadiène = 2,2 mL/min ; base = KOH (1M) ; V (Base) = 3,6 mL ; [Pd] = 0,06% mol ; L/ [M] = 5 ; L = TPPTS ; T = 80°C ; toluène = 10 mL

Figure 55 : Production des télomères et conversion de l'isosorbide au cours du temps

D'après les analyses, cette réaction mène à une conversion de 99% en isosorbide après 50 h. L'isosorbide est transformé en grande partie en monotélomères qui sont les produits souhaités avec un ratio mono/di égal à 97/3. Un temps d'induction de 8 heures est présent comme lors de la réaction avec le glycérol. Après cette période d'induction, les produits sont formés rapidement pour atteindre une quantité de 21,5 grammes en fin de réaction, ce qui correspond à 94% de rendement. Sa production est linéaire à hauteur de 0,5 g/h sur 40 heures.

En ce qui concerne les ditélomères, une très faible quantité est formée à partir de 24 heures de réaction. En fin de réaction, la quantité de ce composé est de 2 grammes, ce qui représente 8% de la masse totale. Même si cela reste faible, la synthèse de ce sous-produit pourrait être évitée si la phase organique est renouvelée au cours de la réaction.

Contrairement à la réaction avec le glycérol, la vitesse de réaction n'augmente pas au cours du temps. Ce phénomène est certainement dû à la présence d'un volume d'eau plus important qui empêche l'augmentation de la concentration du catalyseur dans la phase réactive.

© 2019 Tous droits réservés.

D. Etude du couplage des réacteurs

Le couplage des réacteurs s'effectue entre le réacteur hétérogène qui permet la synthèse de butadiène biosourcé et le réacteur homogène (catalyse biphasique) permettant de mettre en œuvre la réaction de télomérisation. Pour ce couplage, quelques changements sont nécessaires et vont influer sur la réaction. Ceux-ci sont décrits succinctement dans la partie suivante.

1) Présentation du couplage

Le réacteur de catalyse hétérogène est géré par un second doctorant qui a travaillé sur l'étude de la transformation de l'éthanol en butadiène. Ce réacteur est placé sur un bâti comportant plusieurs composants. Tout d'abord, un réservoir d'éthanol muni d'une pompe permet l'injection de micro-gouttelettes d'éthanol dans le circuit menant au réacteur. Ce dernier est un tube en verre muni d'un fritté sur lequel est déposé le catalyseur solide. Il est ensuite placé dans un four tubulaire qui permet de chauffer à la température souhaitée de 400°C. Dans ce système, un flux d'hélium permet le transport de tous les composés, que ce soit le réactif ou les produits qui sont synthétisés lors de la transformation. À la sortie du four tubulaire, une connectique en métal calorifugé permet le transfert du gaz vers un condenseur. Celui-ci est réalisé en plaçant un tube de Schlenk muni d'une spirale de Graham dans un bain de glace. Son rôle est d'abaisser la température du flux afin d'éviter la formation de points chauds dans le réacteur homogène. Il sert aussi à purifier le butadiène gazeux en liquéfiant les sous-produits qui sont formés lors de la synthèse (acétaldéhyde, crotonaldéhyde, butanol). Ensuite, le flux d'hélium constant entraine le butadiène ainsi que les sous-produits de réaction qui ne se sont pas condensés (éthylène, hydrogène, propylène) dans le réacteur de catalyse homogène.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

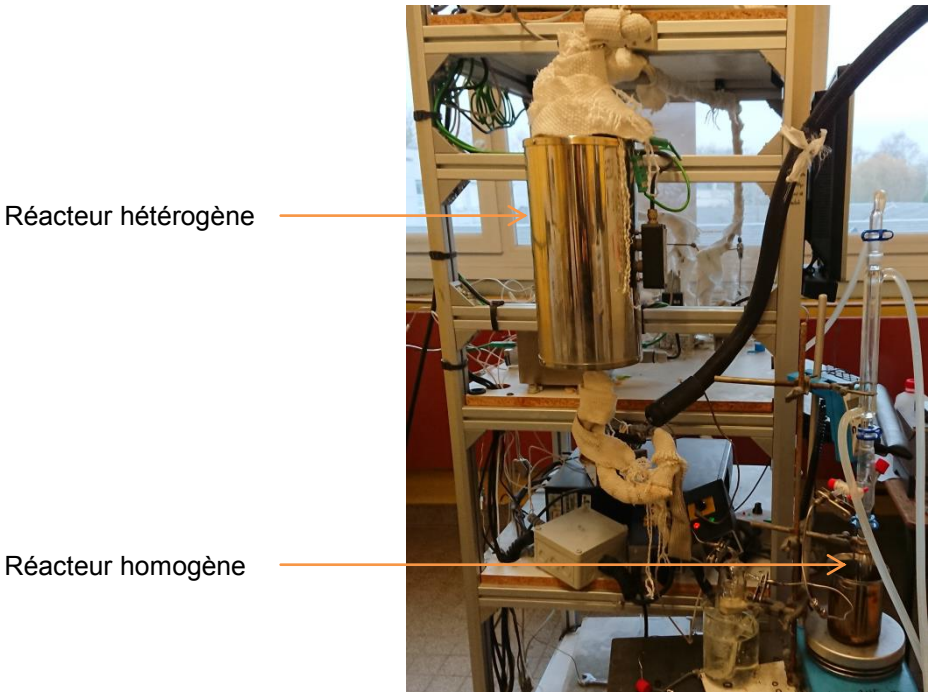


Figure 56 : Couplage des réacteurs hétérogène et homogène

2) Télomérisation en présence d'acétaldéhyde

La synthèse de butadiène en partant de l'éthanol peut conduire à de nombreux sous-produits comme des alcools, de l'éthylène ou encore des aldéhydes. Lors de la catalyse, un seul sous-produit est synthétisé de façon assez importante pour être observable par les analyses GC en ligne : l'acétaldéhyde. Au cours de la réaction, la quantité d'acétaldéhyde produite augmente faiblement à cause de la désactivation du catalyseur hétérogène.[176,267] A noter que du dihydrogène est aussi formé en grande quantité mais celui-ci n'est pas visualisable sur les chromatogrammes.

Dans le but de vérifier si celui-ci n'interfère avec le catalyseur de télomérisation, un essai de télomérisation en autoclave en présence d'acétaldéhyde a été effectué. La réaction implique le glycérol, du butadiène et une quantité de 20% en masse d'acétaldéhyde par rapport au polyol. D'après les analyses réalisées par GC, seuls les télomères de glycérol ainsi que les produits de départ sont détectés. Cette réaction non optimisée permet d'avoir des monotélomères ainsi que des ditélomères respectivement présents à hauteur de 59 % et 27 %.

© 2019 Tous droits réservés.

Ce résultat prouve qu'une grande quantité d'acétaldéhyde introduite au début de la réaction ne gêne pas la synthèse d'octadiènyléthers de polyol.

3) Réactions de couplage

a) Tests préliminaires :

Le but de la réaction de couplage est de vérifier si ce procédé permet de réaliser la télomérisation avec le butadiène brut obtenu lors de la transformation du bio-éthanol à faible pression. Le solkétal étant le produit qui a permis les meilleures conversions lors de l'étude précédente, il a été sélectionné pour les tests de couplages. Avec ce composé, le précurseur catalytique $Pd(acac)_2$ ainsi que la triphénylphosphine ont été utilisés dans des conditions similaires aux expériences préalables. Ce système comporte quelques avantages. Le premier est qu'un temps d'induction très court a été observé lors de l'utilisation du couple Pd/TPP. Un second point important est que le butadiène est potentiellement plus soluble dans le solkétal que dans le glycérol. Ceci aura pour effet d'augmenter le transfert de matière et donc de favoriser la réaction de télomérisation.

Le butadiène est synthétisé dans le réacteur hétérogène grâce à un débit entrant de 0,02 mL/min d'éthanol liquide dans 22,5 mL/min d'hélium gazeux afin de correspondre à une quantité de butadiène introduite dans le milieu réactionnel similaire aux tests préliminaires en continu. Dans ces conditions le flux entrant dans le réacteur hétérogène correspond à un ratio molaire de 75% en hélium et 25% d'éthanol. L'apport en butadiène est légèrement supérieur avec un flux de 0,128 mmol/min au lieu de 0,104 mmol/min et celui d'hydrogène est d'environ 0,128 mmol/min.

Malheureusement après 24 h de réaction, aucune conversion du solkétal n'est observée. Le catalyseur quant à lui se dégrade en formant du palladium(0) inactif. D'après les réactions effectuées avec le réacteur hétérogène, la synthèse de butadiène se fait immédiatement lorsque le flux d'éthanol est introduit. Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer ce résultat.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

- Une explication logique serait que la pression partielle du butadiène joue un rôle important sur la cinétique de la réaction. En effet, au cours des tests précédents, le flux de gaz était du butadiène pur tandis que dans le cas du couplage de réacteur, le butadiène est fortement dilué dans l'hélium.

- Une seconde hypothèse serait qu'un sous-produit de la réaction serait susceptible d'empoisonner le catalyseur. Bien que l'acétaldéhyde soit le sous-produit majoritaire, d'autres composés sont synthétisés. Même produits en faible quantité, ces composés peuvent bloquer le cycle catalytique.

- Enfin, les sous-produits peuvent aussi effectuer des réactions secondaires comme par exemple l'hydrogénation du butadiène en butène ou butane grâce au dihydrogène.

Afin de vérifier ces hypothèses, des expériences ont été mises en place.

b) Réaction sous pression d'hydrogène

Dans un premier temps, une réaction de télomérisation en présence d'une grande quantité d'hydrogène a été effectuée en autoclave. L'hydrogène étant le sous-produit le plus important en termes de quantité produite, ce test permettra de simuler l'apport de gaz du réacteur hétérogène vers la réaction homogène.

Pour ce faire, une expérience standard a été préparée dans un autoclave de 80 mL. Le butadiène pétrosourcé pur est condensé puis introduit sous forme liquide dans l'enceinte réfrigérée puis le dihydrogène est injecté sous forme gazeuse jusqu'à 30 bar de pression.

L'analyse du milieu réactionnel montre qu'en présence d'une grande quantité d'hydrogène, aucun télomère de solkétal n'est formé. Cela démontre bien que l'hydrogène a un fort effet négatif sur la catalyse homogène. Une explication possible serait que ce sous-produit peut réagir avec le butadiène afin de former du butène ou du butane en présence de palladium.

© 2019 Tous droits réservés.

c) Réaction de couplage en deux temps

Une seconde expérience a été réalisée avec du butadiène condensé provenant du système catalytique hétérogène. 1 mL de produit a été liquéfié grâce à un bain d'acétone refroidi à -50°C par de l'azote liquide. Ce condensat est ensuite utilisé lors d'une réaction de télomérisation du solkétal en autoclave en présence de 1% de catalyseur à 80°C. Ce test a pour but de vérifier qu'aucun autre sous-produit n'intervient lors de la réaction. En fin de réaction, l'analyse GC du brut réactionnel ne fait apparaître aucun produit.

Le problème principal de ce système est qu'aucune analyse du condensat ne peut être effectuée ce qui mène sans doute à une surestimation du butadiène présent. Le liquide obtenu est moins pure que ce qui était estimé c'est pourquoi aucune conversion du solkétal n'est observée.

Afin de vérifier si ce couplage est toujours réalisable, d'autres tests doivent être mis en place ultérieurement. Par exemple, une condensation plus longue du flux sortant du procédé « ethanol to butadiene » afin d'obtenir plus de produit et de l'analyser par GC à basse température. De même d'autres recherches se basant sur le procédé hétérogène comme le ratio éthanol/hélium pourraient contribuer à améliorer les performances de l'étape de catalyse homogène.

IV. Conclusion

Avec l'élaboration d'un nouveau réacteur homogène, la réaction de télomérisation en continu a été principalement focalisée sur le glycérol et son analogue protégé. Ces réactions mettant en jeu un flux de butadiène pur ont permis d'obtenir de bons rendements et de bonnes sélectivités en monoéthers souhaités. Cependant, un temps d'induction important est observable avec le catalyseur Pd/TPPTS. Ce délai présent au début de la réaction empêche toute transposition à un niveau industriel. D'autres tests pourraient être réalisés avec différents pré-catalyseur comme le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) ou le $Pd_2(dba)_3$.

D'après l'optimisation réalisée, nous n'avons pas réussi à réduire cette période d'induction malgré diverses méthodes de réduction testées. D'autres réactions sont

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

néanmoins envisageables avec des réducteurs plus forts ou de natures différentes. Ces expériences nous ont aussi permis d'observer que la télomérisation en continu s'effectue très bien à plus basse température et en système biphasique renforcé par un faible volume de co-solvant.

Des tests similaires ont été réalisés avec le solkétal ainsi que l'isosorbide avec des résultats tout à fait satisfaisants. Pour l'isosorbide, le couple catalytique Pd/TPPTS est utilisé comme avec le glycérol. A l'instar de ce dernier, un temps d'induction de 8 heures est observable en début de réaction. En ce qui concerne le solkétal, qui met en jeu le couple Pd/PPh_3, aucun temps d'induction n'est décelable et une conversion immédiate du réactif est visible. Ainsi, les conversions respectives sont très importantes et les réactions mènent à de très bonnes sélectivités en monoéthers.

Lors du couplage des réacteurs, la réaction ne permet pas la synthèse de télomères de solkétal. Ce phénomène peut être dû à plusieurs causes telles que la dilution du butadiène, la dégradation du catalyseur ou encore l'empoisonnement de ce dernier par des sous-produits. Cependant, toutes ces hypothèses n'ont pu être testées durant cette étude.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

CHAPITRE V :
Monotélomère de glycérol : un nouveau monomère pour la préparation de polymères

© 2019 Tous droits réservés.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Afin de valoriser les différents éthers de polyols synthétisés via la réaction de télomérisation du butadiène, des réactions de polymérisation ont été effectuées dans le but de synthétiser des résines alkydes. Les résines alkydes sont définies comme étant des polymères de masses moyennes situées entre 3000 et 100 000 g/mol.[268] Ce sont des polyesters obtenus par polycondensation entre un polyol, un diacide et un acide gras. L'acide gras est dans un premier temps mis en réaction avec le glycérol. Suivant une réaction d'estérification, un monoester est ainsi synthétisé et c'est le diol résultant qui est impliqué dans un second temps dans une réaction de polycondensation avec le diacide ou l'anhydride d'acide (schéma 41). Ce type de résine alkyde est utilisé dans des formulations de peintures. Les doubles liaisons de l'acide gras sont en effet impliquées dans un second temps dans des réactions de réticulation impliquant des étapes d'oxydation des groupements méthyléniques allyliques.[269,270] Cette étape de réticulation est en général améliorée par la présence d'un additif dit « siccatif ».[271] Lorsque l'acide gras est saturé, la résine alkyde est couplée à une autre résine thermodurcissable.

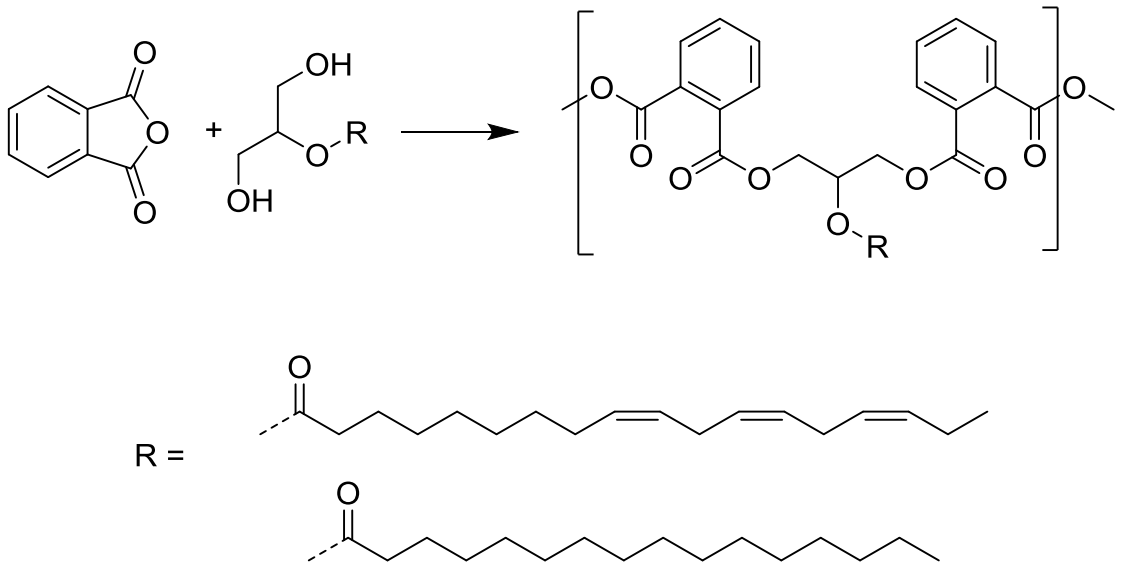


Schéma 41 : Exemple de réaction de synthèse de résine alkyde entre l'anhydride phtalique et un monoester de glycérol[269]

Les résines réticulées forment ainsi, au contact de l'air et après séchage des solvants, des films qui assurent la tenue de la peinture sur le support ainsi que sa

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

résistance vis-à-vis des contraintes extérieures (variations de températures, lessivages).

La structure du monotélomère de glycérol est comparable à celle de l'ester de glycérol impliqué dans la préparation du polymère. La présence des deux insaturations est propice aux réticulations telles que celles impliquées dans le cas des résines alkydes. La chaîne octadiényle est par contre de taille moins importante que dans le cas des esters gras. Les acides gras employés ont en effet des tailles de chaînes qui peuvent être 10 à 22 carbones. Le greffage de la chaîne au glycérol est de plus assuré par la présence d'une fonction éther. Contrairement à la fonction ester, cette dernière a l'avantage de présenter une meilleure résistance à l'hydrolyse.

Ce chapitre, a pour objectif de mettre en évidence la faisabilité de la synthèse de résines par polymérisation entre des monoéthers de glycérol préalablement synthétisés et un diacide. Plusieurs résines ont été obtenues en variant la nature du diacide utilisé ainsi que les conditions opératoires. Les composés ont été caractérisés par RMN ^{1}H ainsi que par GPC afin d'évaluer les longueurs de chaînes.

© 2019 Tous droits réservés.

I. Bibliographie sur la réaction de polycondensation

A. Polymérisation par polycondensation

Les polymères peuvent être synthétisés de différentes façons, soit par réactions de polymérisation en chaine qui peuvent être de type radicalaire, anionique, ou cationique, soit par polymérisation par étapes dans laquelle la croissance des chaînes polymères résulte de réactions de condensation entre molécules de tous degrés de polymérisation. Dans cette étude, l'accroissement des chaines se fera par polycondensation d'un diol avec un composé contenant deux fonctions acides carboxyliques afin de former des fonctions esters (schéma 42). Ces polyesters peuvent avoir différentes propriétés selon le nombre d'unités, les réactifs ainsi que le catalyseur utilisés.

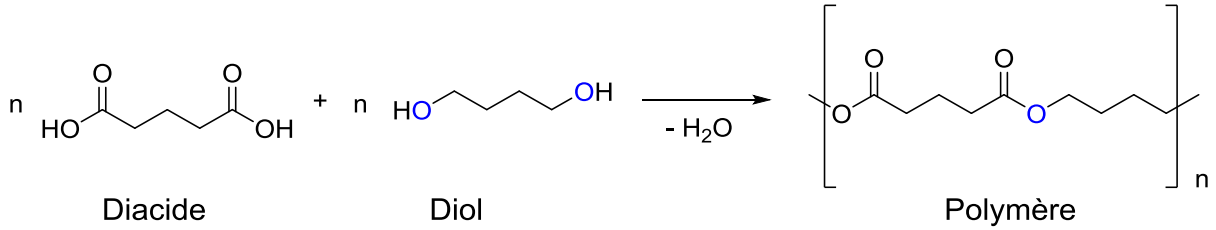


Schéma 42 : Représentation d'une réaction de polycondensation pour former un polymère

Carothers a réalisé la synthèse en 1930 de polyesters aliphatiques à partir de l'acide succinique.[272] En utilisant un procédé de distillation en continu, il a éliminé l'eau produite lors de l'estérification afin de déplacer l'équilibre pour former le polymère. Ces polymères atteignaient une masse molaire de l'ordre de 5000 g/mol. Par la suite, Flory *et al.* améliorent la réaction de formation des polyesters aliphatiques en utilisant un chlorure de diacide comme réactif de départ.[273] Ceux-ci ont l'avantage d'être plus réactifs mais comportent le gros inconvénient de former des sels comme sous-produits. Ces sels doivent être enlevés du milieu réactionnel et traités ce qui engendre des coûts supplémentaires pour l'industrie.

Un point important lors de la polycondensation est que celle-ci est une réaction équilibrée. Il est ainsi nécessaire de retirer l'eau formée durant la réaction afin de déplacer l'équilibre vers la formation des esters. C'est dans ce but que des réactions

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

à pression réduite peuvent être mises en place afin de faciliter l'évaporation du sous-produit formé.

Dans cette chimie de polycondensation, plusieurs approches possibles sont présentées succinctement dans le paragraphe suivant.

B. Méthodes de polymérisation :

Polymérisation directe par voie fondue :

La polymérisation directe par voie fondue est la méthode la plus simple et la plus directe conduisant à la formation de polyesters. De nombreux polymères comme le PBS (poly(butylène succinate)) ou le PET (poly(téréphtalate d'éthylène)) sont synthétisés de cette manière. Cette synthèse comporte deux étapes, la première correspond à une réaction d'estérification à une température comprise entre 150 et 200°C sous léger vide ou à pression atmosphérique. La seconde étape est la polycondensation qui permet de convertir des oligomères en polymères, elle peut avoir lieu en présence d'un catalyseur et sous vide important afin d'éliminer l'eau formée lors la réaction.[274–276]

Polymérisation avec solvant :

La polymérisation en solution a lieu après dissolution des différents monomères dans un solvant tel que le xylène ou le décahydronaphtalène (décaline). Ces solvants utilisés conjointement avec un montage Dean-Stark permettent de réaliser la distillation azéotropique de l'eau afin de l'extraire du milieu réactionnel. Ishii *et al.* ont réalisé la synthèse du PBS grâce à cette méthode.[277] Leur procédé consiste à mélanger les différents monomères avec le catalyseur puis de les chauffer à 120°C pendant 1 h. Suite à cela, le solvant est ajouté lentement puis la réaction est chauffée à reflux entre 24 et 72 h. D'après l'auteur, la sélection du solvant se fait selon plusieurs critères. Tout d'abord, les réactifs ainsi que le catalyseur doivent être solubles dans celui-ci. De plus, le polymère produit ne doit pas être soluble dans le solvant afin de former un système biphasique simplifiant la récupération.

© 2019 Tous droits réservés.

Zhu *et al.* ont utilisé du tamis moléculaire dans le milieu réactionnel afin d'améliorer l'élimination de l'eau formée.[278]

Polymérisation par transestérification :

Cette méthode de synthèse est principalement utilisée lors de la formation du poly(éthylène téréphtalate). Elle résulte de l'utilisation du diesterméthylé afin de ne plus former de l'eau mais du méthanol en tant que sous-produit. Cette réaction est réalisée sous vide à haute température dans le but d'évaporer le méthanol du milieu au fur et à mesure qu'il se forme. Ce procédé comporte quelques avantages comme l'utilisation des produits de départ moins purs ainsi que l'évaporation du méthanol qui nécessite moins d'énergie que l'eau. Cette méthode permet d'obtenir des polymères de très hautes masses moléculaires.

Lors de notre étude, les éthers synthétisés précédemment pourront être utilisés lors de réactions de polycondensation. Dans un premier temps, ces réactions ont été effectuées avec le monotélomère de glycérol. Aussi, ces expériences nécessitent la présence de co-monomères diacides. Des diacides ont été sélectionnés d'après différents polymères déjà connus et en fonctions de leurs points de fusion.[238,279]

C. Co-monomères utilisés :

Afin de synthétiser les polymères, l'introduction de composés diacides en tant que co-monomères est nécessaire. Certains diacides sont utilisés pour la synthèse de polymères ayant un très grand intérêt dans la vie quotidienne comme la fabrication de bouteilles en PET, la fabrication de Nylon® ou encore de fibres textiles. Quelques-uns de ces diacides sont utilisés lors de l'étude et sont présentés succinctement ci-dessous. D'un autre côté, les diols synthétisés préalablement par télomérisation sont utilisés en tant que seconde brique monomérique afin d'obtenir des résines.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

1) Acide phtalique

L'acide phtalique a été découvert dans les années 1830 et sa synthèse consiste à effectuer une oxydation du naphtalène provenant du pétrole. De nombreuses variations de cette oxydation ont été réalisées au cours du temps. Celles-ci diffèrent par leurs méthodes et l'utilisation de divers acides. Historiquement, la préparation de ce composé se réalise grâce à de l'acide sulfurique avec un catalyseur au sulfate de mercure(II) mis en présence de naphtalène.[280] Cette réaction se déroule sous flux d'air sec et de vapeur de naphtalène à 450°C.[281] Le naphtalène permet d'obtenir un rendement de 90% en anhydride phtalique.[282]

En 1958, un brevet américain concernant la synthèse de différents composés aromatiques polyacides est déposé par A. Saffer.[283] Celui-ci décrit la synthèse d'acide phtalique, d'acide isophtalique ainsi que d'acide téréphtalique. Afin de réaliser la synthèse d'acide phtalique l'inventeur prend comme réactif des composés benzéniques substitués en *ortho*-comme l'*o*-xylène, l'*o*-cymène ou encore l'*o*-diéthylbenzène. Les oxydations sont menées entre 170° et 225°C en présence d'oxygène ainsi que d'un catalyseur au manganèse conjointement utilisé avec du brome.

Au niveau industriel l'acide phtalique ainsi que ses isomères sont utilisés principalement dans la synthèse de polymères[284–286]ou de résines.[281,287] Le plus connu est le PET, un polymère translucide qui résulte de la polycondensation de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique qui est présent dans les bouteilles d'eau.[288]

2) Acide glutarique

Le second composé impliqué dans des réactions de polymérisation est l'acide glutarique. Celui-ci est un diacide linéaire comportant une chaine de 5 carbones. Ce produit peut être synthétisé en partant de nombreux réactifs différents.[289–291] Cependant, un brevet récent de Boussie *et al.*[292] permet la production d'acide glutarique en partant de matériaux contenant des glucides. La synthèse de l'acide glutarique commence par l'oxydation d'un pentose en acide pentarique grâce à un catalyseur de platine sur alumine et sous atmosphère oxygène.[293] Cette première

© 2019 Tous droits réservés.

réaction permet la transformation de différents pentoses avec des rendements variant de 14% à 46%. Cette acide subi ensuite des réactions d'hydrodésoxygénation en présence d'un catalyseur, une source d'halogène (HBr, HI) et de dihydrogène (schéma 43). Cette seconde étape mène à un rendement en acide glutarique entre 24% et 41%.

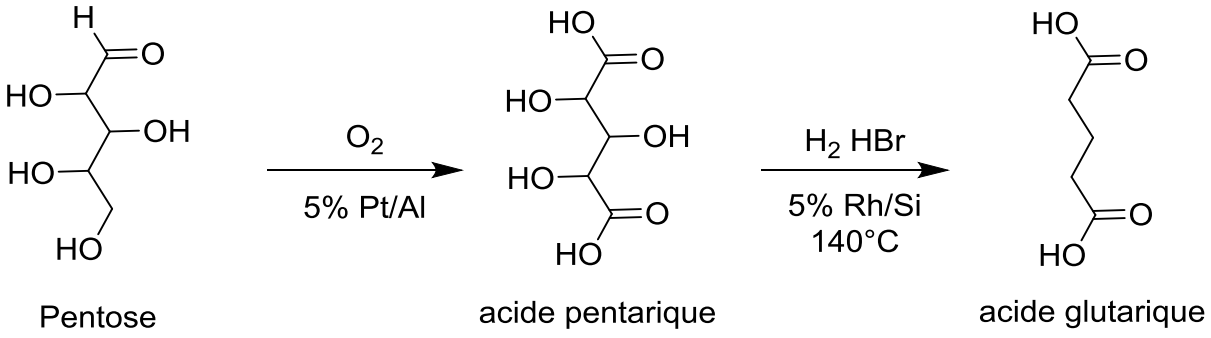


Schéma 43 : Voie de synthèse de l'acide glutarique en partant de pentose

Plus récemment, Hinton *et al.* ont effectué des oxydations de pentoses grâce à de l'acide nitrique concentré (70%). Cette méthode d'oxydation a été menée sur plusieurs pentoses et les rendements ne dépassent pas les 50%.[294]

La majeure partie du temps, l'acide glutarique est utilisé en tant que plateforme chimique afin d'être transformé en 1,5 diol[295] ou en 1,5 diamine pour leur utilisation en tant que monomère dans des polymères (polyesters,[296–298] polyamide[299]) après transformation.

Ces dernières années deux publications sont parues sur la synthèse de l'acide glutarique, la première écrite par Zhang *et al.*[300] fait état de la désamination de l'acide glutamique grâce à l'acide hydrophosphoreux (H_3PO_2) après introduction d'acide sulfurique (H_2SO_4) et du nitrite de sodium ($NaNO_2$). De leur côté, Vafaeezadeh *et al.*[301] réalisent l'oxydation du cyclopentène par de l'eau oxygénée en milieu ionique grâce à la présence d'un catalyseur à base de tungstène. Cette expérience a fait l'objet d'optimisation concernant l'acide mis en jeu, mais aussi le temps de réaction et le ratio molaire d'oxydant. Le meilleur rendement de 91% est atteint avec 2 équivalents de H_2O_2 par rapport réactif, d'acide trifluorométhanesulfonique et après 15 h à 80°C (schéma 44). Ce système a pour

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

avantage d'être recyclage plusieurs fois et ne forme que de l'eau en tant que sous-produit.

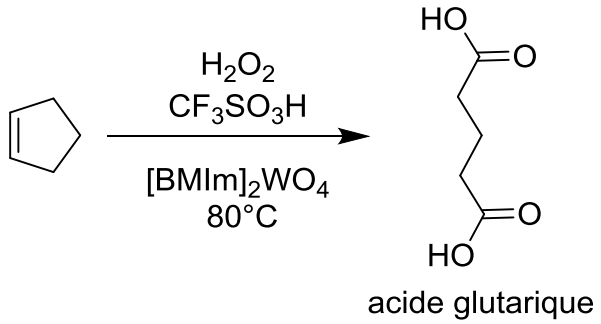


Schéma 44 : Réaction d'oxydation du cyclopentène par l'eau oxygénée

3) Acide maléique

Le troisième composé utilisé lors de l'étude est l'acide maléique. Celui-ci est un précurseur potentiel de l'acide succinique. En effet, ces deux acides comportent une chaine carbonée de 4 carbones mais à la différence de l'acide succinique présenté plus bas le diacide maléique est formé avec une double liaison C-C le rendant plus rigide. Cette conformation spécifique fait qu'il existe un isomère E (acide maléique) et un isomère Z qui est l'acide fumarique. Ces deux espèces peuvent être obtenues par déshydratation et isomérisation catalytique (schéma 45)

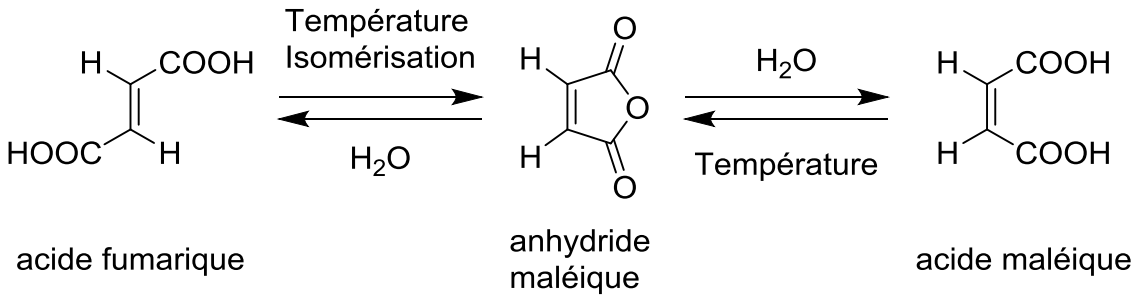


Schéma 45 : Structure chimique des acides maléiques, fumarique et anhydride maléique

Historiquement, l'acide maléique était produit par transformation du benzène,[302,303] du butène[304,305]ou du butane en présence de dioxygène en tant qu'oxydant. La voie de synthèse mettant en jeu le butane nécessite la présence d'un catalyseur à base d'oxyde de vanadium et de phosphore ($(VO)_2P_2O_7$). Lorsque la réaction prend

© 2019 Tous droits réservés.

comme produit de départ le benzène, le catalyseur est l'oxyde de vanadium supporté sur silice qui permet d'obtenir de très bons rendements.[306]

D'autres méthodes de synthèse de l'acide maléique en phase gaz ont vu le jour en 1949 par oxydation du furfural à haute température.[307] Nielsen a réussi à obtenir une conversion du furfural de 95% avec un rendement en produit souhaité de 80% grâce à un réacteur tubulaire en nickel et un catalyseur au fer. Kreile *et al.*[308] ont étudié la réactivité des composés furaniques par rapport à l'oxydation et ont conclu que le furane permet d'obtenir de meilleurs rendements et une sélectivité accrue en anhydride maléique. En 2012, Ojeda *et al.*[309] ont réalisé une réaction similaire à 320°C en présence de vanadium oxydé sur alumine pour avoir un rendement d'acide de 73%

L'acide maléique peut être obtenu par d'autres réactions (schéma 46). Guo *et al.*[310] ont étudié l'oxydation du furfural en présence d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$). Le rendement en anhydride maléique atteint 47% pour une conversion de furfural de 87% à 130°C. Une seconde publication de la même équipe fait état de l'utilisation de plusieurs catalyseurs avec des meilleurs rendements obtenus avec le nitrate de cuivre (50%).[311] La même année, Du *et al.*[312] ont procédés à l'oxydation du HMF en utilisant un catalyseur vanadylacétylacétonate ($VO(acac)_2$) dans de l'acide acétique ou de l'acétonitrile pour un rendement en anhydride maléique de 50%. Lors de cette réaction, d'autres produits sont synthétisés comme le DFF (2,5-furandicarbaldéhyde) ou le FDCA (l'acide 2,5-furandicarboxylique). Il est à noter que certains sous-produits peuvent être à leur tour transformés en acide ou anhydride maléique.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

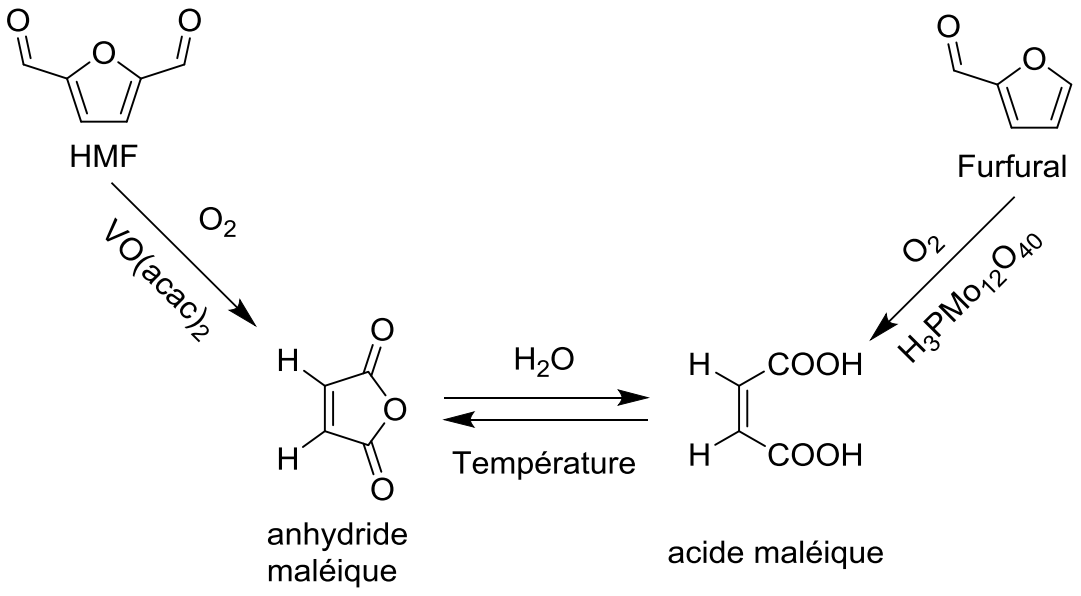


Schéma 46 : Voies de synthèses d'acide maléique par oxydation des composés furfural et HMF

De leur côté, Muzychenko *et al.*[313] ainsi que Fagundez *et al.*[314] ont étudié l'oxydation avec le peroxyde d'hydrogène et ce dernier obtient 78% de rendement grâce à l'utilisation d'un catalyseur à base de titane.

Dans la plupart de ces réactions, les produits de départ sont généralement issus de la biomasse. En effet, les composés furaniques peuvent facilement être obtenus par déhydratation de sucres ce qui est très intéressant du point de vue de la synthèse de polymères à partir des éthers 100% agro-sourcés. Ce produit est principalement utilisé dans la composition de polymères.[315–317]

4) Acide succinique

L'acide succinique est un composé naturel découvert pour la première fois dans l'ambre jaune en 1564. Ce composé est synthétisé industriellement selon différents procédés. Le plus ancien consiste à réaliser l'hydrogénation catalytique de l'acide maléique (schéma 47) obtenu par oxydation du butène ou du benzène.[318] Plusieurs méthodes d'hydrogénation de l'acide ou du composé anhydride ont été développées.[319–321]

© 2019 Tous droits réservés.

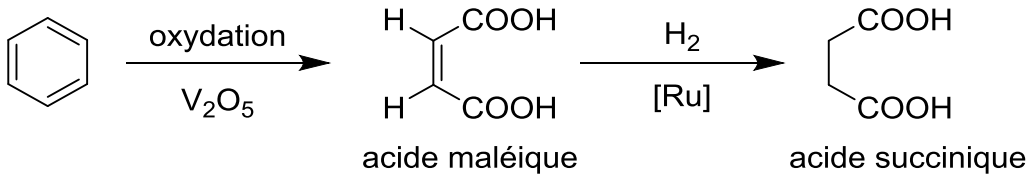


Schéma 47 : Hydrogénation de l'acide maléique en acide succinique

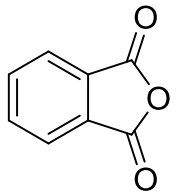
Cependant avec l'essor des biotechnologies et dans le but de préserver les ressources fossiles, quelques industries réalisent la production de ce composé en partant de ressources bio-sourcées. C'est le cas du procédé de Reverdia®, issu d'une collaboration entre Roquette et DMS. La synthèse part de sucres et dérivés végétaux en tant que réactifs et met en jeu un microorganisme bactérien (*E. Coli*) afin de réaliser la fermentation pour former l'acide succinique[322] mais d'autres bactéries et levures ont été modifiés afin de concurrencer la production en partant de produits spécifique comme le glucose et le lactose.[323–329]

Ce composé est considéré comme une molécule plateforme de la chimie. Il peut servir à la synthèse de nombreux produits[330,331] : il est utilisé en tant que monomère afin de synthétiser des polyamides[315,332–334] et des polyesters[335–338] par polycondensations mais aussi dans d'autres domaines comme l'agriculture, les détergents, les solvants[339], les additifs alimentaires ou encore la chimie pharmaceutique et cosmétique.

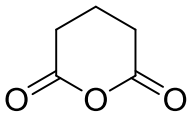
5) Anhydride d'acides

Les diacides peuvent également être utilisés sous leurs formes d'anhydrides (figure 57). Ces composés ont l'avantage d'avoir une température de fusion inférieure par rapport à leurs homologues hydratés. La température de fusion de l'anhydride phtalique est par exemple de 135°C pour 210°C dans le cas de l'acide phtalique. Ces faibles températures permettent d'envisager des réactions de polymérisation plus douces et sans solvant. Typiquement ces polycondensations sont menées entre 180 et 250°C. Les anhydrides d'acides ont de plus l'avantage d'être plus réactifs et de ne pas conduire à la libération d'eau lors de la formation de la première fonction ester.

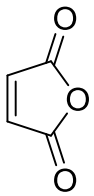
© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr



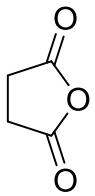
Anhydride phtalique



Anhydride glutarique



Anhydride maléique



Anhydride succinique

Figure 57 : Représentation des différents diacides utilisés lors de l'étude de polymérisation

6) Utilisation de catalyseurs

Depuis de nombreuses années, la réaction de polycondensation est étudiée et améliorée afin d'obtenir des polymères à hauts poids moléculaires. L'une des améliorations les plus efficaces consiste à utiliser un catalyseur permettant de former les esters ou amides de façon plus rapide. En 1949, Rex et Tennant[288] ont réalisé la polycondensation de l'acide téréphtalique avec de l'éthylène glycol en présence de différents catalyseurs afin d'augmenter la vitesse de réaction. Ces chercheurs ont utilisé des catalyseurs acides comme le chlorure d'hydrogène, l'APTS ou l'acide camphosulfonique. Quelques années plus tard, Weinberg *et al.*[340,341] ont déposé un brevet concernant l'utilisation de catalyseurs métalliques en présence de silice. Ces espèces sont issues de la famille des métaux de transition (Titane, Zirconium, Zinc, Plomb, Etain, Bismuth) ou des métalloïdes (Germanium, antimoine) sous forme d'halogénures métalliques. Ces différents composés ont permis de faire des complexes coordinant permettant d'éviter la formation de dimères de réactifs et augmentant la vitesse de réaction. En 1984, la même équipe dépose un nouveau brevet améliorant leur système catalytique par l'ajout d'un stabilisateur sous forme d'acide phosphorique ou ses dérivés. Shah *et al.*[342] ont étudié l'effet de différents catalyseurs métalliques comme l'oxyde de titane, le trioxyde d'antimoine ou encore des acétates de zinc, plomb ou manganèse sur la polycondensation du PET. Les polymérisations ont mis en jeu différentes concentrations de catalyseurs ainsi que

© 2019 Tous droits réservés.

différentes températures de réaction. Afin de voir leurs effets, les viscosités intrinsèques des polymères ont été comparées. Tout d'abord, l'auteur a constaté que les catalyseurs à base de titane sont les plus actifs et ceux contenant du zinc et de l'antimoine sont les moins actifs. Cependant, le titane a pour désavantage de donner une couleur jaune aux polymères. En 1997, Martl *et al.*[343] ont utilisé des particules de TiO_2/SiO_2 ainsi que ZrO_2/SiO_2 lors de la polycondensation d'esters et ont démontré que ces deux catalyseurs ont une activité plus importante que le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3). La même année, Schmidt *et al.*[344] indiquent que le titane est utilisé comme catalyseur d'estérification tandis que les catalyseurs à base de Mn, Co, Zn sont plus intéressants lors de la transestérification et les composés Sb, Ti, Pb, Ge, Zn ou Sn peuvent servir à la polycondensation. Dans leur étude, ils utilisent un catalyseur à base de titane et un métal alcalin comme le lithium, le potassium ou le césium. Des catalyseurs similaires ont été étudiés pour la polycondensation d'acide succinique avec le butanediol par Jacquel *et al.*[345] en 2011. Avec l'utilisation du titane butoxide, les masses molaires atteignent 31 700 g/mol et avec l'éthylhexanoate d'étain, celles-ci montent à 42 900 g/mol.

Plus récemment, Qi *et al.*[346] ont réalisé la polycondensation de l'acide itaconique en présence de diamine catalysée par différents catalyseurs tels que l'APTS, l'acide sulfurique, l'éthylhexanoate d'étain ($Sn(Oct)_2$) sous azote durant 4 h à 180°C puis 240°C pendant 8 h. Les M_n les plus élevées (15 Kg/mol à 21 Kg/mol) ont été obtenues avec l'utilisation de l'antimoine à différentes concentrations molaires. Winkler *et al.*[347] ont réalisé la polycondensation de l'acide itaconique par ouverture de cycle en utilisant divers catalyseurs menant à des masses molaires entre 16 Kg/mol et 87 Kg/mol. En 2017, une étude sur la polymérisation du glycérol protégé par des dicétones (schéma 48) a été réalisée par Lingier *et al.*[348] Ils ont réalisé des polyesters en couplant ces diglycéroldiacétal avec le DMS (diméthylsuccinate) pour conduire à des polymères de masses molaires de 2000 g/mol en utilisant le Sb_2O_3. Cependant, leur meilleur résultat implique le catalyseur DBTO (oxyde de dibutyle étain) qui permet d'obtenir un M_n de 12 Kg/mol.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

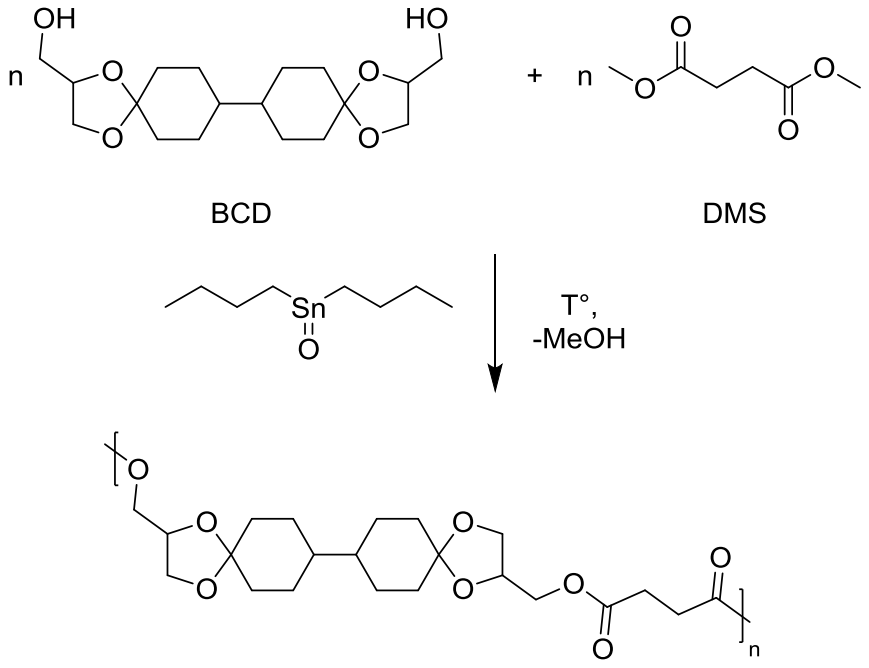


Schéma 48 : Réaction de polycondensation réalisé par Lingier *et al.*

Au vu des nombreuses réactions effectuées par le passé, tous les catalyseurs présentés précédemment ne pourront pas être utilisés. L'étude rapide de la polycondensation avec les télomères se fera avec seulement quatre catalyseurs disponibles au laboratoire. Ceux-ci sont l'acide p-toluène sulfonique (APTS), l'éthylhexanoate d'étain ($Sn(Oct)_2$), le tétra(2-propanolate) de titane ($Ti(O_iPr)_4$)[338] et le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3).

II. Etude de la réaction

A. Réactions préliminaires

Des tests ont tout d'abord été réalisés pour vérifier la faisabilité de la réaction de polycondensation entre un anhydride et les monotélomères de glycérol synthétisés précédemment. Pour cela, les conditions de réaction choisies sont similaires à celles du brevet d'Ortiz[349] mettant en jeu une transestérification à 230°C suivie d'une réaction de polymérisation. De même dans le brevet de Viez *et al.*[268] de 2011, la polycondensation du glycérol ou du sorbitol avec l'acide succinique ou l'acide adipique se déroulent à des températures allant de 180 à 220°C. Ainsi, ces

© 2019 Tous droits réservés.

conditions de réaction ont servi de référence pour la réalisation des expériences présentées dans le tableau 22.

Ces premiers tests ont été effectués avec l'anhydride succinique (réaction 49) et l'anhydride phtalique.

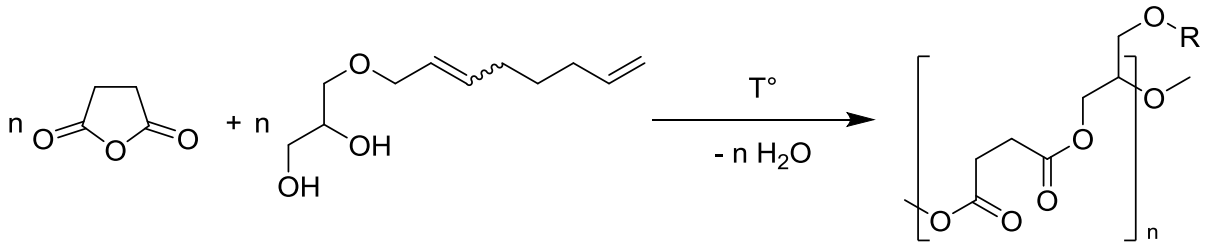


Schéma 49 : Réaction de polycondensation entre l'anhydride succinique et le monotélomère de glycérol

Les mélanges réactionnels sont chauffés à haute température grâce à un système d'anneau à l'intérieur duquel le ballon réactionnel est positionné. Le réacteur de synthèse contient les réactifs nécessaires ainsi qu'un barreau aimanté permettant d'agiter le milieu réactionnel.

Tableau 22 : Réactions préliminaires de polymérisation

Essai	Anhydride	Température (°C)	Temps (h)	Analyses	
				M_n	Đ
1	Succinique	230	5	1271	2,09
2	Phtalique	130	5	670	1,24
3	Phtalique	170	17	1051	1,6

Conditions : diol = 5 g (0,025mol) ; anhydride succinique = 2,5 g (0,025mol) ; anhydride phtalique = 3,7 g (0,025mol) ; sous N_2

Ces réactions ont permis de montrer que le monotélomère de glycérol est un diol pertinent pour la polycondensation. Les valeurs des M_n obtenues correspondent à des chaines polymériques courtes correspondant à quatre unités succinique-monotélomère pour l'essai 1. La polymérisation permet d'obtenir des chaines de

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

deux et trois unités respectivement pour les essais 2 et 3 réalisés avec l'anhydride phtalique.

Cependant, l'utilisation de ce système a présenté des problèmes liés au chauffage. Tout d'abord, la circonférence de l'anneau chauffant ne convenait pas à la taille de la verrerie utilisée ce qui pouvait induire des écarts entre la température de consigne et la température interne du réacteur. Une seconde limitation vient du fait que le milieu réactionnel n'est pas visible, empêchant tout contrôle visuel durant la réaction (Changement de couleur, viscosité).

Des analyses par spectroscopie RMN ^{1}H ont été effectuées sur les polymères obtenus.

a) Cas de l'anhydride phtalique

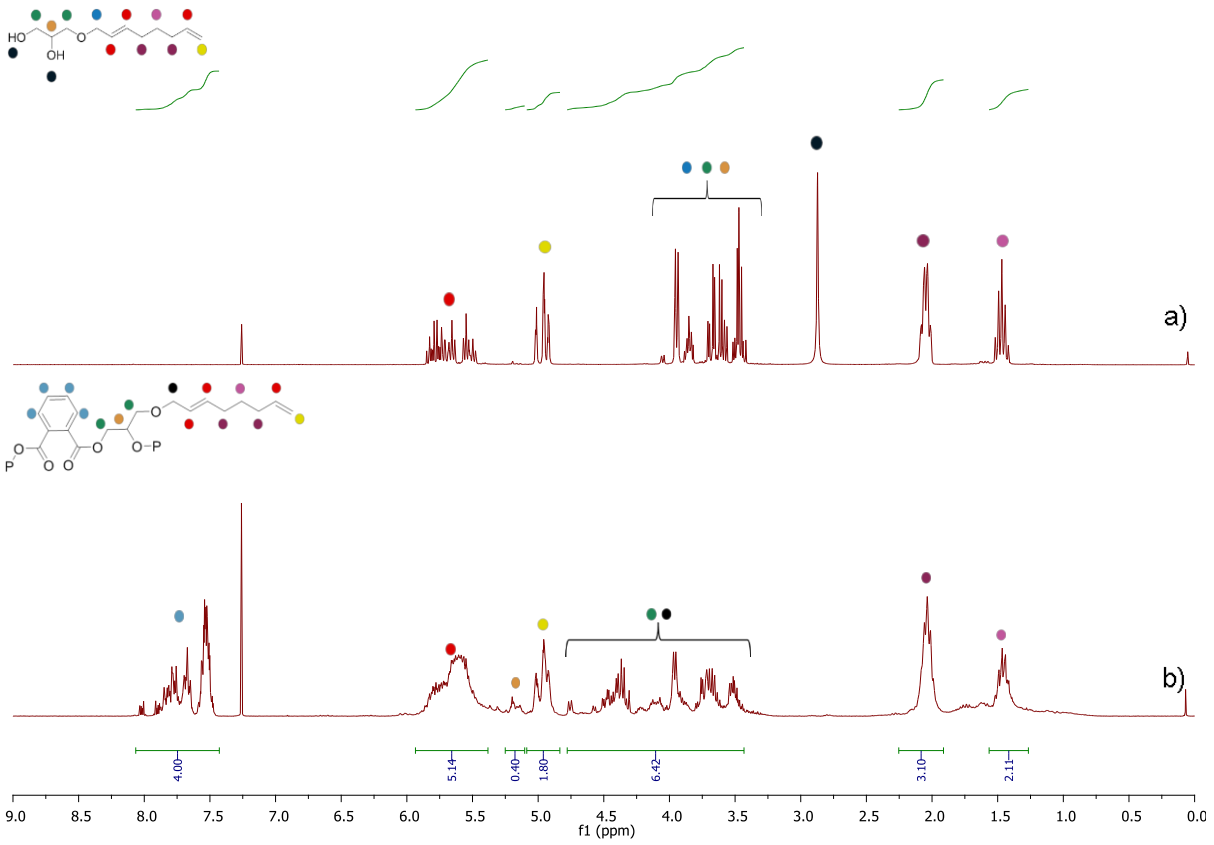


Figure 58 : Spectres RMN ^{1}H du monotélomère de glycérol (a) et du brut de polymérisation entre l'anhydride phtalique et le télomère de glycérol (b)

© 2019 Tous droits réservés.

La figure 58 ci-dessus représente deux spectres protons correspondant au monomère diol (a) et au produit brut final (b). Dans un premier temps il est visible que les pics présents sur le spectre (a) se retrouvent bien dans l'analyse du produit brut à une exception près. Le pic présent à 2,8 ppm correspond au proton des alcools n'est plus observable sur le second spectre. Cette disparition indique que la polymérisation a bien eu lieu durant la réaction. De plus, les protons représentatifs du cycle benzénique apparaissent entre 7,5 et 8 ppm. Il est à noter que le proton indiqué par une pastille orange est fortement déblindé suite à la formation de la liaison ester (5,3 ppm). Concernant l'anhydride phtalique, les analyses permettent de vérifier que les deux réactifs sont présents mais une simple analyse des protons ne permet pas de définir le nombre d'unités moyennes que comportent les chaînes polymérique. Il est à noter que les réactifs libres en solution ne peuvent être décelés sur une analyse de ce type.

b) Cas de l'anhydride succinique

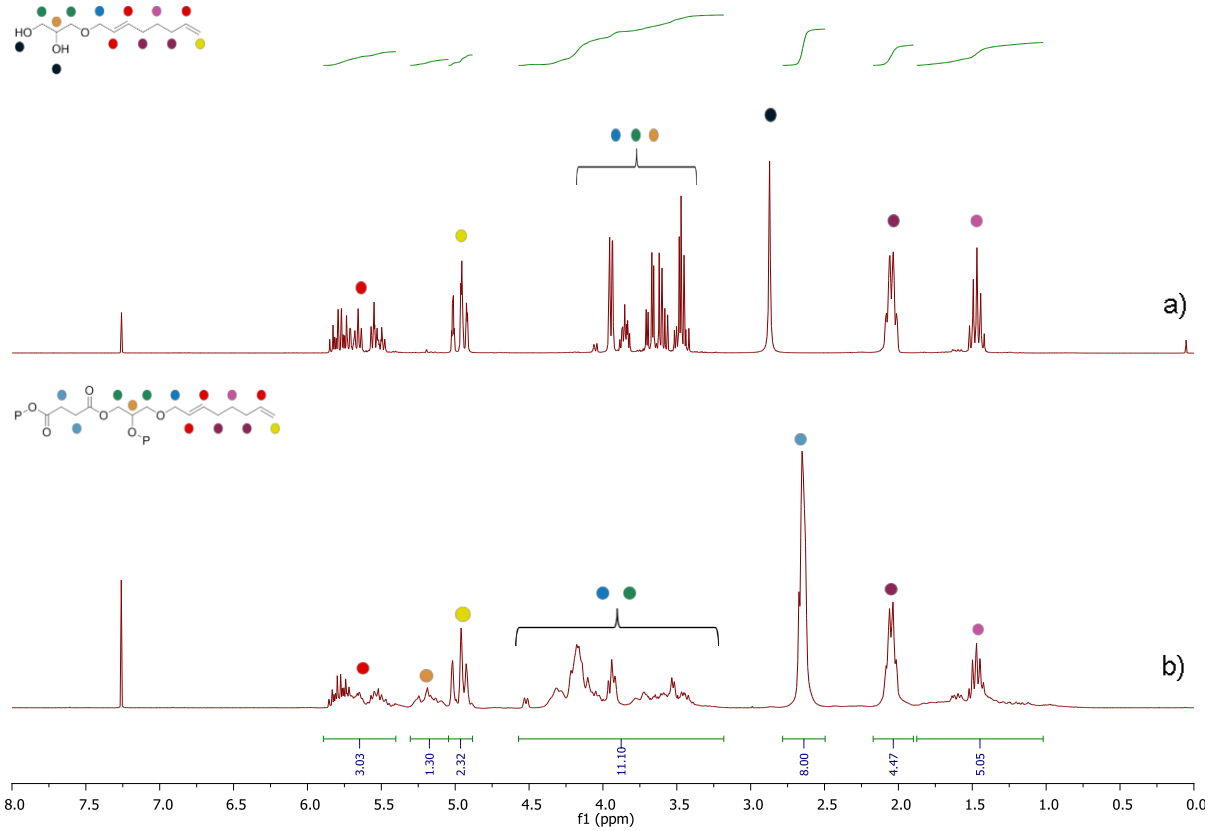


Figure 59 : Analyses RMN ^{1}H du monotélomère de glycérol (a) et du brut de polymérisation entre l'anhydride succinique et le monotélomère de glycérol (b)

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Grâce à l'analyse RMN du proton, plusieurs observations ont été réalisées. Tout d'abord les pics des protons alcanes (ici en violet et rose) restent similaires du point de vue de leurs déplacements chimiques. De même, les multiplets représentants les motifs CH et le CH_2 de la liaison double terminale sont à 5 et 5,5 ppm, des déplacements chimiques similaires se retrouvent sur l'analyse du produit de départ. En ce qui concerne les protons des alcools du monomère de glycérol, le pic à 2,8 ppm disparait dans l'analyse du polymère. Cette différence indique que les fonctions alcools ont bien réagi avec le co-monomère. Le multiplet visible à 2,6 ppm correspond aux protons du squelette de l'acide succiniques présents dans le polymère.

Avec ce polymère impliquant l'anhydride succinique, les mêmes observations que précédemment sont possibles. Un pic (pastille orange) est fortement déblindé grâce à la formation de la liaison ester. Les pics du cœur correspondant au glycérol et ceux de l'éther octadiènyles sont bien moins définis et difficilement interprétables. De plus les intégrations du massif entre 3 et 4,5 ppm indiquent que du glycérol n'ayant pas réagi est présent dans le polymère. Cette hypothèse peut aussi être formulée d'après les valeurs plus faibles que la normale des pics éthylénique à 5 et 5,5 ppm.

Pour tenter de résoudre les problèmes liés à l'anneau chauffant, les réactions ultérieures ont été menées dans un four à boules de type Kugelrohr sous pression atmosphérique d'azote. Dans ce cas, la réaction est agitée de manière rotative et non plus à l'aide d'un barreau aimanté. Ce système permet en outre de pouvoir séparer l'eau et ainsi favoriser la formation des esters.

Tableau 23 : Influence de la température de polycondensation

Essai	Anhydride	Température (°C)	Temps (h)	Analyses	
				M_n	Đ
1	Phtalique	230	5	786	1,55
2	Phtalique	170	5	1538	1,5
3	Phtalique	135	5	491	1,15

Conditions : diol = 2,5 g (0,0125mol) ; anhydride = 1,85 g (0,0125mol) ; sous N_2

© 2019 Tous droits réservés.

Pour ces 3 essais correspondant à trois températures différentes, un temps de réaction constant de 5 h a été appliqué. Entre les essais 1 et 2, la température a été abaissée de 60°C. Ce changement amène à une augmentation de la masse molaire moyenne en nombre. Cette valeur correspond à une chaine de 4 unités Phtalique-Monotélomère. Les valeurs de polymolécularité sont proches de 1,5 ce qui correspond à des avancements similaires de la réaction de polymérisation. L'essai 3 effectué à une température de 135°C conduit à la formation d'un polymère de masse très faible (M_n = 500) pour une dispersité faible de 1,15. Ces grandeurs correspondent à un très faible avancement de la réaction et il est probable que cette température ne soit pas suffisante pour une synthèse de polymère sur un temps court de 5 h.

L'essai 1 effectué à haute température conduit à un matériau coloré d'apparence très dégradée. Cette observation peut indiquer qu'une température trop élevée est néfaste pour l'un des réactifs. Afin de vérifier la stabilité du monomère aux températures élevées de polycondensation, une analyse ATG (analyse thermogravimétrique) (Figure 60) a été réalisée sous un flux d'azote.

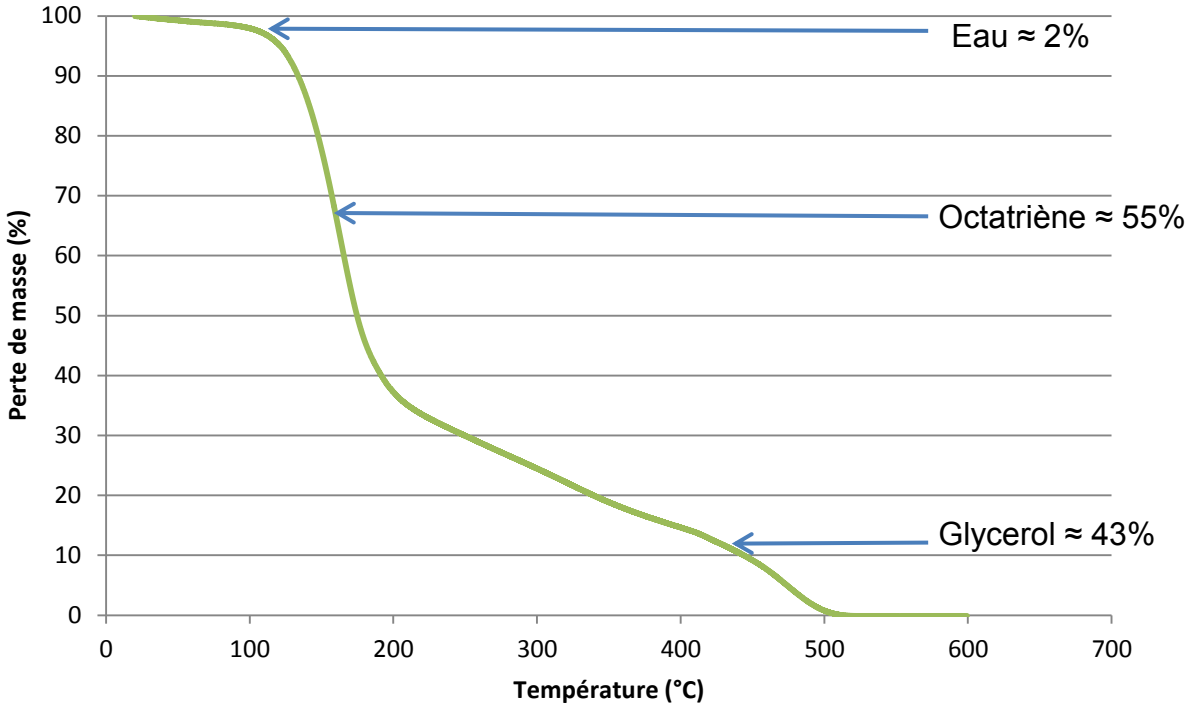


Figure 60 : Dégradation du monotélomère de glycérol en fonction de la température

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Une faible perte de matière a lieu au début de l'analyse. Elle correspond à une perte d'eau présente dans le monomère. Celle-ci correspond à 2% de la masse introduite sur la nacelle de pesée.

La seconde partie de la courbe correspond à une perte de 55% de la masse totale de l'échantillon. Cette valeur est similaire à la fraction massique de la partie octadiènyle du monotélomère. La dégradation est plus importante lorsque la température est supérieure à 162°C.

La troisième partie de la courbe correspond à une perte de 43% de la masse totale pour des températures supérieures à 200°C. Ceci correspond à la partie glycérol du composé analysé.

L'analyse ATG permet de mettre en évidence l'instabilité thermique du télomère de glycérol au-dessus de 170°C. Cette instabilité explique pourquoi la réaction effectuée à 230°C a conduit à un polymère d'apparence aussi dégradée.

Lors de réactions de polymérisation à haute température, du résidu liquide est obtenu dans l'une des boules de distillation du Kugelrohr. Ce produit a été analysé par GC-MS avec une ionisation par impact électronique. Le spectre de masse a) correspond au produit piégé lors de la polycondensation entre le monotélomère de glycérol et l'anhydride phtalique alors que le spectre b) représente le profil des pics de la molécule d'octatriène fourni par la bibliothèque de données.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

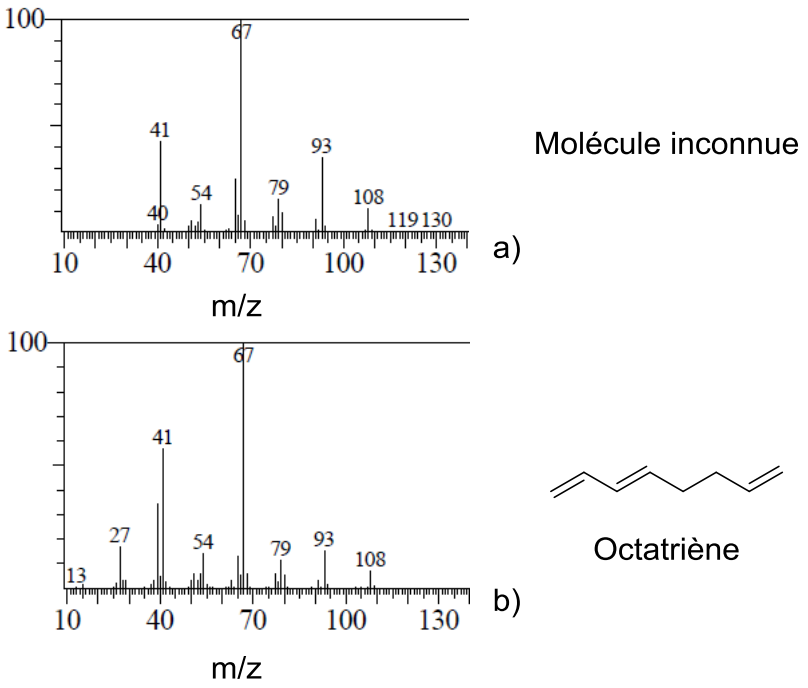


Figure 61 : Analyse GC-MS du substrat piégé lors de polymérisation.

Les deux spectres étant très similaires, cette analyse confirme l'hypothèse selon laquelle les télomères se dégradent à haute température. Une réaction d'élimination pourrait expliquer la perte de la chaîne alcadiényle des télomères pour former du glycérol et de l'octatriène (schéma 50).

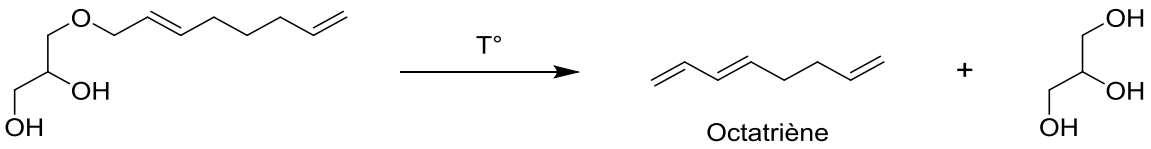


Schéma 50 : Réaction d'élimination due à la température élevée lors de la polymérisation

C'est pourquoi pour la suite de l'étude, les températures de réaction seront établies pour des valeurs de 170°C et 135°C. La première a permis d'obtenir la plus longue chaine polymérique lors des essais préliminaires tandis que la seconde correspond au point de fusion de l'anhydride phtalique.

B. Polycondensation avec l'anhydride phtalique

© 2019 Tous droits réservés.

Les réactions préliminaires ont permis de constater que la polycondensation entre le monotélomère de glycérol et les anhydrides d'acides est possible mais conduit à des masses faibles. Afin d'obtenir des masses plus importantes, une étude portant sur la transformation de l'anhydride phtalique a été effectuée (schéma 51). Ces tests ont été effectués dans le kugelrohr® qui permet de mieux gérer les conditions de température.

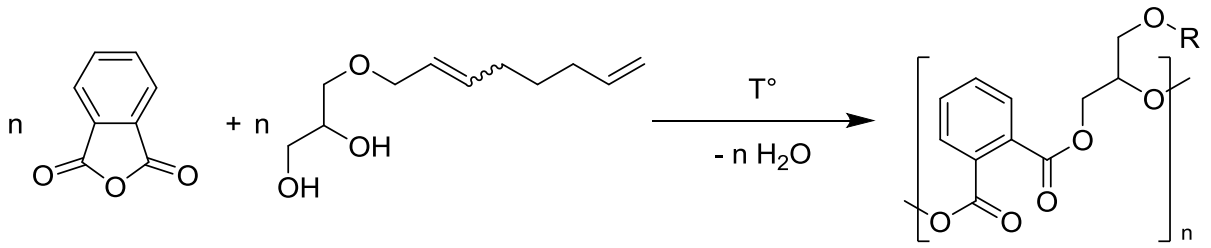


Schéma 51 : Réaction de polymérisation entre le monotélomère de glycérol et l'anhydride phtalique

Les réactions préliminaires ayant déjà permis de tester les différentes températures, la suite de l'étude a porté sur le temps de réaction ainsi que l'utilisation de basses pressions.

1) Variation du temps et pression de réaction

Tableau 24 : Variation du temps de réaction et de la pression lors de la polycondensation avec l'anhydride phtalique.

Essai	Temps (h)	Pression	Analyses	
			M_n	Đ
1	2	N_2, P_{atm}	492	1,2
2	5	N_2, P_{atm}	492	1,15
3	18	N_2, P_{atm}	1182	1,31
4	5	450 mbar	652	1,2
5	5	50 mbar	660	1,2
6*	5	0,2 mbar	622	1,1

Conditions : diol = 2,5 g (12,5 mmol) ; anhydride = 1,85 g (12,5 mmol) ; T = 135°C ;
* : pression réduite après 2h de réaction.

© 2019 Tous droits réservés.

Les variations de temps de réaction lors des essais 1 à 3 mettent en évidence que ce paramètre est important pour l'obtention de masses moyennes en nombre plus élevées. Entre 2 h et 5 h de réaction, aucune amélioration n'est notable sur les valeurs de M_n. Un temps de réaction plus longs (18 h) permet d'obtenir des oligomères de masses plus élevées. Les tests utilisant des basses pressions n'ont pas permis d'améliorer de manière sensible les valeurs de M_n sur des temps de réaction courts. Dans ce tableau, toutes les expériences conduisent à des polymolécularités faibles, caractéristiques de réactions peu avancées.

2) Utilisation de catalyseur

Les précédentes modifications de conditions de réaction n'ont pas permis d'augmenter de manière significative les masses moléculaires moyennes en nombre. L'instabilité thermique du monomère imposant des conditions réactionnelle douces du point de vue de la température, l'utilisation d'un catalyseur est ressortie comme étant une approche potentiellement judicieuse pour améliorer la taille des chaines de polymères. Les premiers tests ont été réalisés en introduisant une quantité d'acide *p*-toluènesulfonique (APTS) à hauteur de 0,1% par rapport aux réactifs.

Tableau 25 : Comparaison des différentes réactions en présence d'un catalyseur

Essai	Catalyseur	Temps (h)	Pression	Analyses	
				M_n	Đ
1	Ø	5	N_2 atm	492	1,15
2	APTS	5	N_2 atm	509	1,26
3	APTS	18	N_2 atm	625	1,45
4*	APTS	18	450 mbar	803	1,6
5	Ø	18	N_2 atm	1182	1,31

Conditions : diol = 2,5 g (12,5 mmol) ; anhydride phtalique = 1,85 g (12,5 mmol) ; APTS = 22 mg (1,25 µmol) ; T = 135°C ; * : Pression après 2 h de réaction.

Par rapport aux essais précédents correspondants à des temps de réaction de 5 h, l'ajout d'APTS ne permet pas d'améliorer les valeurs de Mn et Đ (essai 2). En

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

augmentant le temps de réaction à 18 heures (essai 3), aucune augmentation significative de la taille des chaines polymériques n'est observée. Un test à plus basse pression a aussi été réalisé (essai 4). Celui-ci ne permet pas d'accroitre significativement les valeurs de masses molaires moyennes en nombre. Cependant, en comparant ces réactions à l'essai 5, une plus grande taille moyenne de polymère est obtenue lorsqu'aucun catalyseur n'est mis en jeu.

La réactivité de ce composé pourrait être due à son encombrement et la rigidité induite par le cycle benzénique. Une fonction acide carboxylique peut très facilement atteindre l'alcool primaire libre des télomères de glycérol mais l'encombrement stérique du cycle benzénique gênerait la condensation sur l'alcool secondaire des télomères.

L'utilisation du catalyseur APTS lors de la réaction de polycondensation ne permet pas d'accroitre la taille des chaines de polymère même sous pression réduite. Ces résultats sont intrigants car d'après les études réalisées par Viez[268], la polycondensation mène à des résines de masse molaire supérieure à 3000 g/mol. Des études complémentaires avec d'autres types de catalyseurs doivent être poursuivies.

3) Conclusion

Toutes les réactions effectuées avec ce co-monomère ont mené à des oligomères de faibles masses molaires. Seule une réaction réalisée à 170°C permet d'atteindre un M_n plus élevé. Cependant, cette hausse en masse pourrait être expliquée par la perte du motif octadiènyle sur le glycérol et la formation de structures réticulées. Cela engendrerait une augmentation de la taille du polymère ainsi qu'une solubilité réduite. Par la suite, d'autres réactions ont été menées en changeant le co-monomère afin d'obtenir des chaines de polymères plus importantes.

C. Polycondensation avec l'anhydride glutarique

Une seconde partie de l'étude en polycondensation a porté sur l'utilisation de l'anhydride glutarique. Ce réactif possède un squelette carboné cyclique souple qui

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

le différencie de l'anhydride phtalique à structure rigide. La réaction de polymérisation impliquant ce réactif et le monotélomère de glycérol est représentée dans le schéma 52 suivant.

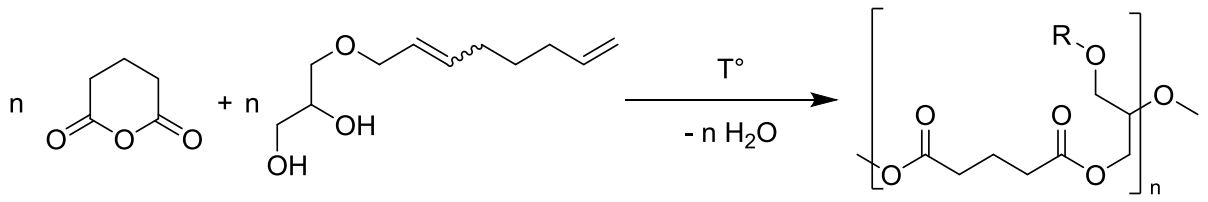


Schéma 52 : Polymérisation entre l'anhydride glutarique et le monotélomère de solkétal

Lors de l'étude de ce co-monomère, les variations des conditions de réaction ont suivi le même modèle que lors de l'étude menée sur l'anhydride phtalique.

1) Variations du temps, de la température et de la pression de réaction

Dans le tableau 26 sont représentées les différentes réactions réalisées avec l'anhydride glutarique. Plusieurs paramètres ont été changés au cours de l'étude en commençant par le temps de chauffe.

Comme dans le cas de l'anhydride phtalique, l'augmentation du temps de réaction de 5 h à 18 h permet d'obtenir des polymères avec des chaines plus longues (entrées 1 et 2)

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 26 : Variations des conditions de réaction avec l'anhydride glutarique

Essai	Température (°C)	Temps (h)	Pressions	Analyses	
				M_n	Đ
1	135	5	N_2 1atm	997	1,37
2	135	18	N_2 1atm	1569	2,53
3	80	18	N_2 1atm	1142	1,27
4*	80	18	450 mbar	956	1,12
5*	80	18	0,2 mbar	991	1,17
6*	135	18	450 mbar	1086	1,25

Conditions : diol = 2,5 g (12,5 mmol) ; anhydride glutarique= 1,43 g (12,5 mmol) ;
* : Pression après 2 h de réaction.

Par ailleurs, et étant donné que ce co-monomère a un point de fusion faible, des réactions à 80°C ont été mises en place. L'expérience effectuée à 80°C sous pression atmosphérique (essai 3) conduit à des valeurs inférieures de M_n et Đ. La réduction de la pression de réaction (essais 4 et 5) ne permet pas d'accéder à des chaînes polymériques plus importantes. L'essai 6 est réalisé à 135°C et à faible pression. Les valeurs de masses obtenues restent très proches de celles obtenues pour les essais précédents.

Le fait que l'anhydride glutarique soit linéaire et peu encombré lorsqu'il est sous forme diacide facilite la réaction avec l'alcool secondaire. Ces réactions prouvent que d'autres composés que l'anhydride phtalique pourraient permettre l'obtention de résines alkydes ayant des propriétés et applications différentes et variées selon le co-monomère utilisé.

2) Utilisation de catalyseur

Comme cela a été réalisé avec l'anhydride phtalique, des réactions mettant en jeu un catalyseur ont été effectuées. Le catalyseur acide APTS ainsi que des catalyseurs organométalliques fréquemment rencontrés dans des publications et brevets ont été évalués. Les catalyseurs organométalliques utilisés sont l'éthylhexanoate d'étain

© 2019 Tous droits réservés.

($Sn(Oct)_2$), le tétra(2-propanolate) de titane($Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_4$) et le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3).[346]

Tableau 27 : Essais comparatifs des différents catalyseurs utilisés

Essai	Catalyseur	Pression (mbar)	Analyses	
			M_n	Đ
1	Ø	0,2	991	1,17
2	APTS	448	1274	1,96
3	APTS	0,2	1100	1,2
4	$Ti(OiPr)_4$	0,2	958	1,1
5	Sb_2O_3	0,2	707	1,11
6	$Sn(Oct)_2$	0,2	1506	1,54

Conditions : diol = 2,5 g (12,5 mmol) ; anhydride glutarique = 1,43 g (12,5 mmol) ; catalyseur = 0,1 % molaire ; T = 80°C ; temps = 18 h ; Pression après 2 h de réaction.

Le tableau 27 ci-dessus répertorie les réactions effectuées avec ces différents catalyseurs. L'essai 1 sans catalyseur et sous pression réduite sert de référence pour les autres tests. Ces réactions sont toutes effectuées avec une pression très faible. L'utilisation de l'APTS (essais 2 et 3) permet d'accéder à des polymères de masses supérieures. L'utilisation du tétra-2-propanolate de titane(IV) ($Ti(OiPr)_4$) et de l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ne permet pas d'accéder à des masses plus importantes que la réaction de référence. L'essai 6 en présence du 2-éthylhexanoate d'étain conduit à des polymères possédant une taille moyenne en nombre à 1506 g/mol avec une dispersité de 1,54.

Il apparait donc que les deux meilleurs catalyseurs sont l'APTS et le $Sn(oct)_2$. Cependant, les résultats sont très proches en termes de tailles des polymères obtenus. Le catalyseur à base d'étain est un liquide qui est plus délicat à manipuler contrairement à l'acide *p*-toluènesulfonique. De plus, l'APTS est le catalyseur le plus abordable en termes de coût et le moins toxique. Ceci est un argument positif de plus pour son utilisation comme catalyseur des réactions de polymérisation.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

D. Polycondensation avec l'anhydride maléique

Le dernier composé sélectionné en tant que co-monomère est l'anhydride maléique. Ce composé a un point de fusion faible de 53°C. En raison de cette température de fusion basse, les synthèses faites avec ce réactif ont pu être réalisées à relativement basse température (80°C).

Tableau 28 : Polycondensation du monotélomère de glycérol avec l'anhydride maléique

Essai	Température (°C)	Temps (h)	Analyses	
			M_n	Đ
1	135	5	Solide insoluble	
2	80	5	Gel insoluble	
3	80	18	Gel insoluble	

Conditions : monotélomère de glycérol = 2,5 g (12,5 mmol) ; anhydride maléique = 1,216 g (12,5 mmol) ; Pression = sous N_2.

Le test 1 effectué à 135°C pendant 5 heures conduit à une matière très rigide et transparente de couleur légèrement jaunâtre. Ce solide est insoluble et très difficile à extraire du ballon du Kugelrhor (figure 62, Photo a). Pour ce faire, il n'y a pas eu d'autre choix que de dégrader le polymère en chauffant à haute température. Cette méthode a pour effet de craqueler et noircir le brut réactionnel. Au vu de ces propriétés physiques, le produit n'a pas pu être analysé ni par GPC ni par RMN.

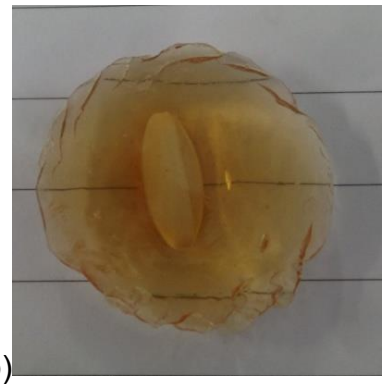
a) b) 

Figure 62 : Photographie du solide (a) et du gel (b) synthétisé avec l'anhydride maléique.

© 2019 Tous droits réservés.

Les essais 2 et 3 réalisés à plus faible température mènent à un gel (Figure 62, photo b). Ce produit est légèrement flexible et facilement sécable. Malheureusement, il est insoluble dans les solvants organiques classiques, c'est pourquoi il n'a pu être analysé que ce soit en GPC ou RMN.

Pour expliquer ces résultats, une hypothèse a été formulée. La formation de ces produits serait due aux réactions secondaires possibles entre les doubles liaisons de chaque composé. Les alcènes de la partie télomère et la double liaison interne du réactif maléique peuvent subir des réactions [2+2] ou [2+2+2]. Etant donné que le produit souhaité doit être soluble, aucune autre réaction n'a été entreprise avec ce monomère.

E. Polymérisation avec solvant

Des réactions complémentaires avec les deux principaux co-monomères, l'anhydride glutarique et l'anhydride phtalique, ont été réalisées. Ces tests mettent en jeu un solvant permettant de solubiliser les réactifs. Cet apport influence la viscosité du milieu de réaction par rapport aux polymérisations en masses réalisées précédemment.

Ces nouvelles réactions sont faites grâce à un système Dean-Stark de faible capacité permettant l'extraction de l'eau au cours du temps. Le sous-produit formé durant la réaction sera entrainé grâce au reflux de solvant. Deux solvants ont ainsi été testés, le xylène dans un premier temps puis le toluène.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 29 : Réactions de polymérisation avec solvant.

Essai	Anhydride	Solvant	Catalyseur	Température (°C)	Analyses	
					M_n	Đ
1	Phtalique	Ø	Ø	135	1182	1,31
2		Xylène	Ø	160	1064	1,18
3		Toluène	Ø	135	831	1,11
4	Glutarique	Ø	Ø	135	1569	2,53
5		Toluène	Ø	135	1300	1,66
6		Toluène	APTS	135	817	1,38
7		Toluène	Sb_2O_3	135	1370	1,31

Conditions : diol = 2,5 g (12,5 mmol) ; anhydride phtalique = 1,85 g (12,5 mmol) ; anhydride glutarique = 1,43 g (12.5 mmol) ; V(xylène) = 20 mL ; V(toluène) = 12 mL ; catalyseur = 1 mol% ; t = 18 h ; sous azote.

Avec l'anhydride phtalique, le premier solvant testé est le xylène (essai 2). Pour obtenir un reflux, ce solvant doit être chauffé à 160°C. En comparant les résultats à ceux d'une réaction sans solvant (essai 1), des valeurs plus faibles de M_n et Đ sont observées. L'essai 3 effectué dans le toluène est chauffé à 135°C. Une fois encore, les valeurs de masse molaire moyenne en nombre et de polymolécularité sont nettement inférieures à celles de la réaction en masse (essai 1). En ce qui concerne les réactions avec l'anhydride glutarique, seul le toluène a été utilisé comme solvant. En comparant les essais 4 et 5, il apparait que la valeur de M_n est plus importante pour la réaction sans solvant. De même, la polymolécularité est beaucoup plus élevée lors de l'essai 4 sans toluène. Deux autres expériences se sont déroulées avec ajout d'un catalyseur. L'APTS utilisé dans l'essai 6 n'a pas permis d'augmenter la taille des chaînes polymériques. Au contraire, celle-ci est réduite à une taille de 2 unités en moyenne. En utilisant le trioxyde d'antimoine (essai 7), la masse moyenne en nombre n'évolue pas par rapport à la réaction sans catalyseur. Seule la polymolécularité est réduite de 1,66 à 1,31. Cela indique que les chaines ont des tailles proches avec l'utilisation de ce catalyseur.

© 2019 Tous droits réservés.

Ces expériences ont permis de vérifier la faisabilité de la réaction en utilisant un système Dean-stark. Cependant, les polymérisations en solution ont tendance à conduire à une taille de polymère plus faible que celles en masse. Cette observation est valable pour les deux anhydrides utilisés.

F. Polycondensation avec le monotélomère de solkétal

Après avoir constaté que la réaction de polymérisation fonctionne avec le monotélomère de glycérol, d'autres tests avec le télomère de solkétal ont été mis en place. Avec ce composé, la réaction de polycondensation libère de l'acétone à la place de l'eau (Schéma 53). Cela apporte deux avantages, le premier concerne la synthèse du réactif qui est totalement sélective avec le solkétal. Le second avantage est que l'acétone qui est formé en tant que sous-produit est plus facile à éliminer du milieu réactionnel par distillation que l'eau.

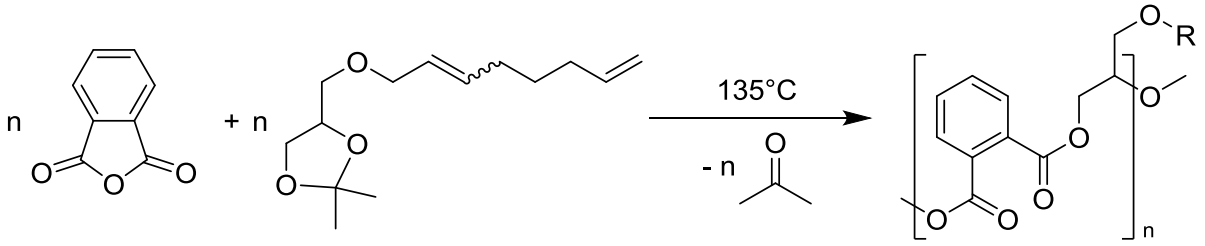


Schéma 53 : Réaction de polymérisation entre l'anhydride phtalique et le monotélomère de solkétal

1) Utilisation du co-monomère anhydride phtalique

Des tests similaires à ceux réalisés avec le télomère de glycérol ont ainsi été mis en place. Ces réactions sont listées dans le tableau suivant.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 30 : Polymérisations du monotélomère de solkétal et de l'anhydride phtalique.

Essai	Pression	Catalyseur	Analyses	
			M_n	Đ
1	N_2	Ø	620	1,25
2	448 mbar*	Ø	796	1,08
3	N_2	APTS 0,1%	576	1,54
4	N_2	APTS 1%	1098	1,23

Conditions : monotélomère de solkétal = 2,5 g (12,5 mmol) ; anhydride phtalique = 1,85 g (12,5 mmol) ; t = 18 h ;
T = 135°C ; * = Vide après 2 h de réaction.

Les réactions ont dans un premier temps mis en jeu l'anhydride phtalique. Ce co-monomère est utilisé avec un ratio 1/1 par rapport au télomère de solkétal. Les essais 1 et 2 réalisés respectivement à pression atmosphérique et à pression réduite démontrent que ce paramètre a une faible importance sur la taille du polymère. Les valeurs de M_n correspondent à 2 unités phtalique-télomère. Avec l'utilisation d'APTS à hauteur de 0,1% (essai 3), la valeur des masses moyennes en nombres décroit légèrement cependant la polymolécularité augmente fortement. Avec une quantité de catalyseur plus importante lors de l'essai 4 (1%), la valeur de M_n atteint 1098 g/mol et la polymolécularité redescend à des valeurs proches de la réaction sans catalyseur (essai 1). Ceci équivaut à un oligomère de 3 unités polyol-diacide.

2) Utilisation du co-monomère anhydride glutarique

Pour continuer cette étude, d'autres réactions ont été opérées avec l'anhydride glutarique. Le tableau 31 présente les différents résultats obtenus.

© 2019 Tous droits réservés.

Tableau 31 : Réaction de polymérisation mettant en jeu le monotélomère de solkétal et l'anhydride glutarique.

Essai	Pression	Catalyseur	Température (°C)	Analyses	
				M_n	Đ
1	N_2	Ø	135	1027	1,51
2	N_2	APTS 0,1%	135	Gel insoluble	
3	N_2	APTS 1%	135	Gel insoluble	
4	N_2	APTS 0,1%	80	756	1,26
5	448 mbar*	APTS 0,1%	80	719	1,21

Conditions : monotélomère de solkétal = 2,5 g (12,5 mmol) ; anhydride glutarique = 1,43 g (12.5 mmol) ; t = 18 h ; * = Vide après 2 h de réaction.

Lors de ces tests, différents paramètres ont été modifiés. La réaction standard (essai 1) permet d'obtenir des tailles de chaînes de l'ordre de 1000 g/mol avec une polymolécularité de 1,51. Les réactions faites à 135°C avec l'ajout de catalyseur, comme les essais 2 et 3, mènent à la formation d'un gel insoluble qui n'a pu être analysé ni par RMN ni par GPC. Les essais 4 et 5 correspondent à des tests réalisés à 80°C. Le premier est sous atmosphère d'azote et permet d'obtenir un M_n de 756 g/mol et une faible dispersité. Le second, sous pression réduite, conduit à des valeurs de M_n et Đ très similaires.

L'étude des spectres de RMN ^{1}H de bruts réactionnels mettent en évidence la présence d'un pic singulet fortement majoritaire correspondant à l'acétone. Des signaux caractéristiques du produit formés ont également présents mais en intensité extrêmement faible. L'acétone formée par la réaction de l'anhydride sur la fonction acétal doit être piégé dans le polymère en formation à cause de la viscosité du milieu. Un autre système d'agitation plus fort ou un vide beaucoup plus poussé pourrait permettre d'évaporer le sous-produit restant dans le brut réactionnel.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

3) Conclusion

Il apparait donc que le monotélomère de solkétal conduit à des résultats similaires au télomère du glycérol en termes de taille de polymère obtenu et d'avancement de la réaction. Cependant, les télomères de solkétal sont beaucoup plus simples à synthétiser. Ces observations permettent de considérer le monotélomère de solkétal comme une molécule d'intérêt pour la réalisation de résines alkydes. Toutefois, une étude plus approfondie sur les conditions de réaction est nécessaire.

G. Conclusion

Les réactions de polymérisation menées avec le monotélomère de glycérol et les différents anhydrides n'ont permis d'obtenir que des oligomères. Que ce soit avec les anhydrides glutarique ; phtalique ou succinique, les masses molaires moyennes en nombre n'ont pas dépassé 2000 g/mol.

En ce qui concerne l'anhydride maléiques, les différentes réactions n'ont mené qu'à des produits sous forme de gel ou de solide insoluble ne permettant pas d'avoir d'informations quant à leurs tailles. Cette synthèse pourrait, en outre, être réalisée directement dans un moule pour permettre la formation de plaques afin de pouvoir effectuer des tests mécaniques.

L'étude portant sur la polymérisation du monotélomère de solkétal donne des résultats similaires. Ces observations permettent d'envisager l'utilisation du solkétal afin de réaliser la synthèse de monomères plus sélective et plus rapide qu'avec le glycérol. Toutefois, grâce aux analyses RMN, la présence de grandes quantités d'acétone a été observée dans les bruts réactionnels. Ce sous-produit piégé doit être extrait afin d'obtenir des analyses interprétables.

Grâce aux analyses réalisées sur les monomères de glycérol et de solkétal, il est apparu que les télomères ne supportent pas les très hautes températures et se dégradent à partir de 165°C. Sachant que les réactions de polycondensation industrielles sont réalisées à des températures bien plus élevées, l'intérêt de ces composés est donc limité aux polymérisations plus douces.

© 2019 Tous droits réservés.

Conclusion générale

Ce travail a permis de définir les conditions optimales pour la synthèse sélective d'octadiènyle éthers de divers polyols biosourcés que sont le glycérol, l'érythritol, le méthylglucose et le sorbitol. Ces expériences ont aussi permis l'optimisation de la télomérisation avec le pentaérythritol qui n'avait encore jamais été décrite.

La synthèse sélective de monotélomères de polyols est améliorée par la mise en place d'un système biphasique grâce à l'utilisation d'un co-solvant choisi judicieusement. Dans cette étude, le choix s'est porté sur la méthyléthylcétone qui peut être considérée comme un solvant vert. Ce système permet d'obtenir une bonne sélectivité ainsi qu'une bonne conversion pour les différents polyols étudiés (> 85%).

En ce qui concerne la synthèse de télomères pluri-substitués du méthylglucose ainsi que du sorbitol, un mélange de ligands phosphines équimolaires est nécessaire afin d'obtenir un cycle catalytique dans chacune des phases. En effet, les tétratélomères de sorbitol ne peuvent être synthétisés lors de réactions en système monophasique.

Une étude cinétique de réaction en continu a été effectuée sur le glycérol et le solkétal. Ces expériences biphasiques ont permis de vérifier qu'un flux constant de butadiène pur permet d'obtenir des octadiènyléthers en bonne quantité. Malheureusement, les expériences menées en couplant les réacteurs hétérogène et homogène n'ont pas eu les résultats escomptés. En effet, la dilution du butadiène ainsi que les sous-produits formés lors de la synthèse du biobutadiène ont un effet néfaste sur la production de télomères.

Les tests visant à synthétiser des résines alkydes par polycondensation n'ont pas été très concluants. Les différents anhydrides utilisés ont permis de réaliser des polymères ayant des Mn inférieures à 2000 g/mol que ce soit avec le télomère de glycérol ou celui de solkétal. Même en variant les conditions de temps, de température et de pression, seuls des oligomères de faibles masses ont pu être formés. Cependant, la polymérisation avec le produit du solkétal n'est pas décrite et reste très intéressante étant donné qu'elle permet d'éviter une étape de déprotection de la fonction acétal. Pour la suite de l'étude, des réactions de polymérisation

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

pourraient être effectués avec des diisocyanates afin d'observer la taille et les propriétés des polymères synthétisés.

© 2019 Tous droits réservés.

Partie Expérimentale

© 2019 Tous droits réservés.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

I. Produits utilisés

Le butadiène (99%) provient de la société Air Liquide ®. Les autres réactifs que sont le glycérol, le solkétal, l'érythritol, le pentaérythritol, le méthylglucose ont été achetés chez Alfa Aesar®. Le sorbitol ainsi que l'isosorbide sont généreusement fournis par la société IFMAS. Les catalyseurs et ligands, l'acétylacétonate de palladium et la triphénylphosphine sont obtenus chez STREM. La TPPTS a été synthétisée au laboratoire selon un protocole issu de la littérature.[350]

II. Montages de réaction

A. Les autoclaves

Durant cette étude, un autoclave en acier inoxydable est utilisé. Celui-ci comprend une cuve double enveloppe de 60 mL et une tête munie d'un manomètre permettant de visualiser la pression relative dans l'enceinte de réaction. Ce manomètre a une pression maximale de 10 bar et une soupape de sécurité réglée sur cette valeur.

Figure 63 : Autoclave utilisé

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Un second autoclave est utilisé pour des réactions impliquant de plus grandes quantités de réactifs. Le système acheté chez Parr® comporte une cuve simple enveloppe d'une capacité de 300 mL, un moteur permettant l'agitation du milieu par des pales ainsi qu'une tête de cuve muni d'un manomètre indiquant la pression jusqu'à 200 bar. Le chauffage de la réaction est permis par un anneau chauffant régulé grâce à une console électronique. La température interne est captée grâce à un thermocouple prévu à cet effet.

Figure 64 : Réacteur Parr® 300 mL

B. Les réacteurs sous flux de butadiène

1) Réacteurs sous atmosphère de butadiène

Pour les réactions en continu, deux réacteurs ont permis de mettre le milieu réactionnel sous atmosphère de butadiène, l'un d'un volume de 10 mL et le second de 40 mL maximum. Ceux-ci permettent de réaliser des réactions sous faible pression de butadiène (1,5 bar). Ces réacteurs sont munis d'une jonction verre/métal permettant de relier directement à la bouteille de gaz dont la pression de sortie est réglée par un manomètre. De l'autre côté du réacteur, un rotaflow permet de mettre le réacteur sous azote et sous vide. L'enceinte est fermée par un bouchon en haut et

© 2019 Tous droits réservés.

un second avec un septum permettant de faire des prélèvements à la seringue pour suivre l'évolution de l'expérience.

Figure 65 : Réacteur en verre de 40 mL

Le réacteur Zipperclave® permet d'effectuer des réactions sur des volumes importants. Il est relié à une rampe permettant de faire des cycles vide/azote. La cuve en verre double enveloppe de 1,5 L peut être interchangée avec une seconde d'une capacité de 3 L. Avec ce changement, de taille de la cuve, la tige d'agitation creuse doit être modifiée. Celle-ci permet par un effet de venturi d'amener le gaz dans le milieu réactionnel.

Figure 66 : Réacteur Zipperclave avec une cuve en verre de 1,5 L

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

2) Réacteur sous flux passant de butadiène

Un dernier réacteur a été utilisé afin de visualiser les cinétiques de télomérisation avec un apport en butadiène continu. Ce réacteur a été conçu et fabriqué dans notre laboratoire. Il permet via une vanne trois voies de faire des purges par cycle vide/azote, d'ajouter le butadiène directement sorti de la bouteille ou de fermer hermétiquement le montage. Le gaz passe dans un tube de verre qui permet de libérer le gaz dans la phase catalytique grâce à un verre fritté. Une sortie de gaz est effectuée par le haut du réacteur avec l'ajout d'un col de cygne. Une entrée fermée par un bouchon muni d'un septum permet de réaliser les prélèvements souhaités.

Figure 67 : Réacteur en verre de 30 mL permettant un flux continu de butadiène.

III. Procédures expérimentales

A. Expérience de télomérisation

Lors d'une expérience classique de télomérisation, le précurseur catalytique $Pd(acac)_2$ ainsi que le ligand phosphine sont introduits dans l'autoclave de 60 mL qui est par la suite fermé et mis sous atmosphère d'azote. Le réactif (30 mmol) est placé

© 2019 Tous droits réservés.

dans un tube de Schlenk puis dissous si nécessaire par l'ajout d'eau et de solution de base. Le tout est dégazé par bullage d'azote puis transféré par canule dans l'autoclave. Celui-ci est réfrigéré à -20°C grâce à l'utilisation d'un bain froid. Le volume précis de butadiène nécessaire à la réaction est condensé dans un second tube de Schlenk fermé puis transféré par canule dans l'autoclave froid. Le système est ensuite fermé hermétiquement puis chauffé à la température souhaité (80°C) via l'utilisation d'un bain chauffant et le milieu est agité magnétiquement (environ 1000 rpm) durant 2h30. Après la réaction, le réacteur est refroidi puis l'excès de butadiène est dégazé. Le brut de réaction est séparé en ampoule à décanter grâce à l'ajout d'eau saturée en sel et d'éther diéthylique. Les conversions et sélectivités sont calculées à partir de l'analyse des chromatographes obtenus.

B. Expérience en réacteur Zipperclave®

Pour ces expériences, le solkétal (3,78 mol) et la solution basique de potasse à 1 mol/L (80 mL) sont introduits dans la cuve en verre et le système est fermé. Plusieurs cycles vide/azote sont ensuite effectués sur le système. Le précatalyseur $Pd(acac)_2$ (2,2 mmol) ainsi que la phosphine (6,8 mmol) sont dissous dans un ballon fermé grâce à 10 mL de THF dégazé. Le catalyseur est ensuite transféré par canule dans la cuve du Zipperclave. Le milieu est ensuite mis sous vide puis rempli par du butadiène gazeux à une pression constante de 1,5 bar. La cuve est chauffée à 80°C grâce à un bain chauffant et la réaction est agitée mécaniquement à 1000 rpm environ. En fin de réaction, le flux de butadiène est stoppé et la cuve est dégazée après être refroidie à température ambiante. Le brut de réaction est analysé par chromatographie en phase gaz dont les résultats permettent d'obtenir les rendements en produits.

C. Expérience par bullage continu en butadiène

Pour ces expériences, le précurseur catalytique $Pd(acac)_2$ (0,095 mmol) et la phosphine (0,475 mmol) sont introduits dans le réacteur en verre et mis sous azote. Le glycérol (0,16 mol) dissout dans une solution aqueuse de potasse à 1 mol/L,

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

l'étalon interne dodécane (1 mL) ainsi que le co-solvant sont dégazés par bullage d'azote et ajoutés aux solides. Le réacteur est mis sous vide puis sous azote et enfin un flux de butadiène gazeux de 2 mL/min est introduit. Le milieu est chauffé à 80°C et agité magnétiquement durant 48 heures. Les prélèvements sont effectués sur la phase organique et injectés en chromatographie en phase gaz afin de déterminer les rendements en produits.

D. Expérience de polymérisation

Pour effectuer la réaction de polymérisation, le monotélomère de glycérol (0,0125 mol) est pesé dans le réacteur puis l'anhydride sélectionné (0,0125 mol) et si nécessaire le catalyseur (0,1%) choisi y sont introduits. Le ballon est ensuite chauffé dans le four du Kugelrohr® et agité par rotation durant 18 heures. A la fin de la réaction, le brut est récupéré en chauffant le réacteur pour le fluidifier.

IV. Démarche analytique

A. Chromatographie en phase gaz

Les analyses chromatographiques menant aux rendements ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe Shimadzu 2010 équipé d'une colonne Supercolwax ou HT5 et d'un détecteur à ionisation de flamme. Les caractéristiques des colonnes sont :

- Longueur*diamètre : 30 m x ø = 0,35 mm
- Epaisseur de phase : 0,25 µm
- Gaz vecteur azote : azote
- Température de l'injecteur et du détecteur 250°C

© 2019 Tous droits réservés.

B. Analyses GPC/SEC

Les analyses de polymères par SEC ont été effectuées sur un système Waters équipé de trois colonnes (Styragel HR1, Styragel HR3, Styragel HR4) placées en série et couplées à deux détecteurs Wyatt : un détecteur à indice de réfraction différentiel (IR) et le second à dispersion de la lumière à angle multiple (MALS) (laser λ = 670 nm). La calibration a été établie avec les standards de polystyrène de Polymer Laboratories. Le THF a été utilisé comme solvant avec un débit de 1 $mL.min^{-1}$.

La préparation des échantillons se fait par dissolution de 15 mg du brut réactionnel dans une solution de 5 mL de THF contenant 2% de toluène qui sert de référence. La solution est ensuite filtrée sur un système pour seringue de 22 µm puis stockée pour analyse.

C. Analyses ATG

Les analyses ATG sont réalisées sur un Q5000 SA de chez TA Instruments. La méthode d'analyse démarre à température ambiante avec une augmentation de 5°C par minute jusqu'à un maximum de 600°C. Ce gradient de température se déroule sous flux d'azote (25 mL/min) dans le four et permet d'observer la perte de masse en fonction de la température.

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

V. Séparation des télomères

A. Colonne de silice

La séparation des télomères des différents réactifs a été réalisée par chromatographie liquide sur colonne de silice. L'éluant utilisé est un mélange d'éther diéthylique/éther de pétrole dont les proportions varient selon la polarité des télomères. De ce fait, les télomères de plus haut degré de substitution qui sont moins retenus par la silice seront les premiers récupérés. Ensuite pour séparer les ditélomères, le ratio éther diéthylique/éther de pétrole devra être augmenté. Enfin les monotélomères qui sont les composés les plus polaires sont fortement retenus par la silice, sont obtenus en dernier par élution grâce à de l'éther diéthylique pur.

B. Colonne Chromflash

La séparation est effectuée grâce à une chromatographie liquide flash Reveleris® munie d'un détecteur ELSD et UV (254 nm, 280 nm). Ces expériences sont réalisées avec des mélanges de solvant classique (chloroforme/méthanol ; éther diéthylique/éther de pétrole ; acétate d'éthyle/éther de pétrole)

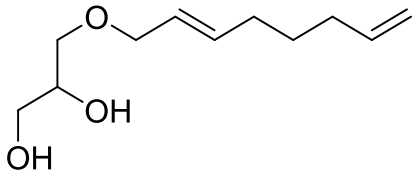
© 2019 Tous droits réservés.

VI. Analyses RMN

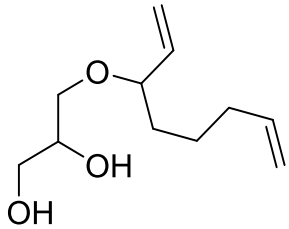
Les différentes analyses RMN sont effectuées avec un spectromètre Bruker AC 300 (^{1}H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz) et référencées par rapport au solvant $CDCl_3$: 7,26 (^{1}H), 77.0 (^{13}C) ppm.

A. Télomères de glycérol

- Monotélomères



Linéaire



Branché

Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec le glycérol. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 90% du mélange d'isomères de monotélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange éther de pétrole/éther diéthylique partant d'un ratio 80/20 jusqu'à 0/100.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 1,47 (quint, 2H, -CH_2-CH=CH-CH_2-C**H**$_2$-CH_2-CH=CH_2) ; 2,05 (m, 4H, -CH_2-CH=CH-C**H**$_2$-CH_2-C**H**$_2$-CH=CH_2) ; 2,87 (s, 2H,-O**H**); 3,37– 4,12 (m, 7H, -C**H**$_2$-O-C**H**$_2$-C**H**OH-C**H**$_2$-OH) ; 4,96 (m, 2H, -CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=C**H**$_2$) ; 5,45 – 5,9 (m, 3H, -CH_2-C**H**=C**H**-CH_2-CH_2-CH_2-C**H**=CH_2).

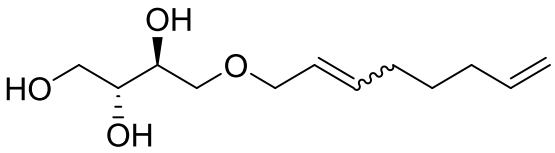
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,3 (-O-CH_2-CH=CH-CH_2-**C**H_2-CH_2-CH=CH_2) ; 31,8 (O-CH_2-CH=CH-**C**H_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2) ; 33,3 (-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-**C**H_2-CH=CH_2) ; 64,3 (HO-**C**H_2-CH(OH)-CH_2-OR) ; 70,8 (HO-CH_2-**C**H(OH)-CH_2-OR) ; 71,5 (HO-CH_2-CH(OH)-**C**H_2-OR) ; 72,3 (-O-**C**H_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2) ; 114,8 (-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=**C**H_2) ; 126,2 (-O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2) ; 135,1 (-O-CH_2-CH=**C**H-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2) ; 138,6 (-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-**C**H=CH_2).

© 2019 Tous droits réservés.

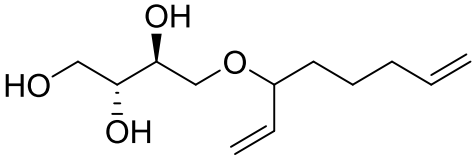
lilliad.univ-lille.fr

B. Télomères d'érythritol

- Monotélomères



Linéaire



Branché

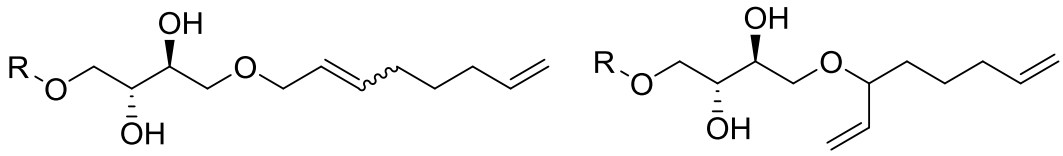
Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec l'érythritol. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 10% du mélange d'isomères de monotélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange chloroforme/méthanol partant d'un ratio 100/0 jusqu'à 85/15.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 1,48 (m, 2H, *-CH_2-CH=CH-CH_2-C**H**$_2$-CH_2-CH=CH_2*) ; 1,94 (s (large), 1H, *R-O-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-O**H***) ; 2,06 (m, 4H, *-CH_2-CH=CH-C**H**$_2$-CH_2-C**H**$_2$-CH=CH_2*) ; 2,78 (s (large), 1H, *R-O-CH_2-CH(OH)-CH(O**H**)-CH_2-OH*) ; 3,16 (s (large), 1H, *R-O-CH_2-CH(O**H**)-CH(OH)-CH_2-OH*) ; 3,48 – 4,13 (m, 8H, *-C**H**$_2$-O-C**H**$_2$-C**H**(OH)-C**H**(OH)-C**H**$_2$-OH*) ; 4,90 - 5,10 (m, 2H, *-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=C**H**$_2$*) ; 5,45-5,90 (m, 3H, *-CH_2-C**H**=C**H**-CH_2-CH_2-CH_2-C**H**=CH_2*).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,3 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-**C**H$_2$-CH_2-CH=CH_2*) ; 31,8 (*-O-CH_2-CH=CH-**C**H$_2$-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 33,3 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-**C**H$_2$-CH=CH_2*) ; 63,71 *(HO-**C**H$_2$-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-O-R)* ; 71,09 *(HO-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-**C**H$_2$-O-R)* ; 71,3 *(HO-CH_2-CH(OH)-**C**H(OH)-CH_2-O-R)* ; 72,4 *(HO-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-O-**C**H$_2$-R)* ; 72,8 *(HO-CH_2-**C**H(OH)-CH(OH)-CH_2-O-R)* ; 79,0 (isomère branché, *-O-**C**H(CH=CH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 114,8 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=**C**H$_2$*) ; 126,0 (*-O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 135,4(*-O-CH_2-CH=**C**H-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 138,7 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-**C**H=CH_2*).

© 2019 Tous droits réservés.

➢ Ditélomères



Linéaire Branché

R = (Z/E) octa-2,7-dièn-1-yl branché/linéaire

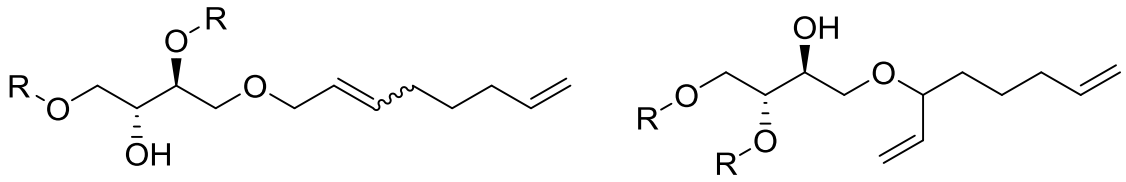
Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec l'érythritol. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 50% du mélange d'isomères de ditélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange chloroforme/méthanol partant d'un ratio 100/0 jusqu'à 85/15.

^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 1,48 (m, 4H, *-CH_2-CH=CH-CH_2-C**H**$_2$-CH_2-CH=CH_2*) ; 1,61 (s (large), 1H, *R-O-CH_2-CH(OH)-CH(O**H**)-CH_2-O-R*) ; 2,06 (m, 8H, *-CH_2-CH=CH-C**H**$_2$-CH_2-C**H**$_2$-CH=CH_2*) ; 2,70 (s (large), 1H, *R-O-CH_2-CH(O**H**)-CH(OH)-CH_2-O-R*) ; 3,56 – 3,60 (m, 4H, *R-O-C**H$_2$**-CH(OH)-CH(OH)-C**H$_2$**-O-R) ;*3,79 (m, 2H, *R-O-CH_2-C**H**(OH)-C**H**(OH)-CH_2-O-R) ;* 3,92 – 4,11 (m, 4H, *-C**H**$_2$-O-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-O-C**H**$_{2-}$*) ; 4,9 – 5,1 (m, 4H, *-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=C**H**$_2$*) ; 5,45 – 5,9 (m, 6H, *-CH_2-C**H**=C**H**-CH_2-CH_2-CH_2-C**H**=CH_2*).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,4 (2C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-**C**H$_2$-CH_2-CH=CH_2*) ; 31,8 (2C, -O-*CH_2-CH=CH-**C**H$_2$-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 33,3 (2C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-**C**H$_2$-CH=CH_2*) ; 71,2 (2C, *R-O-**C**H$_2$-CH(OH)-CH(OH)-**C**H$_2$-O-R*) ; 71,3 (2C, *R-O-CH_2-**C**H(OH)-**C**H(OH)-CH_2-O-R)* ; 72,3 (2C, *-O-**C**H$_2$-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 114,8 (2C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=**C**H$_2$*) ; 126,3 (2C, *-O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 135,0 (2C, *-O-CH_2-CH=**C**H-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 138,7 (2C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-**C**H=CH_2*).

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

➢ Tritélomères



Linéaire Branché

R = (Z/E) Octa-2,7-dien-1-yl linéaire/branché

Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec l'érythritol. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 10% du mélange d'isomères de tritélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange chloroforme/méthanol partant d'un ratio 100/0 jusqu'à 85/15.

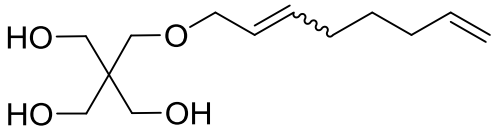
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) :δ (ppm) = 1,47 (m, 6H, *-CH_2-CH=CH-CH_2-C**H**$_2$-CH_2-CH=CH_2*) ; 1,58 (s, 1H, *-O**H***) ; 2,06 (m, 12H, 4H, *-CH_2-CH=CH-C**H**$_2$-CH_2-C**H**$_2$-CH=CH_2*) ; 3,29 – 4,28 (m, 12H, *-C**H**$_2$-O-C**H**$_2$-C**H**(OH)-C**H**(O**R**)-C**H**$_2$-O-C**H**$_2$*) ; 4,89 – 5,07 (m, 6H, *-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=C**H**$_2$*) ; 5,38 - 6 (m, 9H, *-CH_2-C**H**=C**H**-CH_2-CH_2-CH_2-C**H**=CH_2*).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,4 (3C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-**C**H$_2$-CH_2-CH=CH_2*); 31,8 (3C, *-O-CH_2-CH=CH-**C**H$_2$-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 33,4 (3C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-**C**H$_2$-CH=CH_2*) ; 70,9 (1C, *R-O-**C**H$_2$-CH(OH)-CH(OR)-CH_2-O-R*) ; 71,1 (1C, *R-O-CH_2-CH(OH)-CH(OR)-**C**H$_2$-O-R*) ; 71,5 (1C, *R-O-CH_2-**C**H(OH)-CH(OR)-CH_2-O-R)* ; 72,1 (1C, *R-O-CH_2-CH(OH)-**C**H(OR)-CH_2-O-R) ;* 72,3 (3C, *-O-**C**H$_2$-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 114,7 (3C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=**C**H$_2$*) ; 126,6 (3C, *-O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 134,5 (3C, *-O-CH_2-CH=**C**H-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 138,7 (2C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-**C**H=CH_2*).

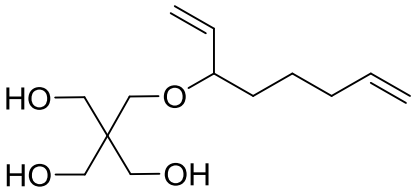
© 2019 Tous droits réservés.

C. Télomères de pentaérythritol

- Monotélomères



Linéaire



Branché

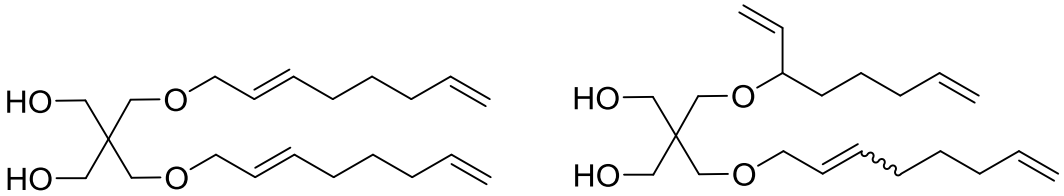
Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec le pentaérythritol. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 82% du mélange d'isomères de monotélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange éther de pétrole/éther diéthylique partant d'un ratio 80/20 jusqu'à 0/100.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 1,48 (dt, J = 15,2, 7,6Hz, 2H, *-CH_2-C**H_2**-CH_2-CH=CH_2*) ; 2,06 (td, J = 8,0, 1,3Hz, 4H, *-C**H_2**-CH_2-C**H_2**-CH=CH_2*) ; 2,64 (s, 3H, *-C-CH_2-O**H***) ; 3,45 (s, 2H, *-C-C**H_2**-OR*) ; 3,71 (s, 6H, *-C-C**H_2**-OH*) ; 3,86 – 4,09 (m, 2H, *CH_2-O-C**H_2**-CH=*) ; 4,90 – 5,08 (m, 2H, *-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=C**H_2***) ; 5,44 – 5,88 (m, 3H, *O-CH_2-C**H**=C**H**-CH_2-CH_2-CH_2-C**H**=CH_2*).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,4 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-**C**H_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 31,8 (*-O-CH_2-CH=CH-**C**H_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 33,3 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-**C**H_2-CH=CH_2*) ; 45,0 (***C**$_{quat}$-CH_2-OH*) ; 65,0 (3C, *C_{quat}-**C**H_2-OH*) ; 72,5 (*C_{quat}-**C**H_2-O-CH_2-*) ; 72,6 (*C_{quat}-CH_2-O-**C**H_2-*) ; 114,8 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=**C**H_2*) ; 126,0 (*-O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 135,1 (*-O-CH_2-CH=**C**H-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 138,6 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-**C**H=CH_2*).

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

➢ Ditélomères



Linéaire Branché

Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec le pentaérythritol. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 18% du mélange d'isomères de ditélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange éther de pétrole/éther diéthylique partant d'un ratio 80/20 jusqu'à 0/100.

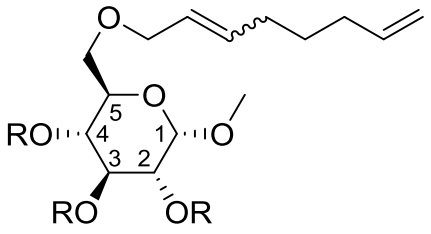
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) :δ (ppm) = 1,34 – 1,60 (m, 4H, -CH_2-C$\boldsymbol{H_2}$-CH_2-CH=CH_2) ; 2,06 (td, J = 7,9, 1,2Hz, 8H, -C$\boldsymbol{H_2}$-CH_2-C$\boldsymbol{H_2}$-CH=CH_2) ; 3,45 (s, 4H, -C-C$\boldsymbol{H_2}$-OR) ; 3,66 (s, 4H, -C_{quat}-C$\boldsymbol{H_2}$-OH) ; 3,99 (dd, J= 6,0, 0,9 Hz, 4H, -CH_2-O-C$\boldsymbol{H_2}$-CH=) ; 4,90 – 5,08 (m, 4H, -CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=C$\boldsymbol{H_2}$) ; 5,42 – 5,92 (m, 6H, -O-CH_2-C**H**=C**H**-CH_2-CH_2-CH_2-C**H**=CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,4 (2C, -O-CH_2-CH=CH-CH_2-**C**H_2-CH_2-CH=CH_2) ; 31,8 (2C, -O-CH_2-CH=CH-**C**H_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2) ; 33.3 (2C, -O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-**C**H_2-CH=CH_2) ; 44,8 (**C**$_{quat}$-CH_2-OH) ; 65,4 (2C, C_{quat}-**C**H_2-OH); 72,2 (2C, C_{quat}-**C**H_2-O-CH_2-) ; 72,5 (C_{quat}-CH_2-O-**C**H_2-) ; 114,8 (2C, -O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=**C**H_2) ; 126,3 (2C, -O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2) ; 134,7 (2C, -O-CH_2-CH=**C**H-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2) ; 138,7 (2C, -O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-**C**H=CH_2).

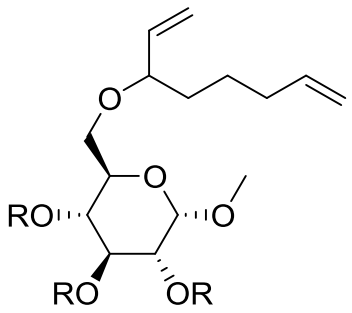
© 2019 Tous droits réservés.

D. Télomères de méthylglucose

- Monotélomères



Linéaire



Branché

R = (Z/E) Octa-2,7-dien-1-yl linéaire/branché ou H

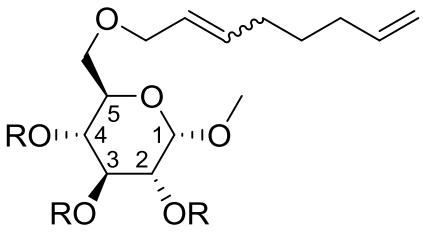
Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec le méthylglucose. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 17% du mélange d'isomères de monotélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange chloroforme/méthanol partant d'un ratio 100/0 jusqu'à 95/5.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 1,27 (solvant résiduel) ; 1,47 (m, 2H, *-CH_2-C**H_2**-CH_2-CH=CH_2*) ; 1,61 (s, 1H, *-O**H***) ; 2,05 (m, 4H, *-C**H_2**-CH_2-C**H_2**-CH=CH_2*) ; 3,41 (m, 3H, *-O-C**H_3***) ; 3,28 – 4,28 (m, 8H, *-O^a-CH(OCH_3)-C**H**(OH)-C**H**(OH)-C**H**(OH)-C**H**(-O^a)-C**H_2**-O-C**H_2**-R*) ; 4,80 (m, 1H, *-O^a-C**H**(OCH_3)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(-O^a)-CH_2-O-CH_2-R*) ; 4,94 – 5,03 (m, 2H, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=C**H_2***) ; 5,58 – 5,84 (m, 3H, *-O-CH_2-C**H**=C**H**-CH_2-CH_2-CH_2-C**H**=CH_2*).

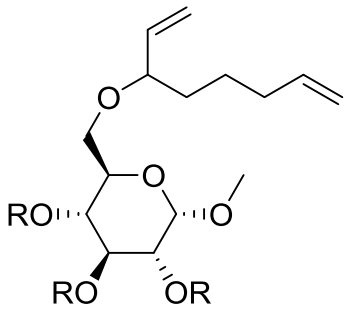
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,4 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-**C**H_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 31,8 (*-O-CH_2-CH=CH-**C**H_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 33,4 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-**C**H_2-CH=CH_2*) ; 55,5 (*-O-CH_3*) ; 62,1 (?) ; 62,6 (?) ; 69,7 (*-O^a-CH(OCH_3)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(-O^a)-**C**H_2-O-CH_2-R*) ; 71,8 (*C_4*) ; 72,4 (*C_2*) ; 72,6 (*O^a-CH(OCH_3)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(-O^a)-CH_2-O-**C**H_2-R*) ; 72,8 (*C_5*) ; 73,0 (*C_3*) ; 78,9 (isomère branché ;*O-**C**H(CH=CH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 97,9(*-O-**C**H(OCH3)-CH-*) ; 99,4 (isomère, *C_1*) ; 114,8 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=**C**H_2*) ; 126,2 (*-O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 135,1 (*-O-CH_2-CH=**C**H-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 138,7 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-**C**H=CH_2*).

© 2019 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

➢ Ditélomères



Linéaire



Branché

R = (Z/E) Octa-2,7-dien-1-yl branché/linéaire ou H

Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec le méthylglucose. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 62% du mélange d'isomères de ditélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange chloroforme/méthanol partant d'un ratio 100/0 jusqu'à 95/5.

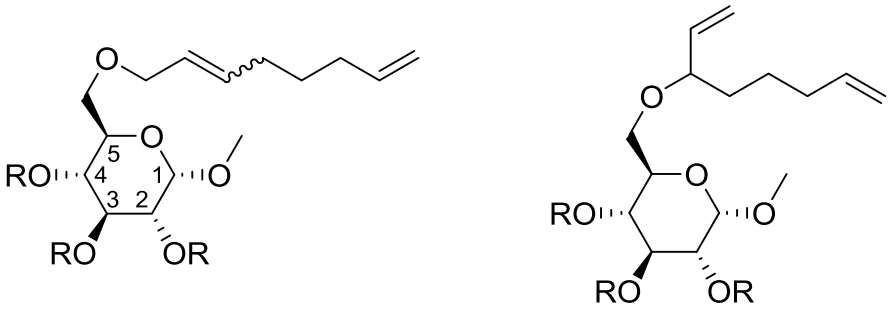
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 1,21 (solvant résiduel) ; 1,47 (m, 4H, *-CH_2-C**H_2**-CH_2-CH=CH_2*) ; 2,05 (m, 8H, *-C**H_2**-CH_2-C**H_2**-CH=CH_2*) ; 3,40 (m, 3H, *-O-C**H_3***) ; 3,25 – 4,38 (m, 10H, *-O^a-CH(OCH_3)-C**H**(O**H**)-C**H**(OR)-C**H**(O**H**)-C**H**(-O^a)-C**H_2**-O-C**H_2**-R*) ; 4,80 (m, 1H, *-O^a-C**H**(OCH_3)-CH(OH)-CH(OR)-CH(OH)-CH(-O^a)-CH_2-O-CH_2-R*) ; 4,93 – 5,04 (m, 4H, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=C**H_2***) ; 5,50 – 5,86 (m, 6H, *-O-CH_2-C**H**=C**H**-CH_2-CH_2-CH_2-C**H**=CH_2*).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,3 (2C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-**C**H_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 31,8 (2C, *-O-CH_2-CH=CH-**C**H_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 33,4 (2C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-**C**H_2-CH=CH_2*) ; 55,5 (1C, *-O-**C**H_3*) ; 62,3 (*-O^a-CH(OCH_3)-CH(OH)-CH(OR)-CH(OH)-CH(-O^a)-**C**H_2-O-CH_2-R*) ; 69,7 (1C, C_3) ; 70,4 (1C, *C_4*) ; 71,4 (1C, *C_2*) ; 71,9 (1C, *-O^a-CH(OCH_3)-CH(OH)-CH(OR)-CH(OH)-CH(-O^a)-CH_2-O-**C**H_2-R*) ; 73,2 (1C, *C_5*) ; 73,5 (1C, *-C_3(O-**C**H_2-R)-*) ; 79,2 (1C, isomère branché; *O-**C**H(CH=CH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 82,2 (1C, isomère branché; *O-**C**H(CH=CH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 97,7 (1C, C_1) ; 99,6 (isomère,C_1) ; 114,7 (2C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=**C**H_2*) ; 126,7 (2C, *-O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 135,1 (1C, *-O-CH_2-CH=**C**H-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 135,5 (1C *-O-CH_2-*

© 2019 Tous droits réservés.

*CH=**C**H-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-CH=CH$_2$*) ; 138,7 (2C, *-O-CH$_2$-CH=CH-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-**C**H=CH$_2$*).

- Tritélomères



Linéaire Branché

R = (Z/E) Octa-2,7-dien-1-yl branché/linéaire ou H

Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec le méthyl-glucose. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 10% du mélange d'isomères de ditélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange chloroforme/méthanol partant d'un ratio 100/0 jusqu'à 95/5.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1,41 (m, 6H, *-CH$_2$-C**H$_2$**-CH$_2$-CH=CH$_2$*) ; 2,00 (Dt, 12H, *J* = 7,8 Hz, 1,1 Hz,*-C**H$_2$**-CH$_2$-C**H$_2$**-CH=CH$_2$*) ; 3,00 (m, 3H, *-O-C**H$_3$***) ; 3,18 – 4,25 (m, 12H, *-O^a-CH(OCH$_3$)-C**H**(O**H**)-C**H**(OR)-C**H**(OR)-C**H**(-O^a)-C**H$_2$**-O-C**H$_2$**-R*) ; 4,63 (m, 1H, *-O^a-C**H**(OCH$_3$)-CH(OH)-CH(OR)-CH(OR)-CH(-O^a)-CH$_2$-O-CH$_2$-R*) ; 4,85 – 4,96 (m, 6H, *-O-CH$_2$-CH=CH-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-CH=C**H$_2$***) ; 5,45 – 5,80 (m, 9H, *-O-CH$_2$-C**H**=C**H**-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-C**H**=CH$_2$*).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,4 (*-O-CH$_2$-CH=CH-CH$_2$-**C**H$_2$-CH$_2$-CH=CH$_2$*) ; 31,8 (*-O-CH$_2$-CH=CH-**C**H$_2$-CH$_2$-CH$_2$-CH=CH$_2$*) ; 33,4 (*-O-CH$_2$-CH=CH-CH$_2$-CH$_2$-**C**H$_2$-CH=CH$_2$*) ; 55,5 (*-O-**C**H$_3$*) ; 69,4 (*-O^a-CH(OCH$_3$)-CH(OR)-CH(OR)-CH(OH)-CH(-O^a)-**C**H$_2$-O-CH$_2$-R*) ; 69,9 (*C$_4$*) ; 70,9 (*C$_5$*) ; 72,1 (*O^a-CH(OCH$_3$)-CH(OR)-CH(OR)-CH(OH)-CH(-O^a)-CH$_2$-O-**C**H$_2$-R*) ; 72,5 (*-C$_3$H(O-**C**H$_2$)-*) ; 74,0 (*-C$_2$H(O-**C**H$_2$)-*) ; 79,3 (*C$_2$*) ; 81,0 (*C$_3$*) ; 98,5 (*C$_1$*) ; 114,8 (*-O-CH$_2$-CH=CH-CH$_2$-CH$_2$-*

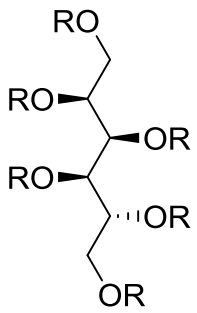
© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

*CH_2-CH=**C**H_2*) ; 127,1 (*-O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 134,7 (*-O-CH_2-CH=**C**H-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 138,8 (*-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-**C**H=CH_2*).

E. Télomères de sorbitol

- Tétratélomères



R = (Z/E) Octa-2,7-dien-1-yl linéaire/branché ou H

Le produit est synthétisé comme stipulé dans la procédure de télomérisation avec le sorbitol. Le brut réactionnel permet d'obtenir un rendement de 51% du mélange d'isomères de ditélomères branché/linéaire (20/80). La séparation est réalisée par une chromatographie flash sur une colonne de silice avec comme éluant le mélange éther de pétrole/ acétate d'éthyle partant d'un ratio 20/80 jusqu'à 0/100.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 1,21 (solvant résiduel) ; 1,48 (m, 8H, *-CH_2-C**H$_2$**-CH_2-CH=CH_2*) ; 1,58 (s, 1H, *-O**H***) ; 2,08 (m, 16H, *-C**H$_2$**-CH_2-C**H$_2$**-CH=CH_2*) ; 3,53 – 4,11 (m, 15H, *R-C**H**$_2$-O-C**H**$_2$-C**H**(O-C**H**$_2$-R)-C**H**(O-C**H**$_2$-R)-C**H**(OH)-C**H**(OH)-C**H**$_2$-O-C**H**$_2$-R*) ; 4,80 (m, 15H,*R-C**H**$_2$-O-C**H**$_2$-C**H**(O-C**H**$_2$-R)-C**H**(O-C**H**$_2$-R)-C**H**(OH)-C**H**(OH)-C**H**$_2$-O-C**H**$_2$-R*) ; 4,98 (m, 8H, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=C**H**$_2$*) ; 5,56 – 5,86 (m, 12H, *-O-CH_2-C**H**=C**H**-CH_2-CH_2-CH_2-C**H**=CH_2*).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 28,4 (4C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-**C**H_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 31,8 (4C, -O-*CH_2-CH=CH-**C**H_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 33,4 (4C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-**C**H_2-CH=CH_2*) ; 69,1 – 79,0 (10C,*R-**C**H_2-O-**C**H_2-**C**H(O**C**H_2R)-**C**H(O**C**H_2R)-**C**H(OH)-**C**H(OH)-**C**H_2-O-**C**H_2-R*) ; 114,8 (3C, *-O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=**C**H_2*) ; 126,5 – 127,2 (4C, *-O-CH_2-**C**H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2*) ; 134,1

© 2019 Tous droits réservés.

– 135,2 (4C, -*O*-CH_2-*CH*=***C****H*-CH_2-CH_2-CH_2-*CH*=CH_2) ; 138,7 (2C, -*O*-CH_2-*CH*=*CH*-CH_2-CH_2-CH_2-***C****H*=CH_2).

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

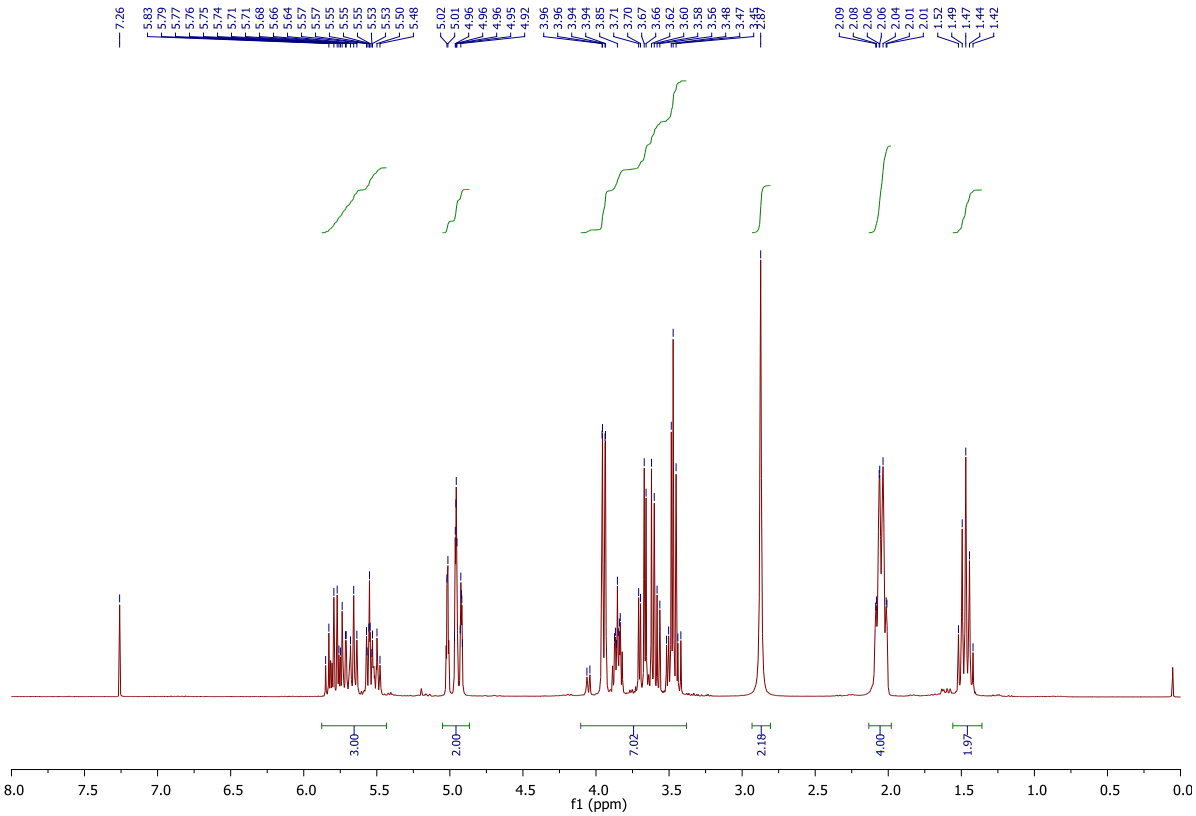


Figure 68 : Spectre RMN ^{1}H du monotélomère de glycérol

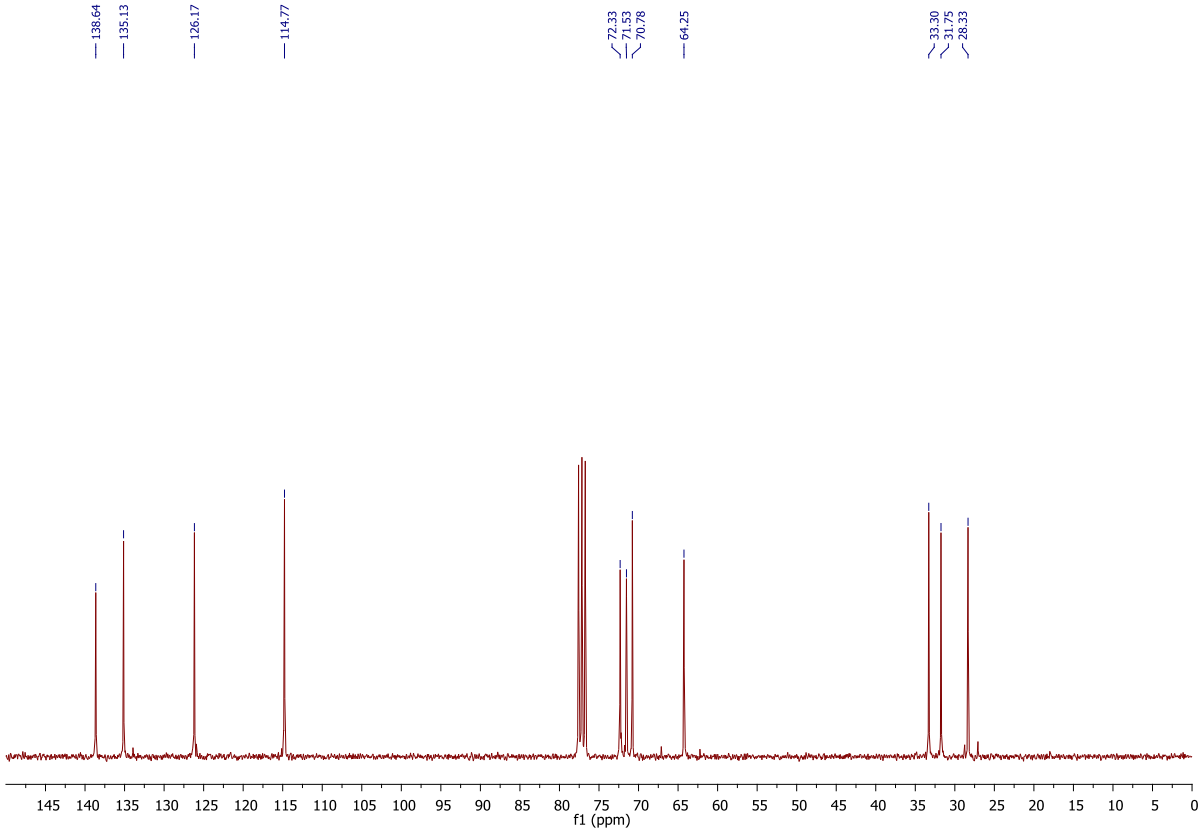


Figure 69 : Spectre RMN ^{13}C du monotélomère de glycérol

© 2019 Tous droits réservés.

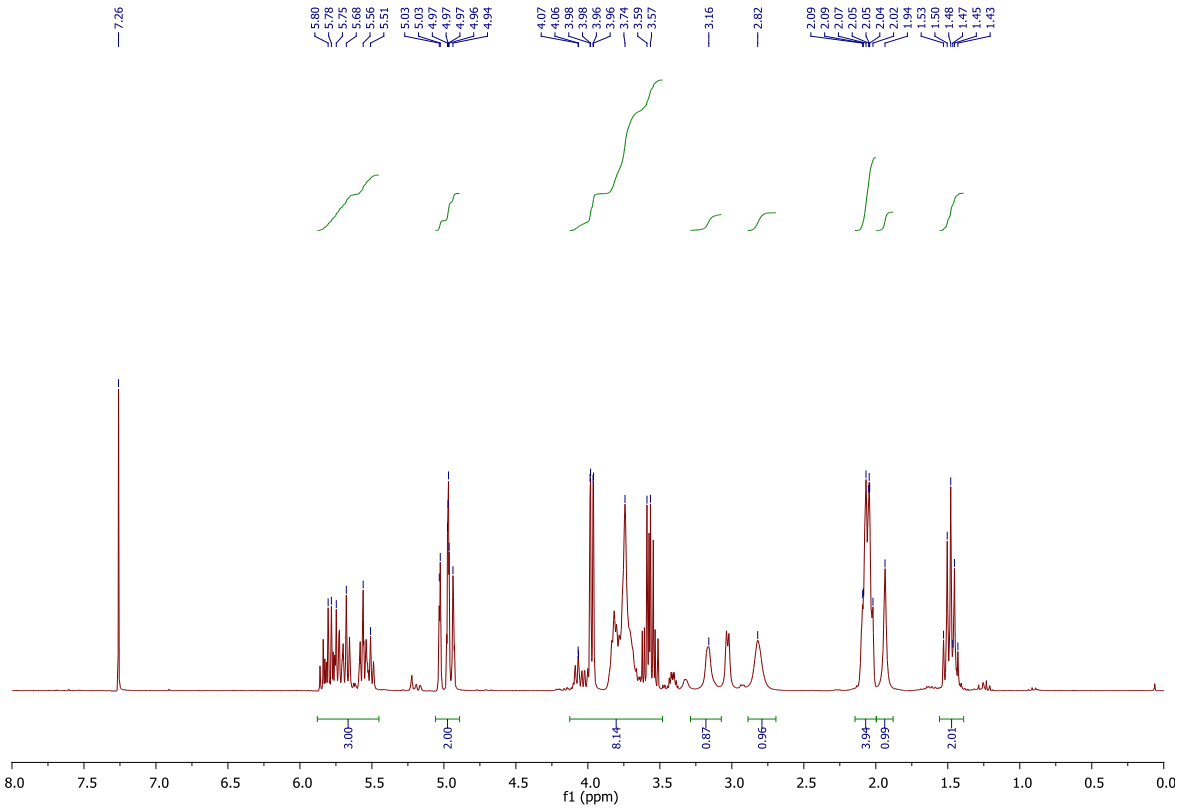


Figure 70 : Spectre RMN ^{1}H du monotélomère d'érythritol

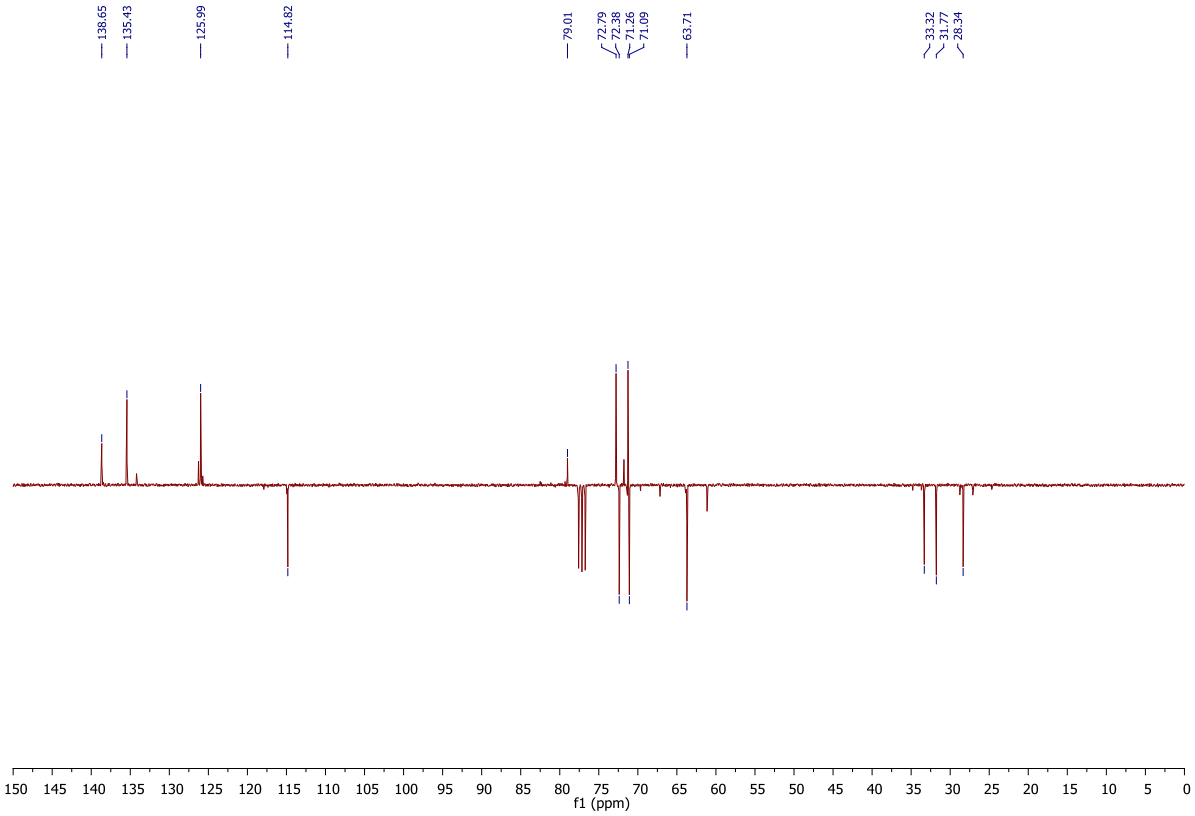


Figure 71 : Spectre RMN ^{13}C du monotélomère d'érythritol

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

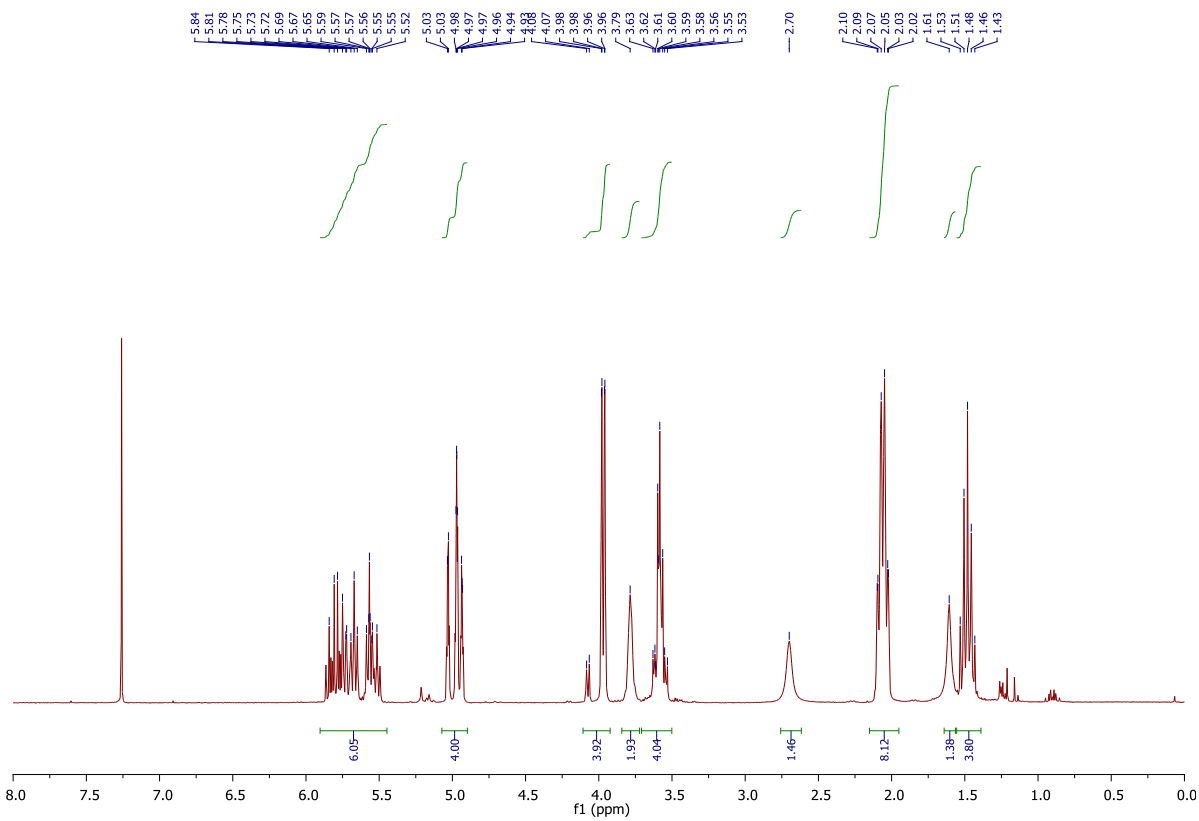


Figure 72 : Spectre RMN ^{1}H du ditélomère d'érythritol

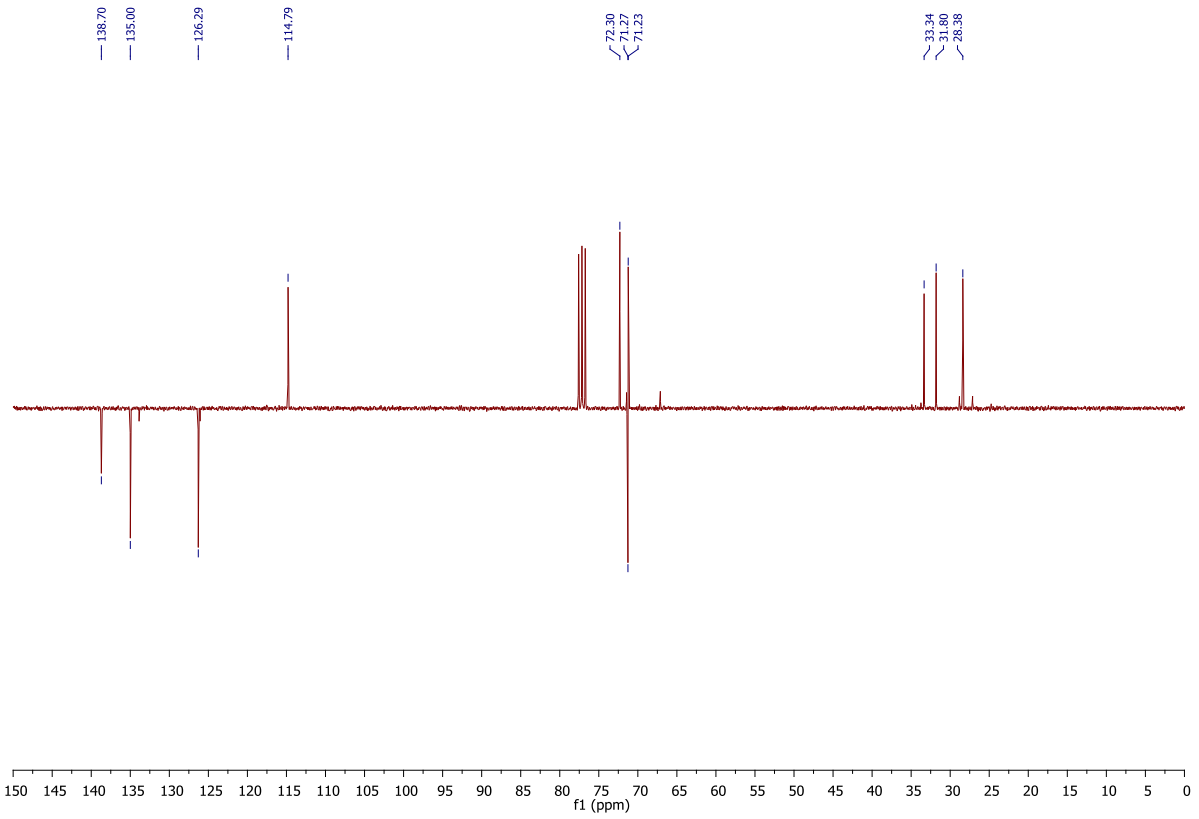


Figure 73 : Spectre RMN ^{13}C du ditélomère d'érythritol

© 2019 Tous droits réservés.

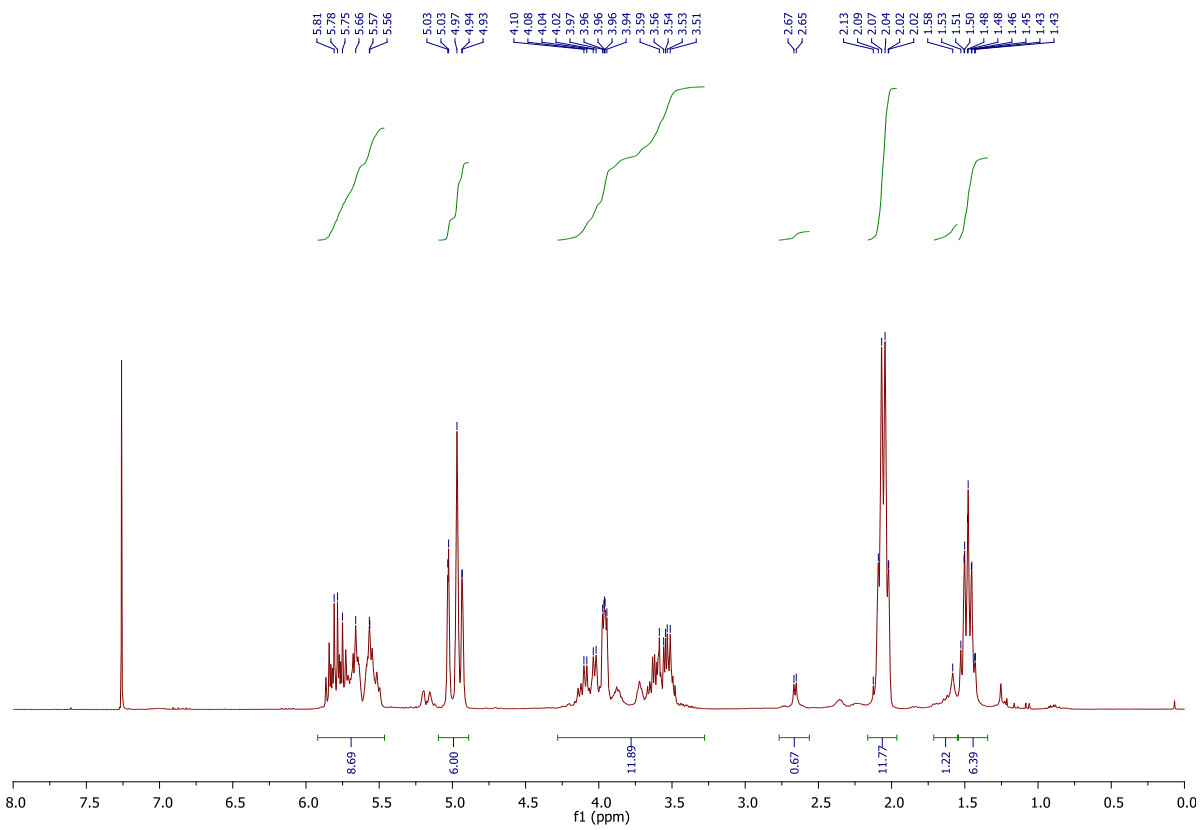


Figure 74 : Spectre RMN ^{1}H du tritélomère d'érythritol

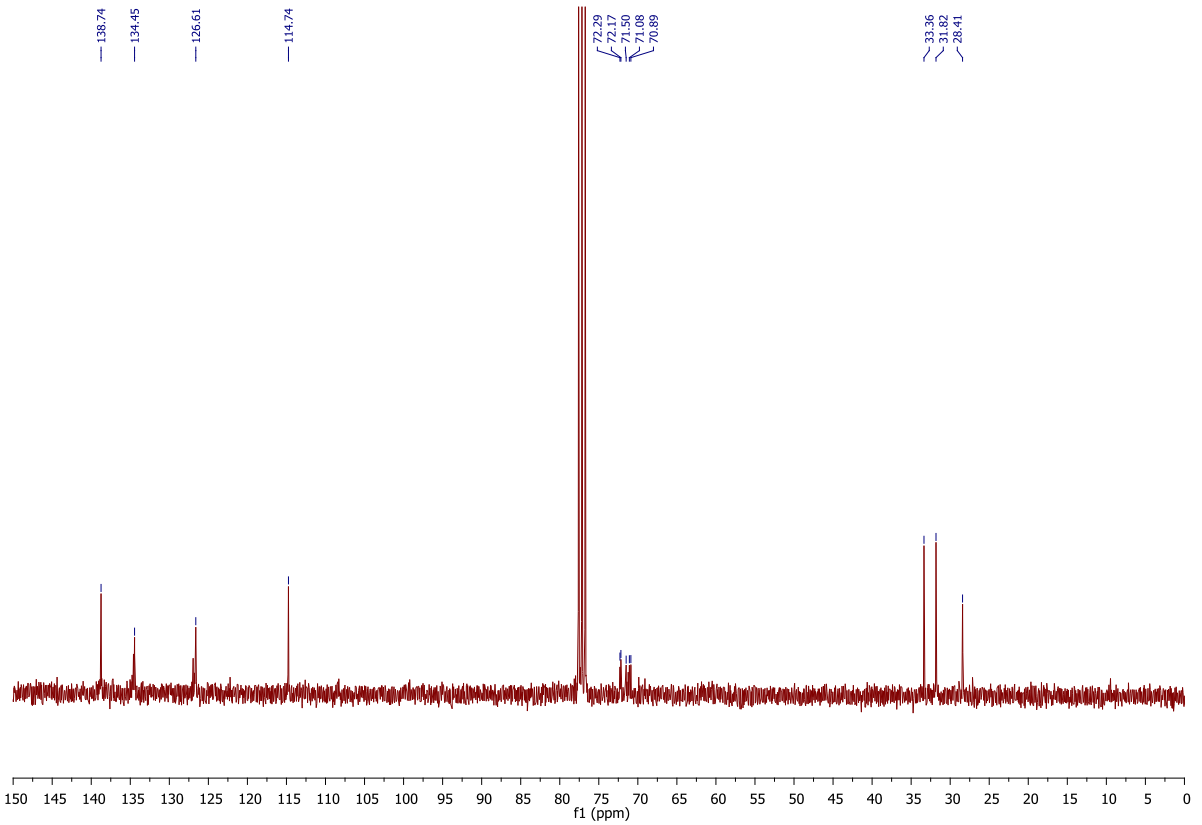


Figure 75 : Spectre RMN ^{13}C du tritélomère d'érythritol

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

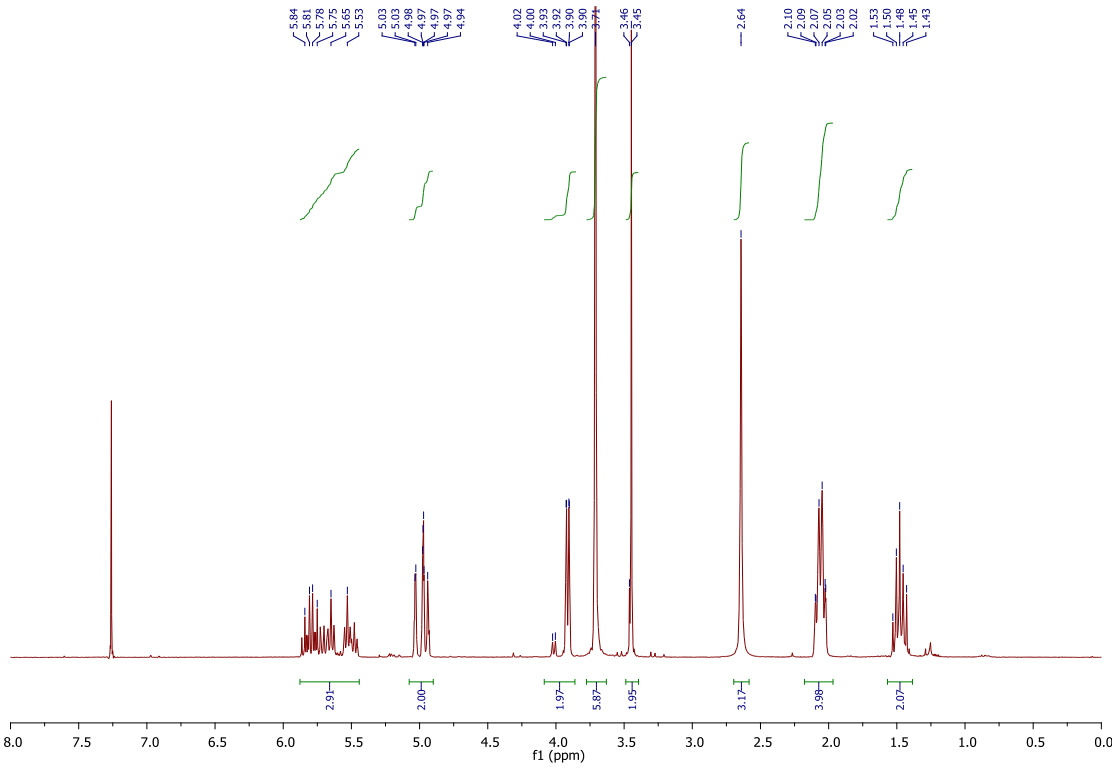


Figure 76 : Spectre RMN ^{1}H du monotélomère de pentaérythritol

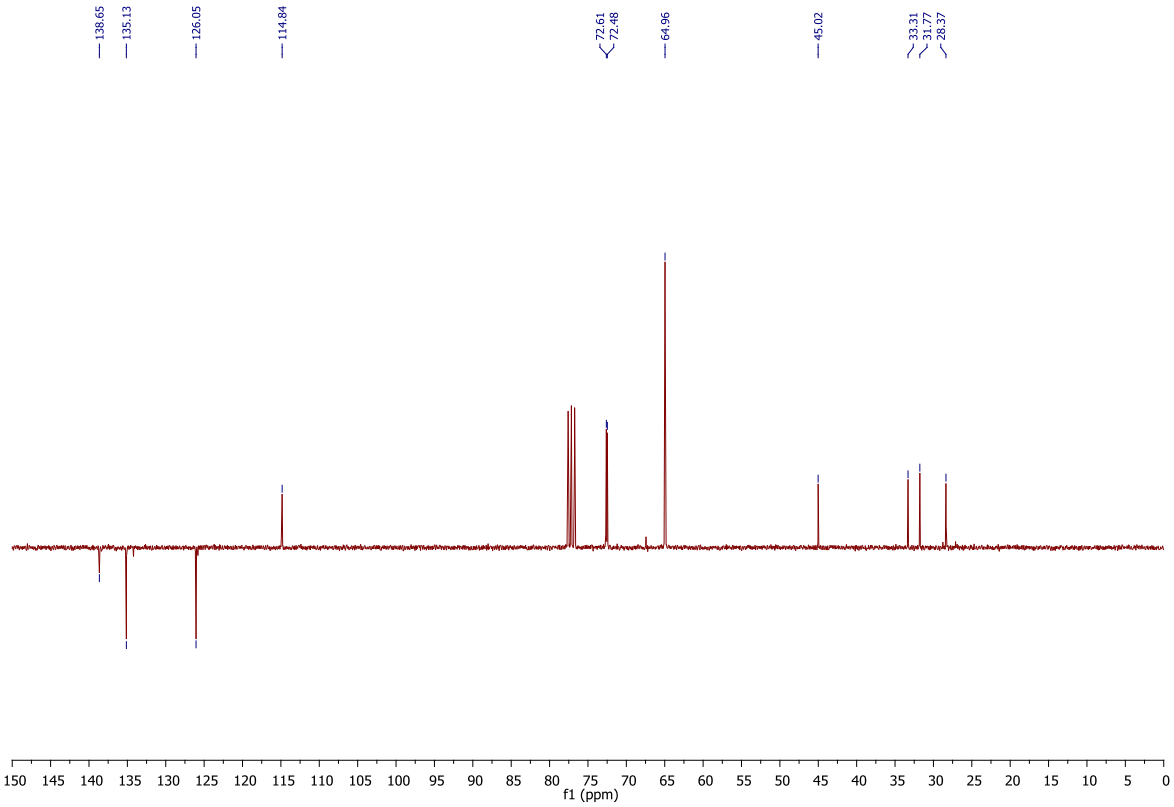


Figure 77 : Spectre RMN ^{13}C du monotélomère de pentaérythritol

© 2019 Tous droits réservés.

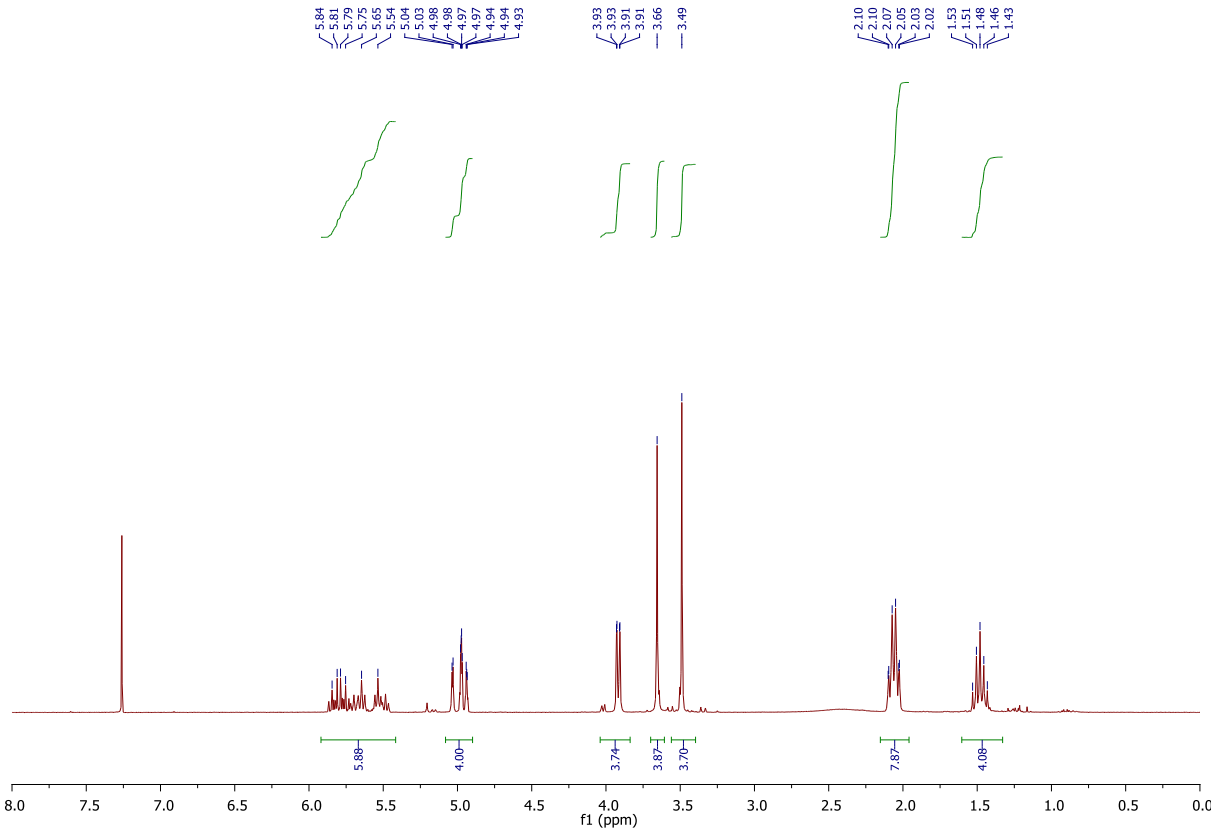


Figure 78 : Spectre RMN ^{1}H du ditélomère de pentaérythritol

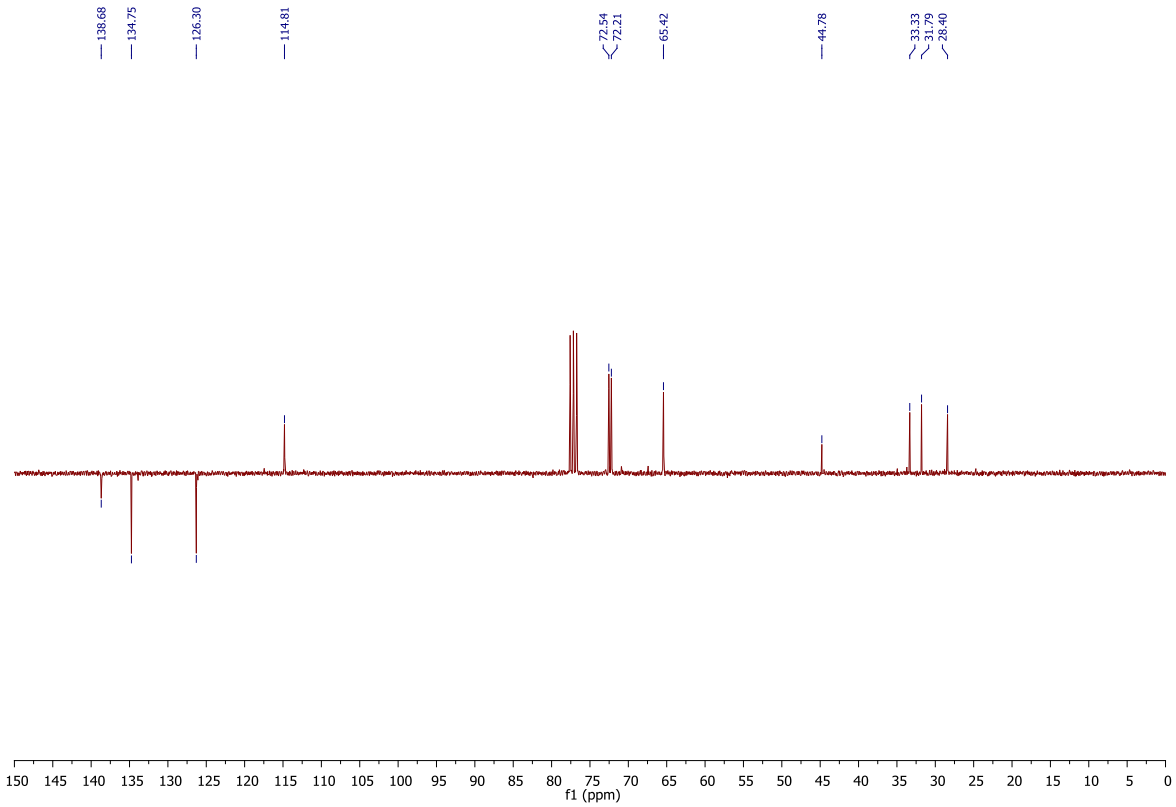


Figure 79 : Spectre RMN ^{13}C du monotélomère de pentaérythritol

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

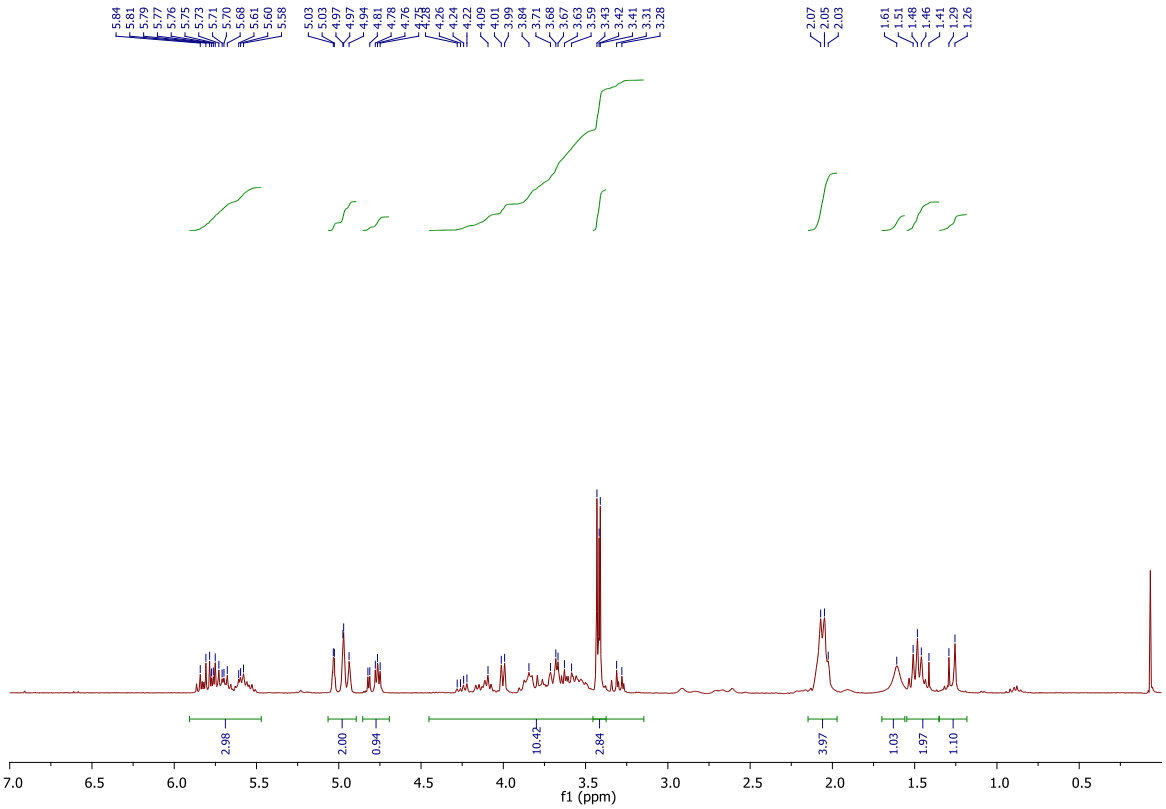


Figure 80 : Spectre RMN ^{1}H du monotélomère de méthylglucose

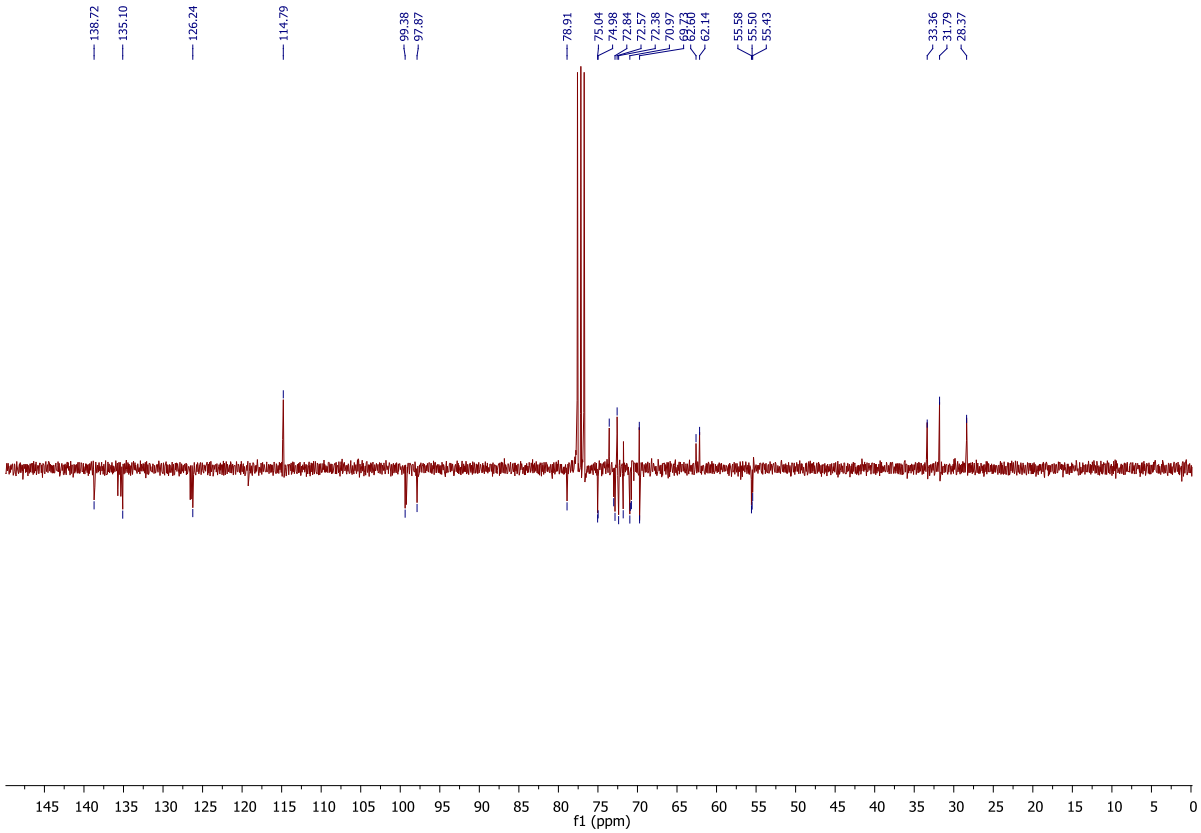


Figure 81 : Spectre RMN ^{13}C du monotélomère de méthylglucose

© 2019 Tous droits réservés.

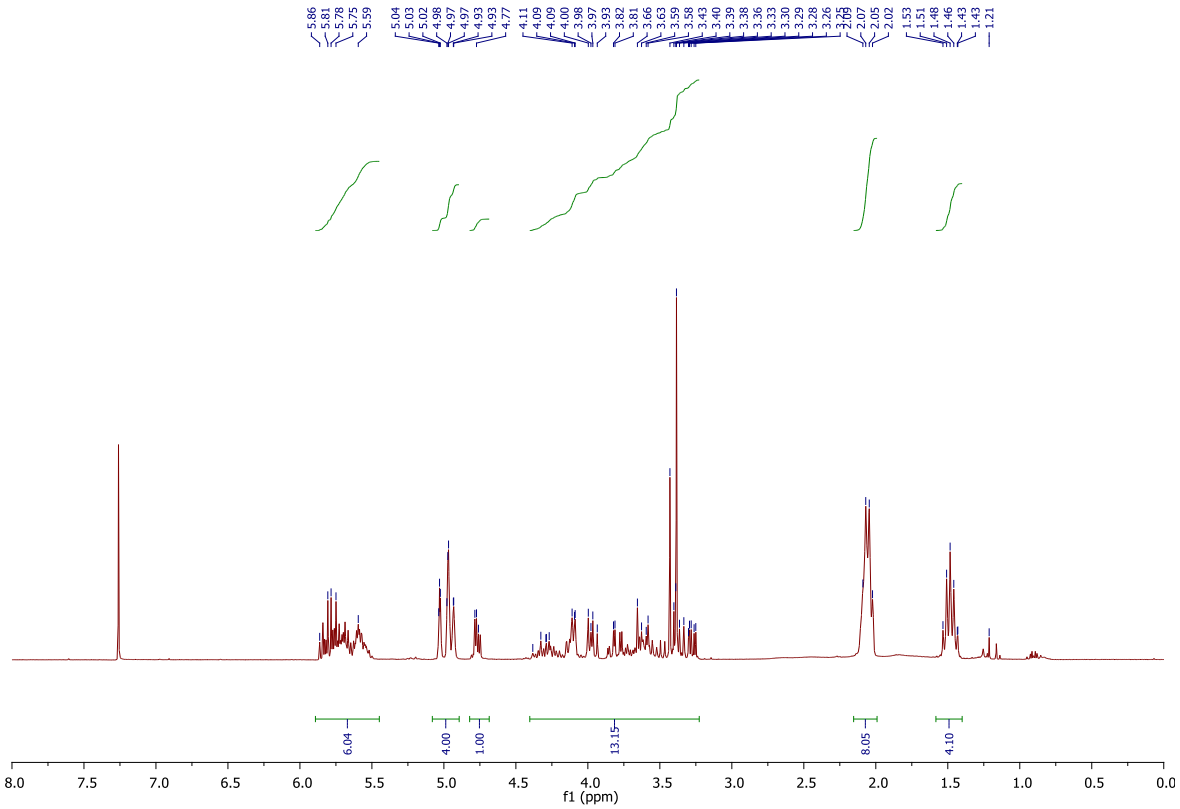


Figure 82 : Spectre RMN ^{1}H du ditélomère de méthylglucose

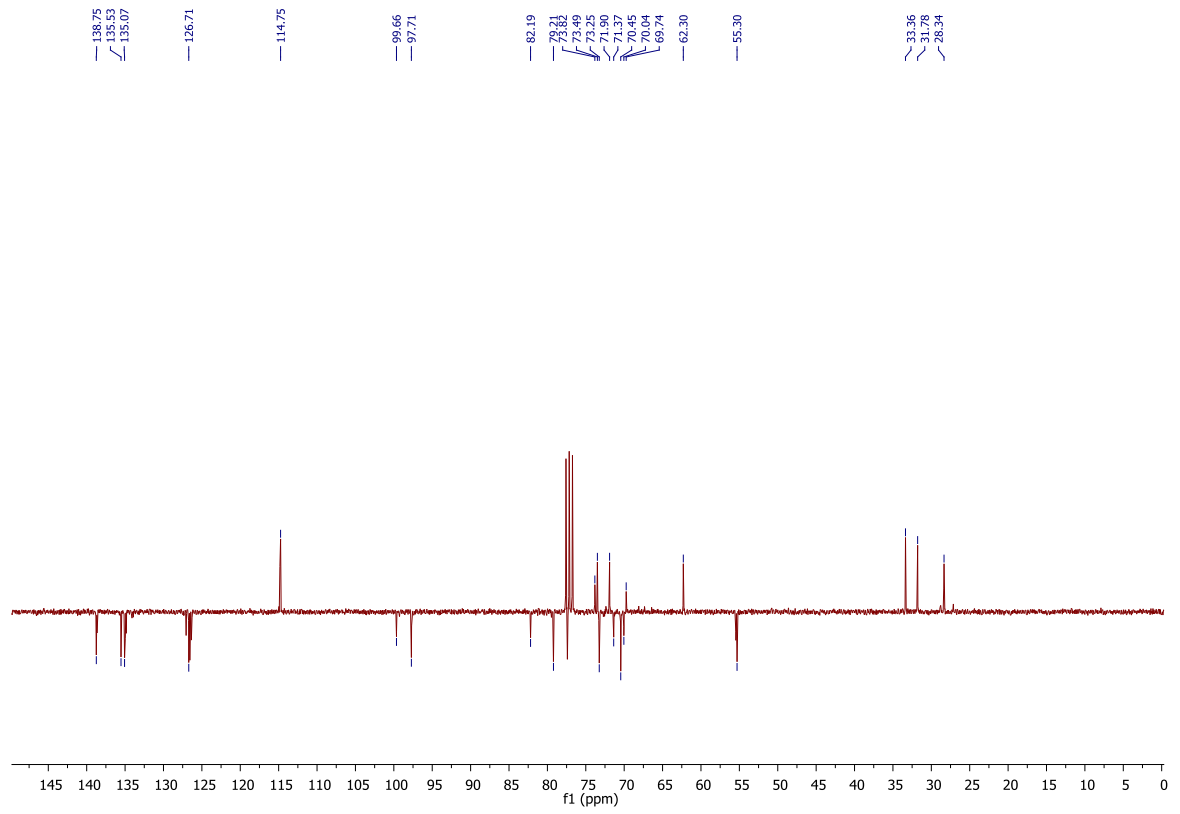


Figure 83 : Spectre RMN ^{13}C du ditélomère de méthylglucose

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

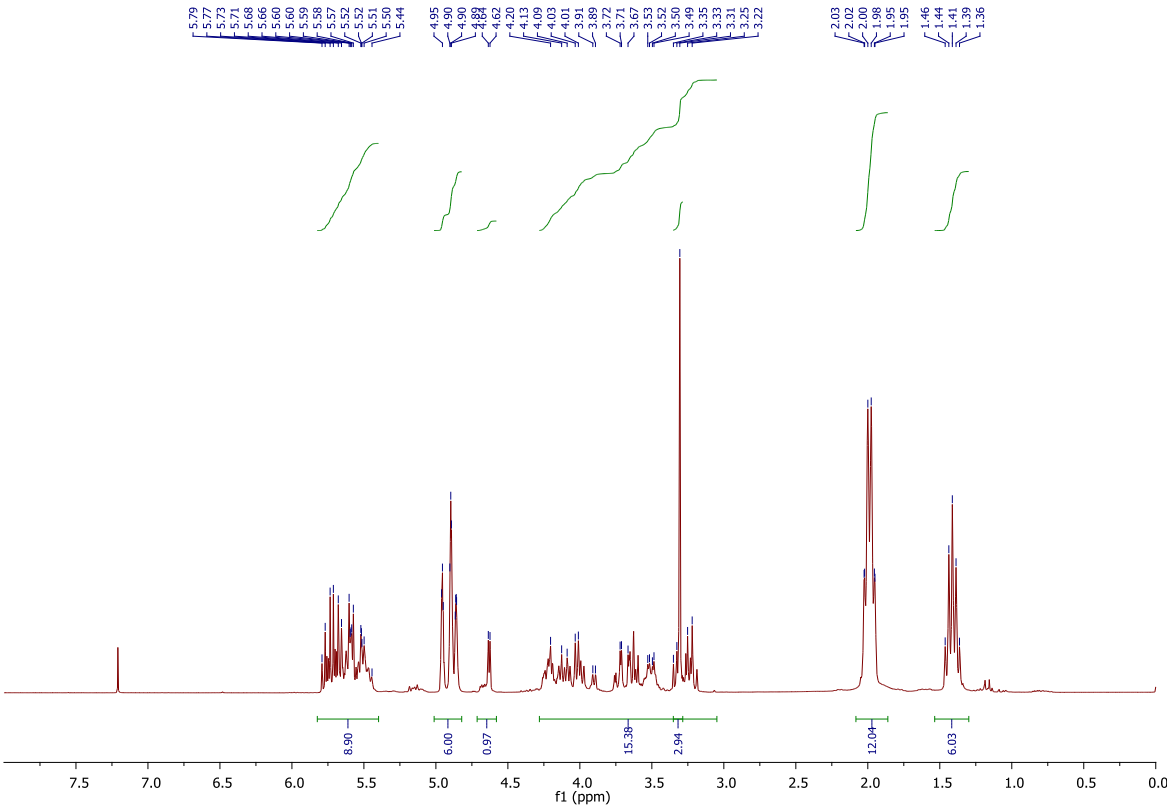


Figure 84 : Spectre RMN ^{1}H du tritélomère de méthylglucose

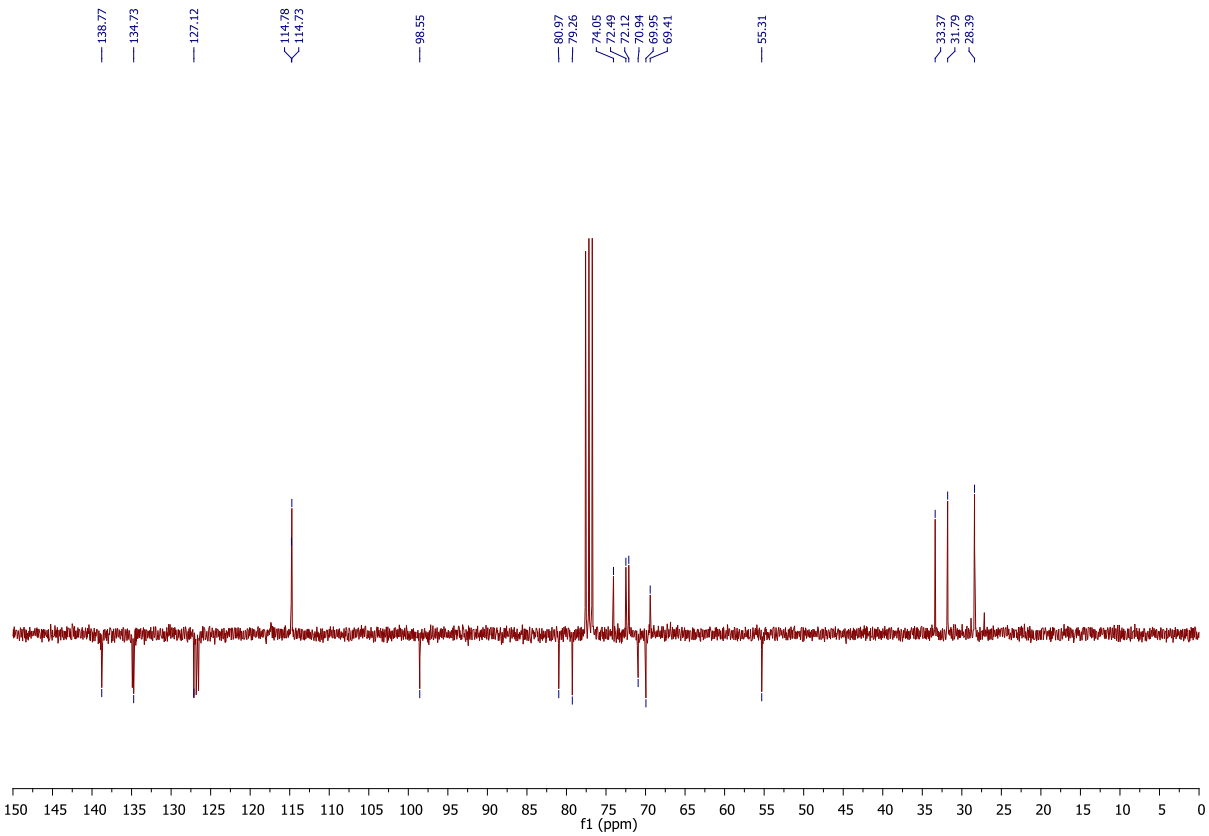


Figure 85 : Spectre RMN ^{13}C du tritélomère de méthylglucose

© 2019 Tous droits réservés.

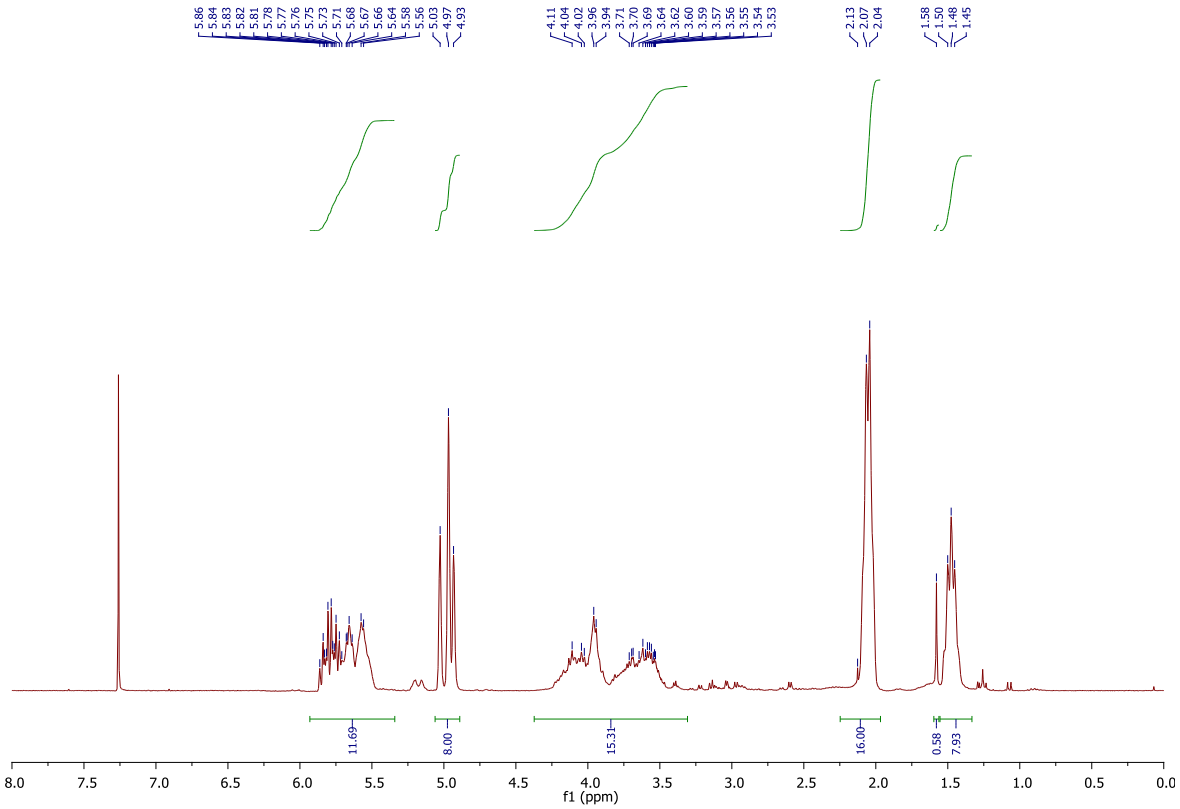


Figure 86 : Spectre RMN ^{1}H du tétratélomère de sorbitol

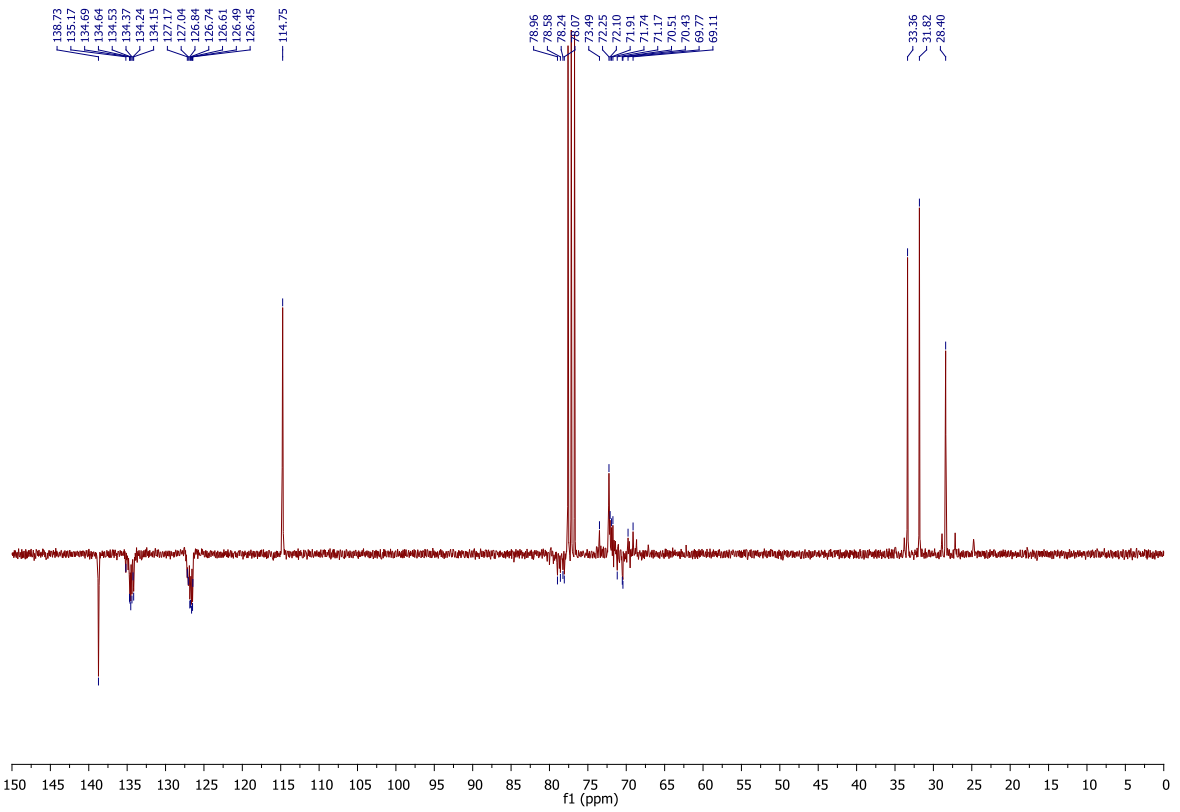


Figure 87 : Spectre RMN ^{13}C du tétratélomère de sorbitol

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

© 2019 Tous droits réservés.

Références bibliographiques

[1] Ö. D. Bozkurt, F. M. Tunç, N. Bağlar, S. Çelebi, İ. D. Günbaş, A. Uzun, *Fuel Process. Technol.* **2015**, *138*, 780–804.

[2] M. Sutter, E. D. Silva, N. Duguet, Y. Raoul, E. Métay, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8609–8651.

[3] A. W. Williamson, *Q. J. Chem. Soc. Lond.* **1852**, *4*, 229–239.

[4] P.-E. Reboul, Des Ethers Du Glycide et de Leurs Relations Avec Les Ethers Glycériques, Impr. Mallet-Bachelier, **1860**.

[5] G. G. Davies, I. M. Heilbron, W. M. Owens, *J. Chem. Soc. Resumed* **1930**, *0*, 2542–2546.

[6] L. J. Stegerhoek, P. E. Verkade, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1956**, *75*, 143–163.

[7] W. J. Baumann, H. K. Mangold, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3055–3057.

[8] E. Baer, H. O. L. Fischer, *J. Biol. Chem.* **1941**, *140*, 397–410.

[9] Z. Huang, J. Francis C. Szoka, **2008**, DOI 10.1021/ja8065557.

[10] C. D. Magnusson, A. V. Gudmundsdottir, K.-A. Hansen, G. G. Haraldsson, *Mar. Drugs* **2015**, *13*, 173–201.

[11] T. Markowski, S. Drescher, A. Meister, G. Hause, A. Blume, B. Dobner, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5894–5904.

[12] J. C. Sowden, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3244–3248.

[13] S. Gupta, F. Kummerow, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 409–410.

[14] S. Queste, P. Bauduin, D. Touraud, W. Kunz, J.-M. Aubry, *Green Chem* **2006**, *8*, 822–830.

[15] S. Bigot, Télomérisation Du Butadiène Par Le Glycérol En Milieu Aqueux et Organique : Synthèse d'éthers à Chaînes Octadiényle et Butényle, thesis, Lille 1, **2010**.

[16] H. Hibbert, N. M. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1601–1613.

[17] M. Berger, B. Jakob, M. P. Schneider, *Bioorg. Med. Chem.* **1994**, *2*, 573–588.

[18] Z. A. Bredikhina, A. V. Pashagin, A. A. Bredikhin, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 1753–1756.

[19] F. He, Y.-P. Wang, G. Liu, H.-L. Jia, J. Feng, R.-X. Zhuo, *Polymer* **2008**, *49*, 1185–1190.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[20] P. G. Parzuchowski, M. Jaroch, M. Tryznowski, G. Rokicki, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3859–3865.

[21] K.-L. Lai, L.-J. Ji, C.-Y. Long, L. Li, B. He, Y. Wu, Z.-W. Gu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 2204–2210.

[22] P. Coghi, N. Vaiana, M. G. Pezzano, L. Rizzi, M. Kaiser, R. Brun, S. Romeo, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 4658–4660.

[23] S. E. Tully, B. F. Cravatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3264–3265.

[24] K. Klepacova, D. Mravec, E. Hajekova, M. Bajus, *Pet. Coal* **2003**, *45*, 54–57.

[25] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Chem. Pap.* **2006**, *60*, 224–230.

[26] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Appl. Catal. Gen.* **2005**, *294*, 141–147.

[27] N. Viswanadham, S. K. Saxena, *Fuel* **2013**, *103*, 980–986.

[28] M. D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, *Appl. Catal. Gen.* **2013**, *450*, 178–188.

[29] N. Essayem, R. L. D. Souza, B. Hamad, G. Sapaly, P. P. D. Oliveira, W. Gonzalez, *Procédé de préparation d'un mélange de biocarburants*, **2009**, WO2009141564A2.

[30] J. Janaun, N. Ellis, *J. Appl. Sci.* **2010**, *10*, 2633–2637.

[31] M. Gonçalves, V. C. Souza, T. S. Galhardo, M. Mantovani, F. C. A. Figueiredo, D. Mandelli, W. A. Carvalho, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 2832–2839.

[32] T. S. Galhardo, N. Simone, M. Gonçalves, F. C. A. Figueiredo, D. Mandelli, W. A. Carvalho, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1381–1389.

[33] F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi, *Appl. Catal. Gen.* **2009**, *367*, 77–83.

[34] Y. Gu, A. Azzouzi, Y. Pouilloux, F. Jérôme, J. Barrault, *Green Chem.* **2008**, *10*, 164–167.

[35] C. R. B. da Silva, V. L. C. Gonçalves, E. R. Lachter, C. J. A. Mota, *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 201–204.

[36] R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *82*, 157–162.

[37] S. Pariente, N. Tanchoux, F. Fajula, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1256–1261.

[38] Z. Yuan, S. Xia, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3186–3191.

© 2019 Tous droits réservés.

[39] P. Gaudin, R. Jacquot, P. Marion, Y. Pouilloux, F. Jérôme, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 719–722.

[40] P. Gaudin, R. Jacquot, P. Marion, Y. Pouilloux, F. Jérôme, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 616–620.

[41] F. Liu, K. D. O. Vigier, M. Pera-Titus, Y. Pouilloux, J.-M. Clacens, F. Decampo, F. Jérôme, *Green Chem.* **2013**, *15*, 901–909.

[42] J.-S. Chang, Y.-D. Lee, L. C.-S. Chou, T.-R. Ling, T.-C. Chou, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 655–661.

[43] M. Sutter, W. Dayoub, E. Métay, Y. Raoul, M. Lemaire, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2893–2904.

[44] M. Lemaire, W. Dayoub, M. Sutter, Y. Raoul, *Method for Preparing 1,2,3-Trimethoxypropane, Uses Thereof, and Compositions Including Said 1,2,3-Trimethoxypropane*, **2014**, EP2763946 (A1).

[45] R. S. Karinen, A. O. I. Krause, *Appl. Catal. Gen.* **2006**, *306*, 128–133.

[46] J. Liu, B. Yang, C. Yi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 3742–3751.

[47] X. Zhang, A. Corma, *Chem. Commun.* **2007**, *0*, 3080–3082.

[48] F. Frusteri, L. Frusteri, C. Cannilla, G. Bonura, *Bioresour. Technol.* **2012**, *118*, 350–358.

[49] K. Klepáčová, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus, *Appl. Catal. Gen.* **2007**, *328*, 1–13.

[50] A. Behr, L. Obendorf, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, *73*, 1463–1467.

[51] H. J. Lee, D. Seung, I. N. Filimonov, H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 756–762.

[52] J. A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, *Appl. Catal. Gen.* **2008**, *346*, 44–51.

[53] M. D. González, Y. Cesteros, J. Llorca, P. Salagre, *J. Catal.* **2012**, *290*, 202–209.

[54] M. D. González, P. Salagre, E. Taboada, J. Llorca, Y. Cesteros, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2230–2239.

[55] E. Vlad, C. S. Bildea, G. Bozga, *Chem. Eng. Technol.* **2013**, *36*, 251–258.

[56] A. Behr, L. Obendorf, *Eng. Life Sci.* **2002**, *2*, 185–189.

[57] W. Zhao, B. Yang, C. Yi, Z. Lei, J. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 12399–12404.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[58] L. Xiao, J. Mao, J. Zhou, X. Guo, S. Zhang, *Appl. Catal. Gen.* **2011**, *393*, 88–95.

[59] W. Zhao, C. Yi, B. Yang, J. Hu, X. Huang, *Fuel Process. Technol.* **2013**, *112*, 70–75.

[60] A. M. Ruppert, A. N. Parvulescu, M. Arias, P. J. C. Hausoul, P. C. A. Bruijnincx, R. J. M. K. Gebbink, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2009**, *268*, 251–259.

[61] E. J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6793–6794.

[62] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 2451–2453.

[63] S. Raynal, J. C. Gautier, F. Christol, *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 311–315.

[64] W. Keim, K.-R. Kurtz, M. Röper, *J. Mol. Catal.* **1983**, *20*, 129–138.

[65] P. Dani, J. Dupont, A. L. Monteiro, *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 15–18.

[66] S. M. Maddock, M. G. Finn, *Organometallics* **2000**, *19*, 2684–2689.

[67] A. Behr, L. Johnen, A. J. Vorholt, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1271–1277.

[68] J. M. Lopes, Z. Petrovski, R. Bogel-Łukasik, E. Bogel-Łukasik, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2013–2016.

[69] B. I. Lee, K. H. Lee, J. S. Lee, *J. Mol. Catal. Chem.* **2000**, *156*, 283–287.

[70] A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3598–3614.

[71] K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, *0*, 330–330.

[72] D. Rose, H. Lepper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 473–476.

[73] A. Behr, T. Beckmann, P. Schwach, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3097–3102.

[74] D. Commereuc, Y. Chauvin, *Bull. Soc. Chim. Fr. PARTIE II-Chim. Mol. Org. Biol.* **1974**, 652–656.

[75] S. Bouquillon, J. Muzart, C. Pinel, F. Rataboul, in *Carbohydr. Sustain. Dev. II* (Eds.: A.P. Rauter, P. Vogel, Y. Queneau), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 93–119.

[76] C. Dumont, R. M. Gauvin, F. Belva, M. Sauthier, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 1649–1655.

[77] J. Tsuji, M. Takahashi, *J. Mol. Catal.* **1980**, *10*, 107–114.

[78] A. Grotevendt, M. Bartolome, D. J. Nielsen, A. Spannenberg, R. Jackstell, K. J. Cavell, L. A. Oro, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 9203–9207.

© 2019 Tous droits réservés.

[79] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, *0*, 605–606.

[80] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3207–3212.

[81] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009–3013.

[82] C. Amatore, A. Jutand, A. Thuilliez, *Organometallics* **2001**, *20*, 3241–3249.

[83] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 151–164.

[84] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 454–460.

[85] P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspel, K. P. Schick, *Organometallics* **1986**, *5*, 473–481.

[86] F. Vollmüller, J. Krause, S. Klein, W. Mägerlein, M. Beller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1825–1832.

[87] C. Damez, B. Estrine, A. Bessmertnykh, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *244*, 93–98.

[88] R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Röttger, M. Malaun, B. Bildstein, *J. Mol. Catal. Chem.* **2002**, *185*, 105–112.

[89] S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 2451–2453.

[90] J. Beger, H. Reichel, *J. Für Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 1067–1076.

[91] N. Yoshimura, M. Tamura, *Process for Preparing N-Octadienol*, **1982**, US4356333A.

[92] N. Yoshimura, M. Tamura, *Process for Producing Normal-Octanol*, **1983**, US4417079A.

[93] R. C. Bohley, G. B. Jacobsen, H. L. Pelt, B. J. Schaart, M. Schenk, D. A. G. V. Oeffelen, *Process for Producing 1-Octene*, **1995**, EP0561779B1.

[94] P. V. Leeuwen, M. Tschan, Z. Freixa, H. Hagen, *Nuevos catalizadores a base de fosfina útiles para la telomerización de butadieno*, **2011**, WO2011101504A1.

[95] J. R. Briggs, H. Hagen, S. Julka, J. T. Patton, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1677–1686.

[96] J. R. Briggs, J. T. Patton, S. Vermaire-Louw, NL, P. M. Margl, H. Hagen, NL, D. Beigzadeh, *United States Patent: 8558030 - Process for Telomerization of Butadiene*, **2013**, 8558030.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[97] J. Mesnager, E. Kuntz, C. Pinel, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2513–2518.

[98] R. Palkovits, A. N. Parvulescu, P. J. C. Hausoul, C. A. Kruithof, R. J. M. K. Gebbink, B. M. Weckhuysen, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1155–1160.

[99] R. Palkovits, I. Nieddu, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 193–196.

[100] P. J. C. Hausoul, A. N. Parvulescu, M. Lutz, A. L. Spek, P. C. A. Bruijnincx, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 845–852.

[101] P. J. C. Hausoul, A. N. Parvulescu, M. Lutz, A. L. Spek, P. C. A. Bruijnincx, B. M. Weckhuysen, R. J. M. Klein Gebbink, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8144–8147.

[102] M. J.-L. Tschan, E. J. García-Suárez, Z. Freixa, H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6463–6473.

[103] A. Jabri, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2011**, *30*, 1374–1381.

[104] T. A. Faßbach, F. O. Sommer, A. Behr, S. Romanski, D. Leinweber, A. J. Vorholt, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 1650–1653.

[105] J. L. Klinkenberg, K. P. Lawry, *Org. Process Res. Dev.* **2019**, DOI 10.1021/acs.oprd.9b00018.

[106] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *Organometallics* **2003**, *22*, 4418–4425.

[107] R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, et al., *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 3891–3900.

[108] R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4737–4744.

[109] J. Mesnager, P. Lammel, E. Jeanneau, C. Pinel, *Appl. Catal. Gen.* **2009**, *368*, 22–28.

[110] J. M. Balbino, D. Peral, J. C. Bayón, J. Dupont, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 972–977.

[111] I. Maluenda, M.-T. Chen, D. Guest, S. M. Roe, M. L. Turner, O. Navarro, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1447–1451.

[112] L. Völkl, S. Recker, M. Niedermaier, S. Kiermaier, V. Strobel, D. Maschmeyer, D. Cole-Hamilton, W. Marquardt, P. Wasserscheid, M. Haumann, *J. Catal.* **2015**, *329*, 547–559.

© 2019 Tous droits réservés.

[113] L. Völkl, D. Geburtig, S. Kiermaier, P. Wasserscheid, M. Haumann, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2016**, *99*, 107–114.

[114] T. A. Faßbach, R. Kirchmann, A. Behr, S. Romanski, D. Leinweber, A. J. Vorholt, *J. Mol. Catal. Chem.* **2016**, *423*, 526–532.

[115] F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. Chem.* **1999**, *140*, 139–155.

[116] K. C. Dewhirst, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1297–1300.

[117] J. Beger, C. Duschek, C. Gericke, *J. Für Prakt. Chem.* **1974**, *316*, 952–962.

[118] R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. Chem.* **1998**, *129*, 179–189.

[119] S. Bigot, M. S. I. El Alami, A. Mifleur, Y. Castanet, I. Suisse, A. Mortreux, M. Sauthier, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 9785–9788.

[120] A. Mifleur, H. Ledru, A. Lopes, I. Suisse, A. Mortreux, M. Sauthier, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 110–121.

[121] A. Mifleur, A. Mortreux, I. Suisse, M. Sauthier, *Mol. Catal.* **2017**, *427*, 25–30.

[122] U. M. Dzhemilev, R. V. Kunakova, R. L. Gaisin, G. A. Tolstikov, *Chem. Informationsdienst* **1980**, *11*, no-no.

[123] A. Behr, M. Urschey, *J. Mol. Catal. Chem.* **2003**, *197*, 101–113.

[124] J. Lai, Ethers en C8 dérivés de polyéthylènes glycols, de l'isosorbide et du sorbitol : synthèse par télomérisation du butadiène et étude des propriétés amphiphiles, Thèse, Université de Lille 1, **2011**.

[125] A. Tuzi, P. Pagnoul, *Liquid Detergent Composition Comprising an Acrylic Polymer/ Propylene Glycol Ether of Methyl Glucose Mixture*, **2010**, US7749949B2.

[126] A. Behr, M. Urschey, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1242–1246.

[127] A. Grotevendt, R. Jackstell, D. Michalik, M. Gomez, M. Beller, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 63–70.

[128] R. Jackstell, A. Grotevendt, M. G. Andreu, M. Beller, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 349–353.

[129] A. N. Parvulescu, P. J. C. Hausoul, P. C. A. Bruijnincx, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *Catal. Today* **2010**, *158*, 130–138.

[130] A. N. Parvulescu, P. J. C. Hausoul, P. C. A. Bruijnincx, S. T. Korhonen, C. Teodorescu, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 526–536.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[131] P. J. C. Hausoul, P. C. A. Bruijnincx, B. M. Weckhuysen, G. R. J. M. Klein, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 1713–1727.

[132] J. Lai, S. Bigot, M. Sauthier, V. Molinier, I. Suisse, Y. Castanet, J.-M. Aubry, A. Mortreux, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1104–1111.

[133] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, J. A. Carvalho Jr., *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 475–493.

[134] A. Bajaj, P. Lohan, P. N. Jha, R. Mehrotra, *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2010**, *62*, 9–14.

[135] R. Palkovits, I. Nieddu, C. A. Kruithof, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 8995–9005.

[136] S. Bigot, J. Lai, I. Suisse, M. Sauthier, A. Mortreux, Y. Castanet, *Appl. Catal. Gen.* **2010**, *382*, 181–189.

[137] S. Bigot, H. Bricout, I. Suisse, A. Mortreux, Y. Castanet, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 9870–9875.

[138] P. J. C. Hausoul, T. M. Eggenhuisen, D. Nand, M. Baldus, B. M. Weckhuysen, R. J. M. Klein Gebbink, P. C. A. Bruijnincx, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2571.

[139] P. J. C. Hausoul, P. C. A. Bruijnincx, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 855–858.

[140] K. Hill, B. Gruber, K. J. Weese, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4541–4542.

[141] B. Gruber, K. J. Weese, S. M. Hoagland, H.-P. Mueller, K. Hill, A. Behr, *Ethers d'octadienyl et procede de production d'ethers d'octadienyl*, **1990**, WO1990013531A2.

[142] B. Gruber, K. J. Weese, S. M. Hoagland, H.-P. Mueller, K. Hill, A. Behr, J. R. Tucker, *Telomerization of 1,3-Butadiene*, **1993**, US5206396A.

[143] I. Pennequin, J. Meyer, I. Suisse, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, *120*, 139–142.

[144] P. Isabelle, M. Andre, P. Francis, M. Julio, T. Bernard, *Procédé de télomérisation de diènes conjugués avec des polyols et notamment avec des sucres et des dérivés de sucres*, **1994**, FR2693188A1.

[145] V. Desvergnes-Breuil, C. Pinel, P. Gallezot, *Green Chem.* **2001**, *3*, 175–177.

[146] B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 2914–2922.

[147] B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Green Chem.* **2005**, *7*, 219–223.

© 2019 Tous droits réservés.

[148] C. Hadad, C. Damez, S. Bouquillon, B. Estrine, F. Hénin, J. Muzart, I. Pezron, L. Komunjer, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 1938–1944.

[149] A. Bessmertnykh, F. Hénin, A. Serra-Muns, J. Muzart, H. Baillia, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 153–159.

[150] J. Mesnager, C. Quettier, A. Lambin, F. Rataboul, A. Perrard, C. Pinel, *Green Chem.* **2010**, *12*, 475–482.

[151] W. Zahreddine, Fonctionnalisation des Polycarbohydrates par Télomérisation avec les Diènes (Butadiène et Isoprène), Thèse, Université de Lyon, **2017**.

[152] E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. Chem.* **1995**, *97*, 29–33.

[153] W. Keim, *Green Chem.* **2003**, *5*, 105–111.

[154] T. Prinz, W. Keim, B. Driessen-Hölscher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1708–1710.

[155] A. Behr, J. Seuster, in *Integr. React. Sep. Oper. Model. Exp. Valid.* (Eds.: H. Schmidt-Traub, A. Górak), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, pp. 241–258.

[156] A. Behr, J. Leschinski, A. Prinz, M. Stoffers, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2009**, *48*, 1140–1145.

[157] A. Behr, J. Leschinski, C. Awungacha, S. Simic, T. Knoth, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 71–76.

[158] S. Recker, C. M. Gordon, A. Peace, C. Redepenning, W. Marquardt, *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89*, 1479–1489.

[159] "1,3-Butadiène (FT 241). Généralités - Fiche toxicologique - INRS," can be found under http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_241

[160] C. R. Kirman, R. J. Albertini, L. M. Sweeney, M. L. Gargas, *Crit. Rev. Toxicol.* **2010**, *40*, 1–11.

[161] G. Vernadsky, *Russ. Rev.* **1969**, *28*, 37.

[162] S. V. Lebedev, *Zh Obshch Khim* **1933**, *3*, 698–717.

[163] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, N. Yamamoto, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 397–400.

[164] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degrève, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7917–7953.

[165] Y. A. Gorin, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1946**, *16*, 283–294.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[166] I. Bucsi, Á. Molnár, M. Bartók, G. A. Olah, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3319–3326.

[167] Á. Molnár, K. Felföldi, M. Bartók, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2149–2151.

[168] L. R. U. Spence, D. J. Butterbaugh, D. G. Kundiger, L. R. U. Spence, D. J. Butterbaugh, D. G. Kundiger, *Silica-Zirconia Catalysts and Method of Preparation*, **1948**, US2436125A.

[169] L. R. U. Spence, D. J. Butterbaugh, D. G. Kundiger, L. R. U. Spence, D. J. Butterbaugh, D. G. Kundiger, *Catalytic Process for Producing Butadiene*, **1948**, US2438464A.

[170] B. B. Corson, H. E. Jones, C. E. Welling, J. A. Hinckley, E. E. Stahly, *Ind. Eng. Chem.* **1950**, *42*, 359–373.

[171] L. R. U. Spence, D. J. Butterbaugh, L. R. U. Spence, D. J. Butterbaugh, *Catalytic Process for the Production of Butadiene and Catalyst Therefor*, **1947**, US2423951A.

[172] W. C. White, *Chem. Biol. Interact.* **2007**, *166*, 10–14.

[173] "Butadiene-Product-Stewardship-Guidance-Manual," can be found under https://www.americanchemistry.com/ProductsTechnology/Olefins/Butadiene-Product-Stewardship-Guidance-Manual.pdf, **n.d.**

[174] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2008**.

[175] E. J. Houdry, *Catalytic Dehydrogenation of Aliphatic Hydrocarbons*, **1947**, US2419997A.

[176] G. Pomalaza, M. Capron, V. Ordomsky, F. Dumeignil, *Catalysts* **2016**, *6*, 203.

[177] J. L. Cheong, Y. Shao, S. J. R. Tan, X. Li, Y. Zhang, S. S. Lee, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 4887–4894.

[178] G. Pomalaza, G. Vofo, M. Capron, F. Dumeignil, *Green Chem.* **2018**, *20*, 3203–3209.

[179] F. Karaosmanoğlu, A. Akdağ, K. B. Cigizoğlu, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1997**, *61*, 251–265.

[180] G. Madras, C. Kolluru, R. Kumar, *Fuel* **2004**, *83*, 2029–2033.

[181] M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi, E. Santacesaria, *J. Mol. Catal. Chem.* **2005**, *239*, 111–115.

[182] M. Szczęsna Antczak, A. Kubiak, T. Antczak, S. Bielecki, *Renew. Energy* **2009**, *34*, 1185–1194.

© 2019 Tous droits réservés.

[183] Q. Shu, J. Gao, Z. Nawaz, Y. Liao, D. Wang, J. Wang, *Appl. Energy* **2010**, *87*, 2589–2596.

[184] J. Vandeputte, *Ol. Corps Gras Lipides* **2012**, *19*, 16–21.

[185] J. C. Thompson, B. B. He, *Appl. Eng. Agric.* **2006**, *22*, 261–265.

[186] G. Vargas, E. K. Chan, J. K. Barton, H. G. Rylander, A. J. Welch, *Lasers Surg. Med.* **1999**, *24*, 133–141.

[187] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4434–4440.

[188] X. Luo, X. Ge, S. Cui, Y. Li, *Bioresour. Technol.* **2016**, *215*, 144–154.

[189] C.-H. (Clayton) Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. (Max) Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527–549.

[190] C.-F. Huo, R. Jackstell, M. Beller, H. Jiao, *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 431–436.

[191] S. Kume, H. Saka, A. Takahashi, G. Nishikawa, M. Hatano, S. Kambara, *Makromol. Chem.* **1966**, *98*, 109–119.

[192] S. Bigot, J. Lai, I. Suisse, M. Sauthier, A. Mortreux, Y. Castanet, *Appl. Catal. Gen.* **2010**, *382*, 181–189.

[193] J. Muzart, F. HENIN, B. Estrine, S. Bouquillon, *Procede de Preparation de Composes Tensio-Actifs a Partir de Polyols*, **2003**, WO2003053987A1.

[194] A. Behr, M. Urschey, V. A. Brehme, *Green Chem.* **2003**, *5*, 198–204.

[195] D. Prat, J. H. and A. Wells, *Green Chem* **2014**, *16*, 4546–4551.

[196] "Solvent Miscibility," can be found under http://www.precisionlabware.com/content/18-solvent-miscibility, **n.d.**

[197] J. S. Clarkson, A. J. Walker, M. A. Wood, *Org. Process Res. Dev.* **2001**, *5*, 630–635.

[198] C. X. A. da Silva, V. L. C. Gonçalves, C. J. A. Mota, *Green Chem.* **2009**, *11*, 38–41.

[199] N. Suriyaprapadilok, B. Kitiyanan, *Energy Procedia* **2011**, *9*, 63–69.

[200] I. Agirre, I. García, J. Requies, V. L. Barrio, M. B. Güemez, J. F. Cambra, P. L. Arias, *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 3636–3642.

[201] F. D. L. Menezes, M. D. O. Guimaraes, M. J. da Silva, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 16709–16713.

[202] P. Manjunathan, S. P. Maradur, A. B. Halgeri, G. V. Shanbhag, *J. Mol. Catal. Chem.* **2015**, *396*, 47–54.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[203] B. Delfort, I. Durand, A. Jaecker, T. Lacome, X. Montagne, F. Paille, *Diesel Fuel Compounds Containing Glycerol Acetals*, **2005**, US6890364B2.

[204] P. H. R. Silva, V. L. C. Gonçalves, C. J. A. Mota, *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 6225–6229.

[205] C. J. A. Mota, C. X. A. da Silva, N. Rosenbach, J. Costa, F. da Silva, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2733–2736.

[206] H. P. Meissner, B. Chertow, *Ind. Eng. Chem.* **1946**, *38*, 856–859.

[207] V. R. Kaufman, N. Garti, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, *59*, 471–474.

[208] S. E. Sen, S. L. Roach, J. K. Boggs, G. J. Ewing, J. Magrath, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6684–6686.

[209] S. P. Chavan, R. Anand, K. Pasupathy, B. S. Rao, *Green Chem.* **2001**, *3*, 320–322.

[210] Y. Masaki, T. Yamada, N. Tanaka, *Synlett* **2001**, *2001*, 1311–1313.

[211] , 2.

[212] "Documentation amberlyst," can be found under http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_07c8/0901b803807c82cb.pdf

[213] "Doc Dowex-50-WX8-100-200-L.pdf," can be found under https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-50-WX8-100-200-L.pdf

[214] L. O'Brien-Nabors, *Alternative Sweeteners, Fourth Edition*, CRC Press, **2011**.

[215] P. de Cock, in *Sweeten. Sugar Altern. Food Technol.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**, pp. 213–241.

[216] A. JEANES, C. S. HUDSON, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1565–1568.

[217] K. Regnat, R. L. Mach, A. R. Mach-Aigner, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2018**, *102*, 587–595.

[218] M. S. Billaux, B. Flourie, C. Jacquemin, B. Messing, in *Handb. Sweeten.* (Eds.: S. Marie, J.R. Piggott), Springer US, Boston, MA, **1991**, pp. 72–103.

[219] H.-J. Moon, M. Jeya, I.-W. Kim, J.-K. Lee, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *86*, 1017–1025.

[220] A. M. Mirończuk, M. Rakicka, A. Biegalska, W. Rymowicz, A. Dobrowolski, *Bioresour. Technol.* **2015**, *198*, 445–455.

[221] D. A. Rzechonek, A. Dobrowolski, W. Rymowicz, A. M. Mirończuk, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2018**, *38*, 620–633.

[222] M. S. Peters, J. A. Quinn, *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 1710–1713.

© 2019 Tous droits réservés.

[223] B. Tollens, P. Wigand, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *265*, 316–340.

[224] M. S. Peters, J. A. Quinn, *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 1710–1713.

[225] M. Stöcker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9200–9211.

[226] H. Hosäus, P. Rave, P. Wigand, B. Tollens, *J. Am. Chem. Soc.* **1893**, *15*, 704–708.

[227] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.

[228] T. Milne, F. Agblevor, M. Davis, S. Deutch, D. Johnson, in *Dev. Thermochem. Biomass Convers. Vol. 1 Vol. 2* (Eds.: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock), Springer Netherlands, Dordrecht, **1997**, pp. 409–424.

[229] C. Branca, P. Giudicianni, C. Di Blasi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3190–3202.

[230] S. Målberg, D. Basalp, A. Finne-Wistrand, A.-C. Albertsson, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1214–1219.

[231] M. Fleischer, H. Blattmann, R. Mülhaupt, *Green Chem.* **2013**, *15*, 934–942.

[232] H. R. Kricheldorf, G. Behnken, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5651–5657.

[233] S. Waig Fang, P. De Caro, P.-Y. Pennarun, C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud-Roux, *Ind. Crops Prod.* **2013**, *43*, 398–404.

[234] Y. Wang, X. Nie, X. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, DOI 10.1002/app.44227.

[235] S. F. Marrian, *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 149–202.

[236] Z. Zhang, B. Lin, N. Zhou, F. Yu, H. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, DOI 10.1002/app.40066.

[237] J. van Haveren, E. A. Oostveen, F. Miccichè, B. A. J. Noordover, C. E. Koning, R. A. T. M. van Benthem, A. E. Frissen, J. G. J. Weijnen, *J. Coat. Technol. Res.* **2007**, *4*, 177–186.

[238] D. Fourcade, B. S. Ritter, P. Walter, R. Schönfeld, R. Mülhaupt, *Green Chem.* **2013**, *15*, 910–918.

[239] J. H. D. Mcneil, *Pentaerythritol Ester Lubricants*, **1960**, US2961406A.

[240] R. P. F. Scharrer, M. Epstein, *Oxygen-Stable Rosin-Primary Polyhydric Aliphatic Alcohol Esters and a Method for Preparing the Same Utilizing Arylsulfonic Acid Catalysis*, **1979**, US4172070A.

[241] H. Wagner, R. Luther, T. Mang, *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *221*, 429–442.

[242] Z. Xu, W. Lou, G. Zhao, M. Zhang, J. Hao, X. Wang, *Tribol. Int.* **2019**, DOI 10.1016/j.triboint.2019.02.038.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[243] R. M. Nouguier, M. Mchich, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3296–3298.

[244] Y.-B. Huang, Y. Fu, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1095–1111.

[245] F. W. Schenck, in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.

[246] E. B. Jackson, in *Handb. Starch Hydrolys. Prod. Their Deriv.* (Eds.: M.W. Kearsley, S.Z. Dziedzic), Springer US, Boston, MA, **1995**, pp. 245–268.

[247] Y. Yang, W. Lu, X. Zhang, W. Xie, M. Cai, R. A. Gross, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 259–268.

[248] R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499–1597.

[249] J. Hegner, K. C. Pereira, B. DeBoef, B. L. Lucht, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2356–2358.

[250] R. Weingarten, Y. T. Kim, G. A. Tompsett, A. Fernández, K. S. Han, E. W. Hagaman, W. C. Conner, J. A. Dumesic, G. W. Huber, *J. Catal.* **2013**, *304*, 123–134.

[251] A. Romero, E. Alonso, Á. Sastre, A. Nieto-Márquez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *224*, 1–8.

[252] R. M. Goepp, K. R. Brown, *Ind. Eng. Chem.* **1938**, *30*, 1222–1227.

[253] A. P. Centolella, B. G. Razor, *Polyesters of Citric Acid and Sorbitol*, **1972**, US3661955A.

[254] A. Kumar, A. S. Kulshrestha, W. Gao, R. A. Gross, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8219–8221.

[255] X. Yin, H. Duan, X. Wang, L. Sun, W. Sun, H. Qi, L. Ma, *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 674–678.

[256] F. S. Isotton, G. L. Bernardo, C. Baldasso, L. M. Rosa, M. Zeni, *Ind. Crops Prod.* **2015**, *76*, 717–724.

[257] E. V. White, *Sorbitol Ethers*, **1941**, US2235785A.

[258] C. Dussenne, T. Delaunay, V. Wiatz, H. Wyart, I. Suisse, M. Sauthier, *Green Chem.* **2017**, *19*, 5332–5344.

[259] C. Dussenne, H. Wyart, V. Wiatz, I. Suisse, M. Sauthier, *Mol. Catal.* **2019**, *463*, 61–66.

[260] S. Bouquillon, J. Muzart, C. Pinel, F. Rataboul, **2010**, 93–119.

[261] A. Behr, J. Leschinski, C. Awungacha, S. Simic, T. Knoth, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 71–76.

© 2019 Tous droits réservés.

[262] C. Amatore, E. Blart, J. P. Genet, A. Jutand, S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6829–6839.

[263] Z. Csákai, R. Skoda-Földes, L. Kollár, *Inorganica Chim. Acta* **1999**, *286*, 93–97.

[264] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2922–2924.

[265] E. G. Kuntz, O. M. Vittori, *J. Mol. Catal. Chem.* **1998**, *129*, 159–171.

[266] A. Gonçalves, P. Castro, A. Novais, V. R. Fernandes, C. M. Rangel, H. Matos, **n.d.**, 6.

[267] S. Akiyama, A. Miyaji, Y. Hayashi, M. Hiza, Y. Sekiguchi, T. Koyama, A. Shiga, T. Baba, *J. Catal.* **2018**, *359*, 184–197.

[268] F. Henry, F. Viez, *Resine alkyde d'origine naturelle et emulsion aqueuse d'une telle resine*, **2011**, WO2011051612A1.

[269] M. R. Islam, M. D. Hosen Beg, S. S. Jamari, *Procedia Eng.* **2014**, *90*, 78–88.

[270] M. Alam, D. Akram, E. Sharmin, F. Zafar, S. Ahmad, *Arab. J. Chem.* **2014**, *7*, 469–479.

[271] F. Seniha Güner, Y. Yağcı, A. Tuncer Erciyes, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633–670.

[272] W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2548–2559.

[273] P. J. Flory, F. S. Leutner, *Method of Preparing Linear Polyesters*, **1946**, US2589688A.

[274] B. Boutevin, J. Mouanda, Y. Pietrasanta, M. Taha, *Eur. Polym. J.* **1985**, *21*, 181–185.

[275] M. S. Nikolic, J. Djonlagic, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 263–270.

[276] Y. Xu, J. Xu, D. Liu, B. Guo, X. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 1881–1889.

[277] M. Ishii, M. Okazaki, Y. Shibasaki, M. Ueda, T. Teranishi, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1267–1270.

[278] C. Zhu, Z. Zhang, Q. Liu, Z. Wang, J. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 982–990.

[279] Z. S. Petrović, I. Cvetković, D. Hong, X. Wan, W. Zhang, T. Abraham, J. Malsam, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 1184–1190.

[280] E. de B. Barnett, *The Preparation of Organic Compounds*, Philadelphia, P. Blakiston's Son & Co., **1912**.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[281] L. B. Hans Eduard Fierz-David, *Fundamental Processes of Dye Chemistry*, **1949**.

[282] C. R. Kinney, I. Pincus, *Ind. Eng. Chem.* **1951**, *43*, 2880–2884.

[283] S. Alfred, R. S. Barker, *Preparation of Aromatic Polycarboxylic Acids*, **1958**, US2833816A.

[284] S. W. Lee, M. Ree, C. E. Park, Y. K. Jung, C.-S. Park, Y. S. Jin, D. C. Bae, *Polymer* **1999**, *40*, 7137–7146.

[285] D. H. Guimarães, M. de M. Brioude, R. da P. Fiúza, L. A. S. de A. Prado, J. S. Boaventura, N. M. José, *Mater. Res.* **2007**, *10*, 257–260.

[286] T. S. Velayutham, W. H. A. Majid, A. B. Ahmad, G. Y. Kang, S. N. Gan, *Prog. Org. Coat.* **2009**, *66*, 367–371.

[287] P. M. Lorz, F. K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargava, W. Hillesheim, in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, American Cancer Society, **2007**.

[288] W. J. Rex, D. J. Tennant, *Polymeric Linear Terephthalic Esters*, **1949**, US2465319A.

[289] S. H. Mcallister, *Oxidation of Alicyclic Ketones*, **1942**, US2286559A.

[290] B. J. G. Mackay, S. R. Holroyd, J. D. Gwyn, T. A. W. Charles, *Production of Di-Carboxylic Acids*, **1945**, US2389950A.

[291] G. Paris, R. Gaudry, L. Berlinguet, *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 1724–1728.

[292] T. R. Boussie, E. L. Dias, Z. M. Fresco, V. J. Murphy, *Production of Glutaric Acid and Derivatives from Carbohydrate-Containing Materials*, **2010**, US20100317825A1.

[293] F. R. Venema, J. A. Peters, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.* **1992**, *77*, 75–85.

[294] M. R. Hinton, M. Manley-Harris, K. I. Hardcastle, D. E. Kiely, *J. Carbohydr. Chem.* **2013**, *32*, 68–85.

[295] Konishi M., Yokota K., 小西満月男, 横田耕史郎, 高純度１，５−ペンタンジオール, **2001**, JP2001316311A.

[296] T. Eapen, *Polymeric Plasticizers and a Process for Preparing the Same*, **1994**, US5281647A.

[297] J. C. Vyvoda, *Glutaric Acid Based Polyester Internally Plasticized PVC*, **1994**, US5290852A.

[298] J. P. Bruggeman, B.-J. de Bruin, C. J. Bettinger, R. Langer, *Biomaterials* **2008**, *29*, 4726–4735.

© 2019 Tous droits réservés.

[299] G. Locko, M. Pavlin, N. Harman, D. Robinson, G. Astrologes, *Polyamide Polyols and Polyurethanes, Methods for Making and Using, and Products Made Therefrom*, **2008**, WO/2008/070762.

[300] W. Zhang, M.-Y. Rao, Z.-J. Cheng, X.-Y. Zhu, K. Gao, J. Yang, B. Yang, X.-L. Liao, *Chem. Pap.* **2015**, *69*, DOI 10.1515/chempap-2015-0067.

[301] M. Vafaeezadeh, M. M. Hashemi, *Process Saf. Environ. Prot.* **2016**, *100*, 203–207.

[302] Weiss & Downs, *J. Chem. Educ.* **1925**, *2*, 1178.

[303] S. K. Bhattacharyya, N. Venkataraman, *J. Appl. Chem.* **1958**, *8*, 728–737.

[304] W. A. Skinner, D. Tieszen, *Ind. Eng. Chem.* **1961**, *53*, 557–558.

[305] O. Harry, J. L. Russell, B. Mitchell, *Preparation of Fumaric Acid by Catalytically Isomerizing Maleic Acid Produced by the Oxidation of Butene-2*, **1964**, US3141037A.

[306] T. R. Felthouse, J. C. Burnett, B. Horrell, M. J. Mummey, Y.-J. Kuo, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, American Cancer Society, **2001**.

[307] E. R. Nielsen, *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 365–368.

[308] D. R. Kreile, V. A. Slavinskaya, M. V. Shimanskaya, E. Y. Lukevits, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1969**, *5*, 429–430.

[309] N. Alonso-Fagúndez, M. L. Granados, R. Mariscal, M. Ojeda, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1984–1990.

[310] H. Guo, G. Yin, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17516–17522.

[311] S. Shi, H. Guo, G. Yin, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 731–733.

[312] Z. Du, J. Ma, F. Wang, J. Liu, J. Xu, *Green Chem.* **2011**, *13*, 554–557.

[313] G. F. Muzychenko, L. A. Badovskaya, V. G. Kul'nevich, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1972**, *8*, 1311–1313.

[314] N. Alonso-Fagúndez, I. Agirrezabal-Telleria, P. L. Arias, J. L. G. Fierro, R. Mariscal, M. L. Granados, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54960–54972.

[315] R. L. Hoffman, *Foamable ABS Polyblend Composition*, **1980**, US4238572A.

[316] C. Q. Yang, D. Chen, J. Guan, Q. He, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 8325–8332.

[317] S. K. Malhotra, K. Goda, M. S. Sreekala, *Polym. Compos.* **2012**, *1*, 16.

[318] Weiss & Downs, *J. Chem. Educ.* **1925**, *2*, 1178.

[319] I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky, A. Springer, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 647–654.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

[320] Y. Ma, Y. Huang, Y. Cheng, L. Wang, X. Li, *Catal. Commun.* **2014**, *57*, 40–44.

[321] C. C. Torres, J. B. Alderete, C. Mella, B. Pawelec, *J. Mol. Catal. Chem.* **2016**, *423*, 441–448.

[322] F. DEHAY, L. Segueilha, O. Calande, C. Varlamoff, *Methods for Producing Succinic Acid*, **2012**, EP2423318A1.

[323] D. A. Glassner, R. Datta, *A Process for the Production and Purification of Succinic Acid*, **1990**, EP0389103A1.

[324] M. V. Guettler, M. K. Jain, D. Rumler, *Method for Making Succinic Acid, Bacterial Variants for Use in the Process, and Methods for Obtaining Variants*, **1996**, US5573931A.

[325] P. C. Lee, W. G. Lee, S. Y. Lee, H. N. Chang, *Biotechnol. Bioeng.* **2001**, *72*, 41–48.

[326] P. C. Lee, S. Y. Lee, S. H. Hong, H. N. Chang, *Bioprocess Biosyst. Eng.* **2003**, *26*, 63–67.

[327] H. Song, S. Y. Lee, *Enzyme Microb. Technol.* **2006**, *39*, 352–361.

[328] T. Willke, K.-D. Vorlop, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, *66*, 131–142.

[329] K. A. Berglund, C. Andersson, U. Rova, *Procede de production d'acide succinique*, **2007**, WO2007046767A1.

[330] C. Fumagalli, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, American Cancer Society, **2006**.

[331] C. Delhomme, D. Weuster-Botz, F. E. Kühn, *Green Chem.* **2009**, *11*, 13–26.

[332] C. W. Hume, *Synthetic Fiber*, **1938**, US2130948A.

[333] P. Dreyfuss, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 201–216.

[334] G. Pipper, E. M. Koch, *Continuous Preparation of Copolyamides*, **1991**, US5030709A.

[335] X. Wang, J. Zhou, L. Li, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3163–3170.

[336] H.-J. Jin, B.-Y. Lee, M.-N. Kim, J.-S. Yoon, *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 2693–2698.

[337] S. Velmathi, R. Nagahata, J. Sugiyama, K. Takeuchi, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1163–1167.

[338] H. Shirahama, Y. Kawaguchi, M. S. Aludin, H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 340–347.

[339] M. S. Rudner, S. Jeremic, K. A. Petterson, Kent, K. A. Brown, M. D. Drake, W. A. Goddard, J. D. Roberts, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9076–9082.

© 2019 Tous droits réservés.

[340] K. Weinberg, G. C. Johnson, *Coordination Complexes as Catalysts*, **1979**, US4143057A.

[341] K. Weinberg, G. C. Johnson, *Process for Producing Polyoxyalkylene Glycol Modified Polyesters*, **1981**, US4254241A.

[342] T. Shah, J. Bhatty, G. Gamlen, D. Dollimore, *Polymer* **1984**, *25*, 1333–1336.

[343] M. Martl, T. Mezger, G. Oberlein, K. Haferland, B. Bohringer, U. Berger, *Titanium Dioxide/Silicon Dioxide Coprecipitates and Titanium Dioxide/Zirconium Dioxide Coprecipitates as Polycondensation Catalysts for Polyesters and Copolyesters*, **1997**, US5684116A.

[344] W. Schmidt, U. Thiele, W.-D. Griebler, B. Hirthe, E. Hirschberg, *Titanium-Containing Catalyst and Process for the Production of Polyester*, **1997**, US5656716A.

[345] N. Jacquel, F. Freyermouth, F. Fenouillot, A. Rousseau, J. P. Pascault, P. Fuertes, R. Saint-Loup, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49*, 5301–5312.

[346] P. Qi, H.-L. Chen, H. T. H. Nguyen, C.-C. Lin, S. A. Miller, *Green Chem.* **2016**, *18*, 4170–4175.

[347] M. Winkler, T. M. Lacerda, F. Mack, M. A. R. Meier, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1398–1403.

[348] S. Lingier, Y. Spiesschaert, B. Dhanis, S. De Wildeman, F. E. Du Prez, *Macromolecules* **2017**, *50*, 5346–5352.

[349] R. ORTIZ, G. Spilman, T. J. Young, R. W. SANDOVAL, *Short Oil Alkyd Resin Dispersion for Industrial Coating Compositions*, **2013**, WO2013056162A1.

[350] S. Hida, P. J. R. Jr, A. A. Bowden, J. D. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1998**, *43*, 345–348.

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

© 2019 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Résumé

La chimie verte est aujourd'hui un axe prioritaire de la recherche et de l'industrie. L'utilisation de composés biosourcés, de solvants sécuritaires et de procédés économiques est au centre de cette chimie durable. En particulier, de nombreux composés polyhydroxylés obtenus par traitement de la biomasse peuvent être utilisés comme réactifs dans cette chimie.

La télomérisation du butadiène sur un alcool ou un polyol catalysée par le palladium conduit principalement à la formation d'éthers comportant une ou plusieurs chaînes octadiényles. La réaction permet d'avoir 100% d'économie d'atomes ce qui est en accord avec les concepts précédents de chimie durable.

Notre étude porte sur la synthèse sélective des mono-, di-, tri- ou tétratélomères obtenus par télomérisation du butadiène sur des polyols biosourcés. Une optimisation de la réaction a d'abord été effectuée sur le glycérol puis transposée sur d'autres polyols biosourcés tels que l'érythritol, le pentaérythritol, le méthylglucose ou encore le sorbitol dans le but d'obtenir des télomères comportant in fine deux fonctions hydroxyles. Des études cinétiques de la réaction de télomérisation ont aussi été menées sous flux constant de butadiène afin d'inclure ce système dans un procédé en continu. La mise en place de ce système en continu, de la production du butadiène à partir d'éthanol à son utilisation dans la réaction de télomérisation a été réalisée.

Enfin, les diols synthétisés ont été utilisés dans des réactions de polycondensation avec des diacides dans le but de réaliser des résines alkydes présentes dans la composition de peintures.

Mots clé : télomérisation, polyols, éthers d'octadiényle, palladium, polycondensation.

Abstract

Green chemistry is today a priority axis of research and industry. The use of biobased compounds, safe solvents and economic processes is at the heart of this sustainable chemistry. In particular, many polyhydroxy compounds can be obtained by treatment of the biomass and use in this chemistry.

The telomerization of butadiene catalysed by palladium on alcohol or polyol results in the formation of ethers with octadienyl chain. The reaction allows 100% atom economy which is in agreement with the previous concepts of sustainable chemistry.

Our study relates the selective synthesis of mono-, di-, tri- or tetratelomers obtained by telomerization of butadiene on biosourced polyols. Optimization of the reaction was first carried out on the glycerol and then transposed on other biosourced polyols such as erythritol, pentaerythritol, methylglucose or sorbitol in order to obtain telomeres which ultimately have two functions. The kinetic studies of the telomerization reaction were also conducted under constant flow of butadiene to include this system in a continuous process. The installation of this system, from the production of biobutadiene from ethanol to its use in the telomerization reaction was carried out.

Finally, the synthesized diols have been used in polycondensation reactions with diacids in order to produce alkyd resins present in the paint composition.

Keywords: telomerization, polyols, octadienylethers, palladium, polycondensation.

© 2019 Tous droits réservés.