

N° d'Ordre : 40 342

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
UFR DE CHIMIE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Discipline : Molécules et Matière Condensée

Mention : Chimie Organique et Macromoléculaire

Par

Sandra BIGOT

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Unité de Catalyse et Chimie du Solide – UMR 8181
Equipe Catalyse et Chimie Moléculaire

**TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE
GLYCEROL EN MILIEU AQUEUX ET ORGANIQUE :
SYNTHESE D'ETHERS A CHAÎNES OCTADIENYLE
ET BUTENYLE**

Soutenue le 4 octobre 2010 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

Mme S. BOUQUILLON, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardennes (UMR 6229)

M. D. NEIBECKER, Directeur de Recherche CNRS, Université de Toulouse 3 (UPR 8241)

Examineurs :

M. J.C. FIAUD, Professeur, Université de Paris-Sud 11 (UMR 8182)

M. Y. CASTANET, Professeur, Université de Lille 1 (UMR 8181)

M. A. MORTREUX, Professeur, Université de Lille 1 (UMR 8181)

Mme I. SUISSE, Maître de Conférences, Université de Lille 1 (UMR 8181)

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

UFR DE CHIMIE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Discipline : Molécules et Matière Condensée

Mention : Chimie Organique et Macromoléculaire

Par

Sandra BIGOT

Ecole Doctorale Sciences de la Matière et du Rayonnement et de l'Environnement

Unité de Catalyse et Chimie du Solide – UMR 8181

Equipe Catalyse et Chimie Moléculaire

**TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE
GLYCEROL EN MILIEU AQUEUX ET ORGANIQUE :
SYNTHESE D'ETHERS A CHAÎNES OCTADIENYLE
ET BUTENYLE**

Soutenu le 4 octobre 2010 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

Mme S. BOUQUILLON, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardennes (UMR 6229)

M. D. NEIBECKER, Directeur de Recherche CNRS, Université de Toulouse 3 (UPR 8241)

Examineurs :

M. J.C. FIAUD, Professeur, Université de Paris-Sud 11 (UMR 8182)

M. Y. CASTANET, Professeur, Université de Lille 1 (UMR 8181)

M. A. MORTREUX, Professeur, Université de Lille 1 (UMR 8181)

Mme I. SUISSE, Maître de Conférences, Université de Lille 1 (UMR 8181)

A mes parents et à mon frère

En tout premier lieu, je remercie Monsieur André Mortreux pour m'avoir accueillie au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide et pour ses conseils. Je remercie également le CNRS et la Région Nord-Pas-de-Calais pour m'avoir attribué une bourse de recherche et m'avoir permis de réaliser ma thèse dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Yves Castanet et Madame Isabelle Suisse pour leur accueil dans le laboratoire et je les remercie vivement pour leurs conseils précieux, leur aide et leur disponibilité.

J'exprime ma gratitude à Madame Sandrine Bouquillon et à Monsieur Denis Neibecker d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Monsieur Jean-Claude Fiaud d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Marie Aubry et Madame Valérie Molinier (CMF, Lille), ainsi que Madame Nora Djelal (UCCS, Lille) pour m'avoir apporté leur aide et leur soutien dans les diverses analyses que j'ai pu réaliser dans leur laboratoire. J'adresse également des remerciements particuliers à Messieurs Eric Monflier et Hervé Bricout (UCCS, Lens), pour leur aide dans certaines analyses et les dons généreux de phosphines dont j'ai bénéficié.

Je remercie François-Xavier Legrand et Jonathan Lai pour leur amitié, leur soutien, ainsi que les bons moments et nombreux fous rires passés en leur compagnie. Je leur souhaite bon courage pour la suite.

J'ai une pensée particulière pour Monsieur Jean-Noël Staelens et Madame Malika Soltane pour leur accueil chaleureux au sein du service de TP de Chimie Organique de l'Université. Je leur adresse mes remerciements pour les bons moments passés avec eux et l'amitié précieuse qu'ils m'ont accordée.

Enfin, je remercie l'ensemble du personnel et mes collègues de travail et de bureau (Jouda, Faustine, Laurent, Florian, ...) pour leur accueil et leur bonne humeur. Merci particulièrement à Claudine Buttica pour sa disponibilité et sa gentillesse, à Sophie Picart pour son continuel sourire et à Christophe Biot pour son soutien.

Je remercie et dédie ce mémoire à mes parents et à mon frère, à qui je dois tout et sans qui je ne serais pas ce que je suis.

SOMMAIRE

INTRODUCTION p 12

CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE p 13

I. LES TENSIOACTIFS p 14

1. Les tensioactifs et leurs classes p 14

2. Propriétés des tensioactifs p 15

3. Equilibre hydrophile-hydrophobe p 17

4. Les différents types de surfactants p 19

a. Les tensioactifs ioniques p 19

b. Les tensioactifs amphotères et zwitterioniques p 19

c. Les tensioactifs non ioniques p 20

II. LES TENSIOACTIFS A BASE DE GLYCEROL p 21

1. Le glycérol p 21

2. Les esters de glycérol p 25

a. Les réactions d'estérification avec les acides carboxyliques p 25

b. Les réactions de transestérification p 27

c. Les réactions enzymatiques p 30

3. Les éthers de glycérol p 32

a. Les oligomères de glycérol p 32

b. Les éthers d'alkyle de glycérol p 34

III. LA REACTION DE TELOMERISATION p 37

1. Généralités p 37

2. Le système catalytique p 38

3. La télomérisation par les alcools p 40

a. Généralités p 40

<i>b. Les différents systèmes catalytiques</i>	p 42
<i>c. La télomérisation dégénérée</i>	p 46
<i>d. La télomérisation à plus de deux unités butadiène</i>	p 50
4. La télomérisation par les sucres	p 53
5. La télomérisation par les glycols	p 57
<i>a. L'éthylène glycol</i>	p 57
<i>b. Le glycérol</i>	p 59
6. La télomérisation par l'eau	p 63
IV. CONCLUSION	p 65

PRESENTATION DU SUJET **p 66**

I. MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION **p 67**

II. EXPERIENCE DE REFERENCE ET DEMARCHE ANALYTIQUE **p 67**

 1. Expérience de référence p 67

 2. Démarche analytique p 68

III. PRODUITS OBTENUS LORS DE LA TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE GLYCEROL **p 68**

 1. Produits majoritaires p 68

 2. Produits secondaires p 70

IV. OBJECTIFS **p 70**

CHAPITRE II - TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE GLYCEROL EN MILIEU AQUEUX : SYNTHESE SELECTIVE DES ETHERS D'OCTADIENYLE **p 71**

I. MISE AU POINT DE LA REACTION **p 72**

1. Influence du précurseur catalytique	p 72
2. Evolution du milieu réactionnel au cours du temps	p 73
<i>a. Expérience en autoclave à fenêtres</i>	p 73
<i>b. Expériences à des temps de réaction différents</i>	p 76
3. Influence de la quantité de butadiène	p 77
4. Influence de la température	p 79
 II. SYNTHÈSE SELECTIVE DES ETHERS D'OCTADIENYLE –	
VARIATION DES PARAMÈTRES RÉACTIONNELS	p 80
1. Influence de la quantité de phase aqueuse	p 80
2. Influence de la base	p 85
3. Influence du ligand	p 86
<i>a. Influence de la quantité de phosphine</i>	p 86
<i>b. Influence de la phosphine</i>	p 87
4. Combinaison des différents paramètres	p 100
 III. TÉLOMÉRISATION DU BUTADIÈNE AVEC LE GLYCEROL A 80%	
p 102	
 IV. RÉCAPITULATIF	
p 103	
 V. TÉLOMÉRISATION DU BUTADIÈNE PAR LE 1,2-ISOPROPYLIDÈNE DE	
GLYCEROL	
p 104	
1. Généralités	p 104
2. Influence de la phosphine	p 106
3. Influence de la quantité de butadiène	p 106
4. Influence du temps de réaction	p 107
5. Conclusion	p 108
 VI. TÉLOMÉRISATION DU BUTADIÈNE PAR LE GLYCEROL EN	
PRÉSENCE DE CHARBON ACTIF	
p 108	
1. Généralités	p 108
2. Préparation du catalyseur	p 109
3. Résultats	p 110

4. Essai de recyclage	p 112
VII. CONCLUSION	p 113

CHAPITRE III - ETUDES MECANISTIQUES **p 114**

I. ETUDES CINETIQUES SOUS ATMOSPHERE DE BUTADIENE	p 115
1. Présentation du montage	p 115
2. Cinétique avec un excès de glycérol	p 116
3. Cinétique avec des volumes de glycérol et de phase aqueuse identiques	p 119
4. Cinétique avec un excès de phase aqueuse	p 121
5. Conclusion	p 122

II. REDUCTION DU PRECURSEUR CATALYTIQUE PAR LES PHOSPHINES

ET FORMATION DU COMPLEXE PALLADIUM ZEROVALENT	p 123
1. Suivi de la réduction du palladium à différentes températures	p 123
<i>a. RMN de la TPPTS</i>	p 123
<i>b. Réduction à température ambiante</i>	p 124
<i>c. Réduction à 80°C</i>	p 127
2. RMN ³¹ P sous pression de butadiène	p 129
<i>a. Mise en œuvre</i>	p 129
<i>b. RMN sous pression</i>	p 129
3. Evolution du complexe en présence de glycérol	p 133
4. Conclusion	p 136

CHAPITRE IV - TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE GLYCEROL EN MILIEU ORGANIQUE : SYNTHESE DES ETHERS DE BUTENYLE **p 137**

I. CATALYSE AU RHODIUM	p 138
1. Avec les alcools simples	p 138

2. Avec le glycérol	p 139
3. Mécanisme	p 141
II. CATALYSE AU NICKEL	p 143
1. Synthèse des ligands bis(aminophosphines)	p 143
2. Catalyse avec les alcools simples	p 144
3. Catalyse avec le glycérol	p 147
4. Mécanisme	p 148
III. CATALYSE AU PALLADIUM	p 149
1. Expériences avec la totalité du butadiène chargé au début de la réaction	p 150
<i>a. Influence du rapport molaire butadiène/glycérol</i>	<i>p 150</i>
<i>b. Influence de la dilution du milieu</i>	<i>p 151</i>
2. Expériences sous « atmosphère de butadiène »	p 152
<i>a. Influence du temps de réaction</i>	<i>p 152</i>
<i>b. Influence du rapport P/Pd</i>	<i>p 156</i>
<i>c. Influence du solvant</i>	<i>p 157</i>
<i>d. Mécanisme</i>	<i>p 158</i>
V. CONCLUSION	p 159

CHAPITRE V – CARACTERISATIONS

p 160

I. SOLUBILITE	p 161
1. Appareillage	p 161
2. Mesures	p 162
II. TENSIOMETRIE	p 183
1. Appareillage	p 163
2. Mesures	p 164
III. CARACTERISATIONS DES OBJETS FORMES	p 165

1. Taille des objets	p 165
<i>a. Appareillage</i>	p 165
<i>b. Mesures</i>	p 166
2. Indice de polydispersité (IP)	p 167
IV. CONCLUSION	p 168
CONCLUSION	p 169
PARTIE EXPERIMENTALE	p 170
<hr/>	
I. PRODUITS UTILISES	P 171
II. MONTAGES UTILISES	p 171
1. L'autoclave	p 171
2. Le réacteur sous atmosphère de butadiène	p 171
III. PROCEDURES EXPERIMENTALES	p 172
1. Expériences en autoclave	p 172
2. Expériences en réacteur en verre sous atmosphère de butadiène	p 172
3. Obtention de l'éther d'octyle de glycérol	p 173
<i>a. Par hydrogénation catalytique du monotélomère linéaire de glycérol</i> ..	p 173
<i>b. Par synthèse à partir du 1,2-isopropylidène de glycérol</i>	p 173
<i>c. Analyses RMN</i>	p 174
IV. DEMARCHE ANALYTIQUE	p 174
1. Chromatographie en phase gaz	p 174
<i>a. Pour les éthers d'octadiényle</i>	p 174
<i>b. Pour les éthers de butényle</i>	p 174
2. Séparation des produits par chromatographie liquide	p 175
<i>a. HPLC</i>	p 175

<i>b. Colonne de silice</i>	p 175
V. CARACTERISATIONS RMN DES TELOMERES	p 175
1. Ethers de butényle	p 176
2. Ethers d'octadiényle	p 177
VI. SYNTHESE DES LIGANDS BIS(AMINOPHOSPHINES)	p 179
1. Synthèse des ligands à partir de la N, N'-diméthyléthylène diamine et de la (S) -(anilinoéthyl)pyrrolidine	p 179
2. Caractérisation RMN des ligands	p 180
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	p 181
<i>ANNEXE : PUBLICATION</i>	p 187

INTRODUCTION

Dans le contexte mondial actuel, les concepts de développement durable et de chimie verte ont des impacts importants au niveau de la recherche. En effet, face à l'urgence de la crise écologique qui se manifeste désormais de manière mondialisée, le développement durable, et plus particulièrement la chimie verte sont des réponses pour reconsidérer les procédés et les matières premières de façon à les rendre compatibles avec ces concepts respectueux de l'environnement et de la santé de l'homme. Ceci se traduit par le développement de réactions économes en énergie et en atomes, dites « propres » en évitant l'utilisation et la génération de substances néfastes pour l'environnement au profit de réactifs issus de ressources renouvelables.

La synthèse d'éthers par la réaction catalytique de télomérisation de diènes présente de nombreux avantages, en accord avec les concepts précédents, vis-à-vis d'une méthode classique de synthèse. Outre le fait qu'elle évite l'utilisation d'un dérivé halogéné, la catalyse se fait en une seule étape contrairement à la synthèse classique, et permet une économie d'atomes.

De plus, le glycérol est un coproduit obtenu lors de la fabrication du biodiesel. Comme la production de biodiesel a augmenté ces dernières années, et qu'il est prévu qu'elle continue de croître, de grandes quantités de glycérol sont ou vont être disponibles. Il convient donc de le valoriser. En outre, bien que le butadiène soit actuellement issu en grande partie de l'industrie pétrolière, il peut également être produit à partir de bioéthanol. C'est le cas notamment dans certains pays de l'Europe de l'Est, en Chine, en Inde et au Brésil.

Notre étude porte sur la télomérisation du butadiène par le glycérol qui permet l'obtention d'éthers à chaîne octadiényle et/ou éventuellement butényle. Certains de ces éthers sont susceptibles de présenter des propriétés hydrotropes, ce qui permettrait éventuellement de remplacer les éthers d'éthylène glycol qui présentent une certaine toxicité.

L'objectif de ce travail est de synthétiser sélectivement les différentes classes d'éthers envisageables lors de la réaction de télomérisation du butadiène par le glycérol en travaillant en milieu aqueux dans une optique de chimie verte.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES TENSIOACTIFS

Connu depuis l'Antiquité, le savon est resté jusqu'au début du XXe siècle le seul agent de lavage et de nettoyage. Cependant, ce n'est qu'à la fin du XVIIIe siècle qu'il devient un produit de grande consommation. Ce développement est lié aux travaux de N. Leblanc qui découvrit un procédé de préparation du carbonate de sodium, et également à ceux de E. Chevreul qui travailla avec les corps gras et isola les acides correspondants¹. Par la suite, le développement de nouveaux tensioactifs est influencé par la croissance de la pétrochimie et par la découverte des fibres synthétiques. Ce phénomène a en outre été accentué par la pénurie de corps gras durant la Seconde Guerre Mondiale.

1. Les tensioactifs et leurs classes

Les composés tensioactifs (en anglais *surfactants* : *SURFace ACTive AgeNTS*) sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils présentent deux parties de polarité différente : une partie à caractère hydrophobe (qui est constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée) et une partie à caractère hydrophile. Cette dernière détermine la classe de l'agent de surface.

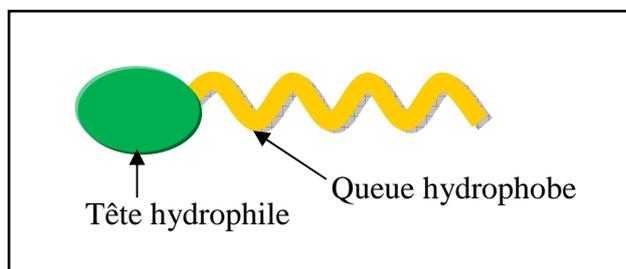


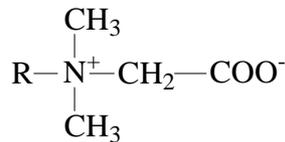
Figure 1 : Schéma d'un tensioactif.

Il existe quatre types de tensioactifs en fonction de la nature de la tête polaire :

- les têtes polaires anioniques présentant une charge négative telles que les carboxylates CO_2^- , les sulfonates SO_3^- et les sulfates OSO_3^- ;
- les têtes polaires cationiques présentant une charge positive comme par exemple les ammoniums tertiaires R_3NH^+ et quaternaires R_4N^+ ;

¹ N. Noiret, T. Benvegna, D. Plusquellec ; *Actualité Chimique*, **2002**, 11-12, 70-75.

- les têtes polaires zwitterioniques (et amphotères) lorsqu'une fonction anionique et une fonction cationique sont toutes deux présentes, les bétaines et les lipides en font partie ;
- les têtes polaires non ioniques comme les éthoxylates et les polyols.



Les alkylbétaines
(tensioactifs zwitterioniques)



Les alkylphénols polyéthoxylés
(tensioactifs non ioniques)

Figure 2 : Exemples de tensioactifs zwitterioniques et non ioniques.

Les tensioactifs synthétisés uniquement à partir de molécules renouvelables présentent une partie lipophile constituée des triglycérides issus de source végétale, ce qui représente 80% des tensioactifs. Le reste des tensioactifs ont leur partie lipophile issue de source animale. Cependant, les sources lipidiques animales ont subi une régression due aux problèmes liés à l'encéphalopathie spongiforme bovine (ESB)¹.

2. Propriétés des tensioactifs

Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur structure amphiphile. En effet, lorsqu'un composé tensioactif est progressivement dissout dans l'eau, la partie hydrophobe reste en surface au contact de l'air alors que la partie hydrophile est en solution. Quand la surface est saturée, les molécules s'associent pour former des structures orientées appelées micelles, la concentration micellaire critique (CMC) est alors atteinte. Les têtes polaires constituent une couche protectrice entre l'eau et les queues hydrophobes. Dans les solvants apolaires, ces composés amphiphiles adoptent une organisation inverse.

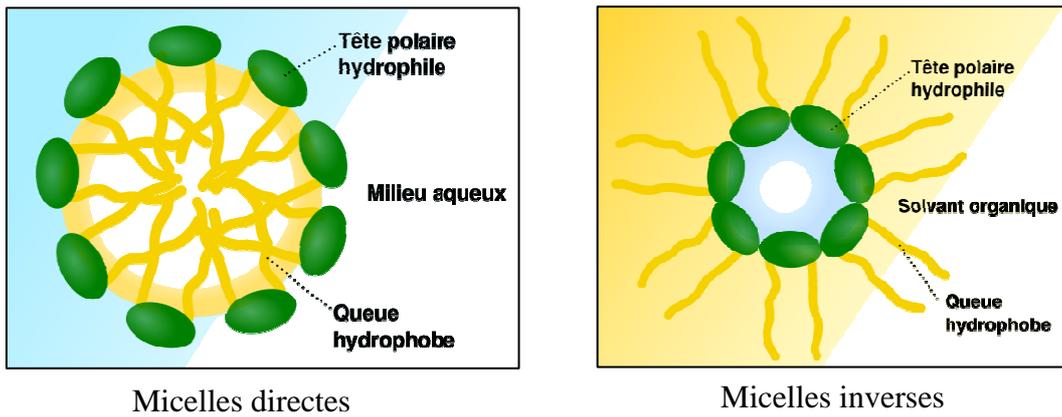


Figure 3 : Organisation micellaire dans différents solvants.

La tension de surface se définit comme la force qu'il faut exercer par unité de longueur pour provoquer l'extension de la surface de l'interface entre deux milieux. Les tensioactifs abaissent la tension superficielle du solvant dans lesquels ils sont dissouts. Quand cette tension ne diminue plus, cela signifie que la surface est saturée et que les tensioactifs forment des micelles. Ainsi en traçant la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactifs dans un solvant donné, il est possible de déterminer la CMC.

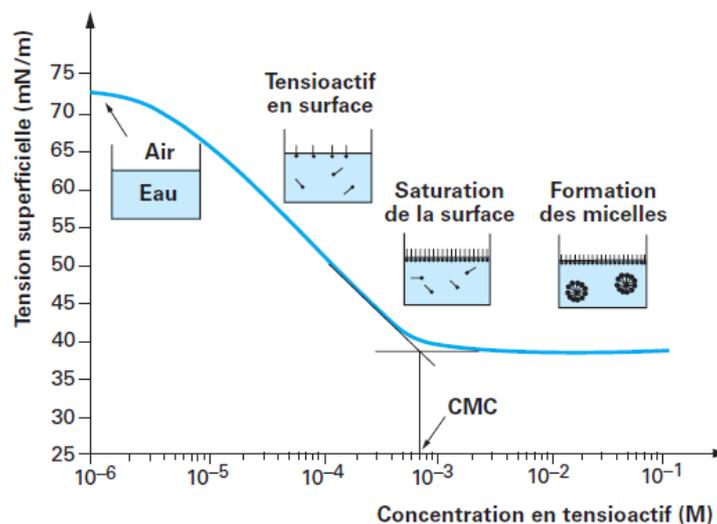


Schéma 1 : Diminution de la tension superficielle de l'eau par un composé tensioactif².

Ce comportement particulier explique les propriétés mouillantes, émulsionnantes, moussantes ou détergentes qui caractérisent les agents de surface. Ces propriétés sont utilisées

² V. Nardello-Rataj, L. Ho Tan Tai ; *Formulations des détergents, Techniques de l'ingénieur*, J 2 280.

par de nombreuses industries : textiles, pharmaceutiques, cosmétiques... Cependant, l'emploi le plus commun est la participation à la constitution des produits détergents. Les tensioactifs représentent 10 à 15% de leur formulation et sont associés à une grande variété de composés : agents de blanchiment, dispersants, parfums... Par définition, la détergence est « le nettoyage de la surface d'un objet solide, au moyen d'un bain où se trouve un agent spécial, le détergent, suivant un processus impliquant une action physico-chimique autre que la simple dissolution »³.

3. Equilibre hydrophile-hydrophobe

Le classement des agents de surface en fonction de la nature de leur tête polaire ne facilite pas leur sélection pour la formulation d'un produit défini. Dans les années 50, W.C. Griffin⁴ a défini une échelle de valeurs permettant de classer les molécules tensioactives selon leur caractère hydrophile. La taille et la force des deux groupes opposés sont comptabilisées pour attribuer une valeur de référence. Cette valeur est connue sous le nom de HLB (Hydrophile Lipophile Balance), elle est comprise entre 0 et 20. Pour définir cette échelle, Griffin donna la valeur 1 à l'acide oléique en solution aqueuse et la valeur 20 à l'oléate de potassium en solution aqueuse. Ainsi, plus la valeur est élevée, plus le composé est hydrophile :

- composé lipophile : $HLB < 9$;
- composé amphiphile : $9 < HLB < 11$;
- composé hydrophile : $11 < HLB$.

Cette échelle repose sur l'équilibre existant entre les parties lipophile et hydrophile. Elle permet de choisir les composés tensioactifs en fonction de leurs diverses caractéristiques.

³ A.M. Schwartz, J.W. Perry ; *Surface Active Agents, vol.1, Intersciences Publishers, Inc. N.Y., 1949.*

⁴ a. W.C. Griffin ; *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1949**, 1, 311.

b. W.C. Griffin ; *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1954**, 5, 249.

Propriétés	HLB
Anti moussant	0 – 3
Emulsifiant E / H ^a	4 – 6
Mouillant	7 – 9
Emulsifiant H / E ^b	8 – 18
Détergent	13 – 15
Solubilisant	15 – 18

^a Eau dans huile : solubilisation d'une phase hydrophile dans une phase lipophile.

^b Huile dans eau : solubilisation d'une phase lipophile dans une phase hydrophile.

Tableau 1 : Classification des tensioactifs en fonction de leur HLB³.

La valeur du HLB des tensioactifs entrant dans la composition des détergents est élevée (13 – 20) car le caractère hydrophile doit être suffisamment prépondérant pour permettre la solubilisation dans l'eau. En général, les tensioactifs anioniques présentent de bonnes propriétés détergentes, moussantes et mouillantes. Les tensioactifs cationiques, eux, ont une bonne activité désinfectante, mais ils sont peu mouillants. En ce qui concerne les tensioactifs zwitterioniques, peu agressifs pour les tissus humains, ils sont présents dans certains détergents désinfectants. Enfin, les tensioactifs non ioniques présentent une bonne synergie avec les tensioactifs anioniques, ont des propriétés mouillantes et dispersantes. Par ailleurs, ils sont peu moussants et ils sont de bons dégraissants.

La mesure du HLB d'un agent de surface se fait expérimentalement à partir d'une gamme de solvants définie par préparation de leurs émulsions et examen de celles-ci. Dans le cas de tensioactifs non ioniques tels que par exemple les esters de polyols ou les produits éthoxylés, il est possible de calculer approximativement leur HLB, d'après leur constitution, par la formule suivante⁵ :

$$\text{HLB} = 20 \times \frac{\text{masse molaire de la partie hydrophile}}{\text{masse molaire totale}}$$

⁵ L. Marcou; *Phénomènes d'interface-agents de surface*, Ed. Technip., 1989, 281.

Cependant cette formule ne prend en compte que la masse de la partie hydrophile et celle totale du composé. Elle ne tient pas compte, par exemple, de l'hydratation de la partie polaire et est peu sensible aux doubles liaisons des chaînes grasses. Ces deux éléments ont pourtant une influence importante sur les propriétés. Notons que le HLB est un nombre additif : pour un mélange de tensioactifs, la valeur du HLB moyen est égale à la somme des HLB pondérés par le pourcentage massique de chaque constituant.

4. Les différents types de surfactants

L'histoire des tensioactifs est très ancienne. Les premiers tensioactifs utilisés sont les savons, les sels d'acides gras dérivés d'huiles végétales (tels que les carboxylates alcalins). C'est en 1910 que les premiers tensioactifs synthétiques sont apparus. Il s'agit de composés anioniques.

a. Les tensioactifs ioniques

Employés dans des solutions basiques ou à pH neutre, ils présentent de bonnes propriétés mouillantes et moussantes. Les tensioactifs anioniques sont les agents les plus usités. Les savons ou carboxylates de sodium d'acides gras font partie de cette classe, et ils présentent de bonnes propriétés détergentes. Parmi les tensioactifs anioniques, les sulfonates ont une place importante. Ils sont préparés par sulfonation à l'oléum sulfurique ou à l'anhydride sulfurique d'hydrocarbures de synthèse. Le plus représentatif de ce groupe est le dodécylbenzènesulfonate de sodium d'origine pétrochimique. Cependant, il présente une certaine agressivité envers la peau. C'est pourquoi on lui préfère les alkyls sulfonates ou les alcools gras sulfatés à chaînes linéaires.

La production de tensioactifs cationiques est plus onéreuse. Ils sont utilisés en tant qu'additifs assouplissants et adoucissants en raison de leur fort pouvoir d'adsorption sur les fibres. Les composés de la classe des ammoniums quaternaires sont, quant à eux, incorporés dans les détergents désinfectants du fait de leurs propriétés antiseptiques.

b. Les tensioactifs amphotères et zwitterioniques

Les composés amphotères comportent deux groupements ioniques, l'un anionique et l'autre cationique. Ils peuvent se comporter selon le pH soit comme tensioactifs ioniques, soit

comme tensioactifs non ioniques. En milieu acide, ils se comportent comme des tensioactifs cationiques, alors qu'en milieu basique, ils adoptent le comportement des tensioactifs anioniques. Pour des pH intermédiaires, comme le pH isoélectrique, les deux charges positive et négative se neutralisent. Ces composés présentent une structure bipolaire et sont alors qualifiés de tensioactifs non ioniques. Les agents tensioactifs amphotères sont peu employés pour des raisons économiques.

Les composés zwitterioniques, quant à eux, présentent une structure bipolaire quelque soit la valeur du pH. Les plus répandus sont les bétaines et les sulfobetaines.

c. Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques ont commencé à acquérir une importance industrielle dans les années 30, avec la découverte des dérivés éthoxylés produits par polymérisation de l'oxyde d'éthylène sur des molécules possédant des hydrogènes mobiles. Des polymères monodispersés présentant une distribution étroite ont ainsi été produits⁶. Cette distribution dépend de la quantité d'amorceur et permet de jouer facilement sur le degré de polymérisation, ce qui influence le HLB de ces composés. L'hydrophilie est apportée par la succession de ponts éther oxydes capables de s'associer à des molécules d'eau.

Parmi les polymères tensioactifs issus de l'oxyde d'éthylène, on peut citer les alkylpolyéthoxylés, les alkylamides polyéthoxylés et les alkylphénols polyéthoxylés.

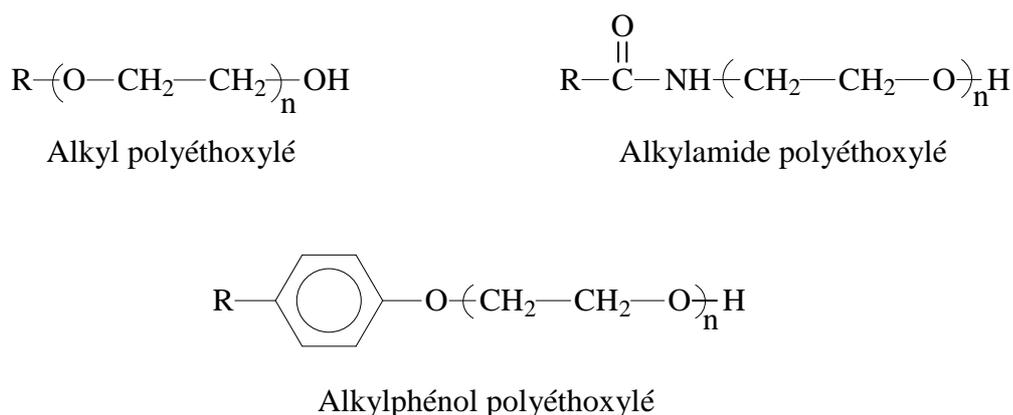


Figure 4 : Polymères issus de l'oxyde d'éthylène.

⁶ P.J. Flory ; *Principles of Polymer Chemistry*, 1953.

Les tensioactifs non ioniques sont peu sensibles aux variations de pH. Ils présentent une bonne solubilité ainsi qu'une bonne capacité de dispersion de l'huile dans l'eau. Leur concentration micellaire critique étant basse, ils sont plus performants en détergence même à faibles concentrations⁷. De plus, ils ont peu d'aptitude à former des mousses, ce qui permet leur emploi dans les machines à laver. En 1982, ils représentaient 30% de la production d'agents tensioactifs synthétiques aux Etats-Unis, en Europe de l'Ouest et au Japon⁸.

En cosmétologie, ces polymères polyéthoxylés sont bien tolérés et peu irritants pour la peau. En effet, étant d'une masse moléculaire suffisamment élevée, ces tensioactifs ne peuvent franchir la membrane cellulaire, et par conséquent ne dénaturent pas les kératines. Cependant, ils présentent un manque de propriétés moussantes et une sensibilité à la température. D'autres tensioactifs non ioniques sont utilisés comme les dérivés de glucosides ou de polyols. Les plus développés sont les éthers à base de glycérol du fait de leur bonne compatibilité avec la peau. Ils constituent de bonnes bases pour les shampoings⁹.

Les agents tensioactifs participant à la formulation des détergents doivent être biodégradables. Leur dégradation par les microorganismes est due à une oxydation qui débute en bout de chaîne hydrocarbonée et s'arrête à un branchement. Les groupements hydrophobes linéaires sont donc aisément éliminés. En revanche, les surfactants à chaînes ramifiées ou contenant des cycles aromatiques ne sont détruits que difficilement et très partiellement. Par exemple, la biodégradation des nonylphénols polyéthoxylés génère du phénol, nocif pour l'environnement. Lorsque l'emploi de tensioactifs non ioniques est nécessaire, une sélection parmi les éthoxylates d'alcools gras est recommandée.

II. LES TENSIOACTIFS A BASE DE GLYCEROL

1. Le glycérol

Le glycérol a pour nom, en nomenclature systématique, le propane-1,2,3-triol. C'est un chimiste suédois Carl Wilhelm Scheel qui a fait sa découverte en 1783 en traitant des huiles naturelles avec des métaux alcalins. Il remarqua la formation d'un liquide ayant un goût doux et sucré. Cependant cette découverte n'eut pas d'impact dans la recherche scientifique ou l'usage industriel pendant longtemps. En 1811, le chimiste Michel Eugène

⁷ G. Jakobi, A. Lohr ; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Vol. A8, 348.

⁸ M. Hellsten ; *Tenside Detergents*, **1986**, 23 (6), 337.

⁹ P. Le Perchec ; *Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection*, Nathan, CNRS Editions, **1994**.

Chevreul nomma le liquide découvert par Scheel « glycérol » en référence au nom grec « glykos » signifiant « doux, sucré ».

En 1866, le premier usage technique du glycérol a été la production de trinitrate de glycérol : la nitroglycérine. Celle-ci peut être stabilisée en la mélangeant à un sable siliceux d'origine naturelle, ce qui a abouti au développement de la dynamite et à des mélanges similaires tels que la « dualine » et le « lithofracteur », où l'on ajoute à la nitroglycérine des composés inertes ou des combustibles adsorbants comme la nitrocellulose. Cette découverte de Nobel a été notamment utilisée pour la construction de tunnels ou de routes. Par exemple, pour la construction du canal de Panama (commencée en 1879), 30 000 tonnes de dynamite ont été utilisées. A la fin du XIX^{ème} siècle, la production de glycérol est en constante augmentation.

Traditionnellement, le glycérol est utilisé soit directement comme additif, soit comme matière première. Ce dernier cas est détaillé dans les paragraphes suivants concernant les esters et éthers de glycérol. En tant qu'additif alimentaire, il est utilisé sous le numéro E422 en Europe. Dans ce cas, il a fonction d'édulcorant, d'humectant, de support d'arômes, d'émulsifiant, de stabilisant et d'épaississant. Il est également présent dans le tabac, mais aussi dans les domaines pharmaceutiques et cosmétiques, notamment dans les sirops pour la toux (expectorant), dans les shampoings, dentifrices et savons. C'est également un plastifiant dans la fabrication de la cellophane et du papier où il a aussi un rôle de lubrifiant.

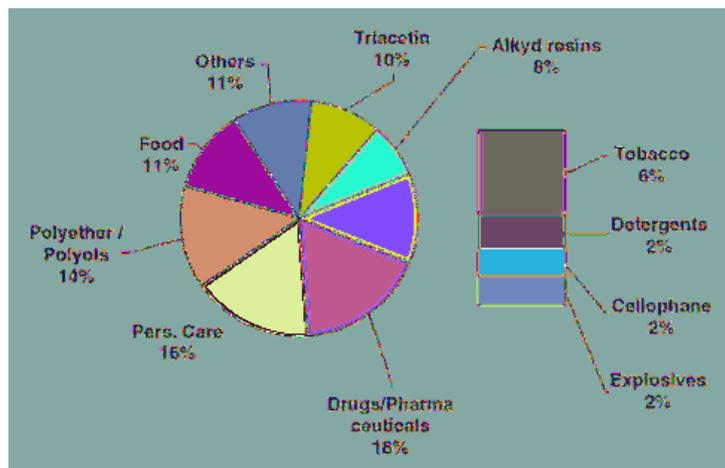


Schéma 2 : Utilisations du glycérol selon les divers marchés¹⁰.

¹⁰ M. Pagliaro, M. Rossi ; *The Future of Glycerol, New Uses of a Versatile Raw Material*, RSC Publishing, 2008, ISBN 978-0-85404-124-4.

Depuis les années 40, bien après les premiers tensioactifs synthétiques, le glycérol était produit à partir de l'épichlorhydrine, ce dernier provenant du propylène¹⁰. De nos jours, le glycérol est essentiellement produit à partir des huiles végétales et des graisses par saponification, par hydrolyse ou par transestérification¹¹⁻¹².

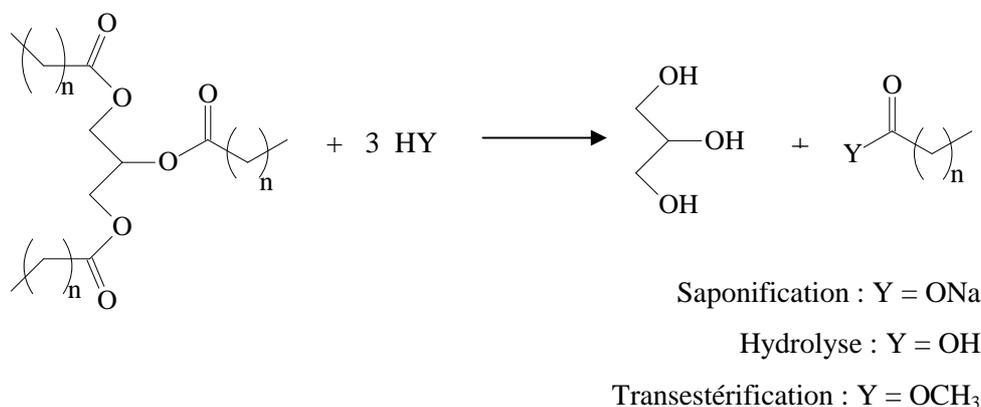


Schéma 3 : Synthèse du glycérol à partir des triglycérides contenus dans les huiles végétales et les graisses¹⁰⁻¹¹.

Les triglycérides sont utilisés pour des applications énergétiques. En effet, la transestérification décrite ci-dessus conduit également à la production d'esters méthyliques d'acides gras qui constituent le biodiesel. Le marché du glycérol est influencé par la production de biodiesel étant donné leur origine commune. Ces deux produits sont obtenus en proportions différentes, quand 3 moles de biodiesel sont produites à partir des huiles végétales, on a accès à 1 mole de glycérol pur¹⁰. La production du biodiesel étant en plein essor, la synthèse du glycérol à partir de l'épichlorhydrine a été fortement réduite, la quantité obtenue en tant que sous-produit du biodiesel étant en constante augmentation. En 2005, le marché du glycérol s'élève à 800 000 tonnes, dont 400 000 tonnes sont issues de la production du biodiesel contre seulement 60 000 tonnes en 2001. En juillet 2006, le glycérol pur était vendu entre 600€ et 800€ la tonne, alors que le glycérol brut de bonne qualité obtenu comme sous-produit du biodiesel était vendu 600€ à 700€ à tonne¹³.

L'augmentation de la production de biodiesel entraîne une grande quantité de glycérol disponible. L'usage que l'on fait de cette molécule n'est pas suffisant pour écouler tout le

¹¹ A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner ; *Green Chem.*, **2008**, 10, 13-30.

¹² G. Gelbard, F. Vielfaure-Joly ; *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2743.

¹³ M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina ; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 4434-4440.

glycérol produit. L'excès est revendu, mais sa cotation est en baisse. Dans le contexte de développement durable et de valorisation de la biomasse, le glycérol est devenu un élément important intervenant comme réactif dans de nombreuses réactions chimiques, dont la synthèse de l'épichlorhydrine dont il était issu précédemment. Dans la littérature, on dit souvent qu'il pourrait être « au centre d'une plateforme chimique ». En effet, le glycérol intervient dans des réactions d'estérfication, d'éthérfication, d'oxygénation, de réduction sélective (dans le but de former des diols), ... L'ensemble des produits obtenus par ces réactions est résumé par l'organigramme ci-après.

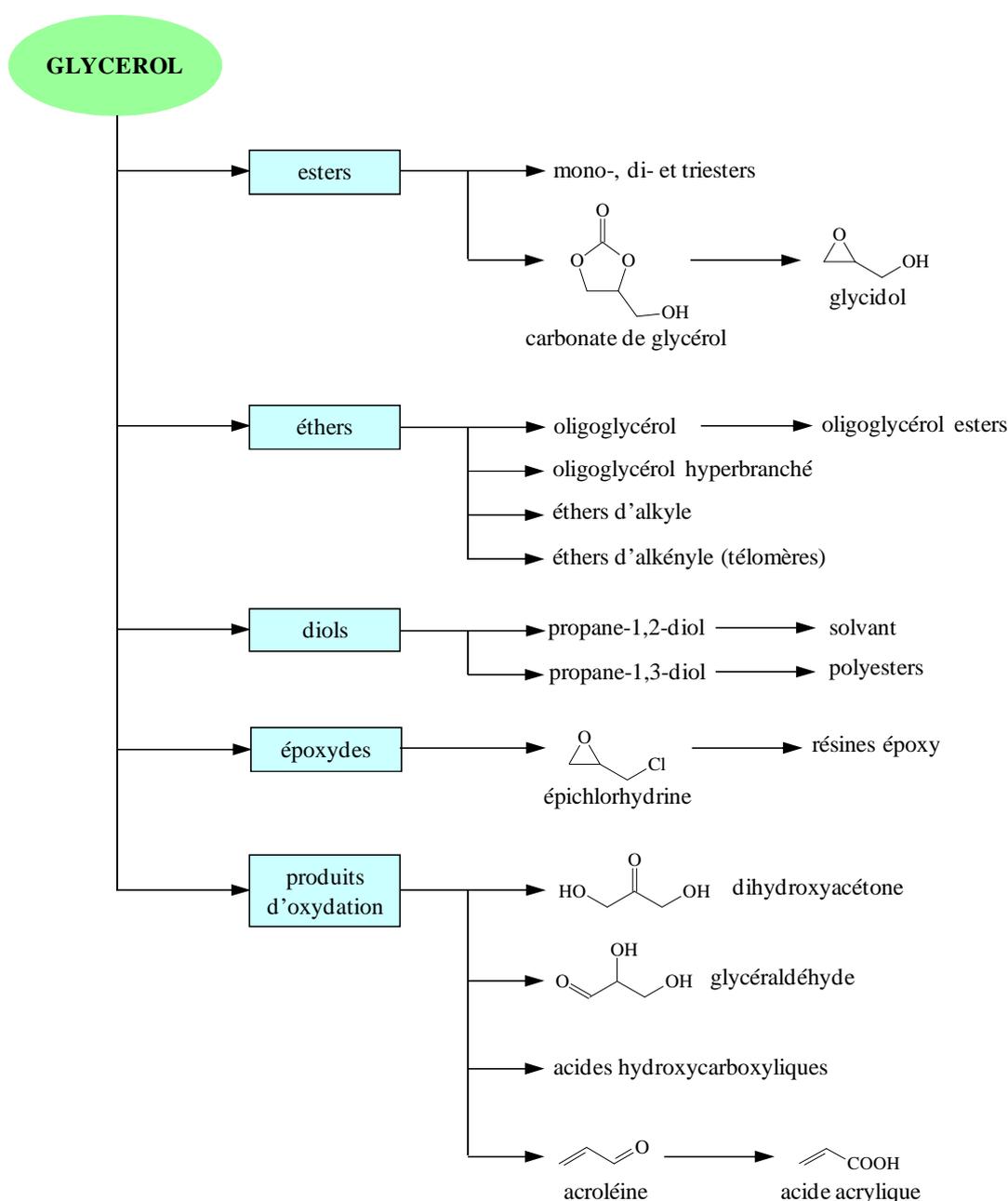


Schéma 4 : Exemples de dérivés du glycérol ¹⁰⁻¹¹⁻¹³.

Parmi tous ces dérivés, nous nous intéresserons de plus près aux esters et éthers de glycérol pouvant comporter de longues chaînes carbonées.

2. Les esters de glycérol

Les esters de glycérol peuvent aussi bien être préparés par estérification avec des acides carboxyliques ou par transestérification avec les esters méthyliques. Ils sont utilisés comme émulsifiants dans l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique...

a. Les réactions d'estérification avec les acides carboxyliques

La réaction du glycérol avec l'acide acétique conduit aux mono-, di- et triacétates. Ces produits ont de nombreuses applications industrielles. La triacétine peut servir dans les cosmétiques et comme additif dans les carburants. Les mono- et diacétates sont utilisés notamment pour la synthèse de polyesters biodégradables.

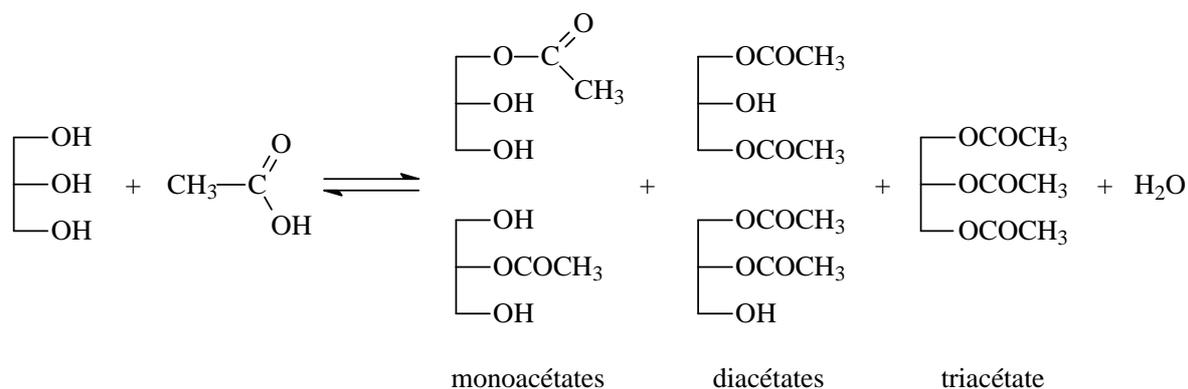


Schéma 5 : Estérification de l'acide acétique avec le glycérol.

En 1983, Bremus et coll.¹⁴ ont mis en place un procédé permettant la production en continu de triacétate de glycérol en trois étapes. Tout d'abord, le glycérol réagit partiellement avec l'acide acétique, le tout est ensuite mélangé avec de l'anhydride acétique afin d'achever la réaction et atteindre une conversion quasi-totale. Finalement le triester est isolé et purifié par distillation.

¹⁴ US Pat., 4 381 407, 1983.

Melero et coll.¹⁵ ont également décrit la réaction d'estérification du glycérol avec l'acide acétique par catalyse acide. Des silices à structure mésoporeuse fonctionnalisées par l'acide sulfonique donnent de meilleurs résultats comparés aux catalyseurs acides conventionnels. Après 4 heures de réaction, des valeurs supérieures à 90% pour la conversion du glycérol sont obtenues et les sélectivités combinées en di- et triacétates sont de plus de 80%. Pour une meilleure optimisation de la réaction, celle-ci s'effectue à une température de 125°C et un rapport molaire d'acide acétique sur glycérol de 9/1.

Récemment, Ferreira et coll.¹⁶ ont estérifié le glycérol avec l'acide acétique en présence de l'acide dodécamolybdophosphorique encagé dans une zéolite NaUSY. Plusieurs pourcentages en masse d'acide par rapport à la zéolite ont été testés, de 0,6 à 5,4%. L'activité la plus grande a été obtenue avec une teneur de 1,9%, la conversion du glycérol après 3 heures de réaction étant de 68% avec des sélectivités de 37% en monoacétates, 59% en diacétates et 2% en triacétate. Par ailleurs, tous les catalyseurs donnent une bonne sélectivité en diacétates (de 47% à 62%). Leur stabilité a été évaluée par plusieurs tests réalisés sur le même échantillon et dans les mêmes conditions. Après le quatrième test, la stabilisation de l'activité a été démontrée.

L'estérification du glycérol peut également mener à la formation de polymères. Zhao et coll.¹⁷ ont synthétisé des polyesters hyperbranchés solubles dans l'eau à partir de glycérol et d'anhydride maléique. Une première réaction a lieu entre le glycérol et l'acide en chauffant le mélange à 65°C, sous azote et agitation pendant une heure. Par la suite, une deuxième réaction a lieu entre l'ester formé et le pentaérythritol pour donner un polyglycérol hyperbranché.

¹⁵ J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua ; *Energy Fuels*, **2007**, 21, 1782-1791.

¹⁶ P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro ; *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 481-484.

¹⁷ X. Zhao, L. Liu, H. Dai, C. Ma, X. Tan, R. Yu ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113, 3376-3381.

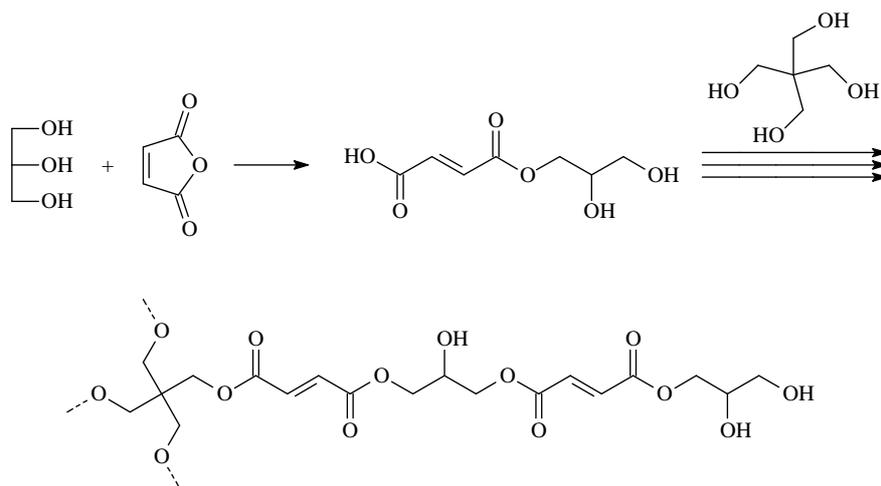


Schéma 6 : Synthèse de polyesters hyperbranchés.

b. Les réactions de transestérification

Jérôme et coll.¹⁸ ont décrit une transestérification sélective en une étape qui conduit à des esters dont les longueurs de chaînes varient de 11 à 17 atomes de carbone. Des dérivés de la guanidine sont utilisés comme catalyseurs soit homogènes, soit hétérogénéisés par fixation sur des polymères de polystyrène.

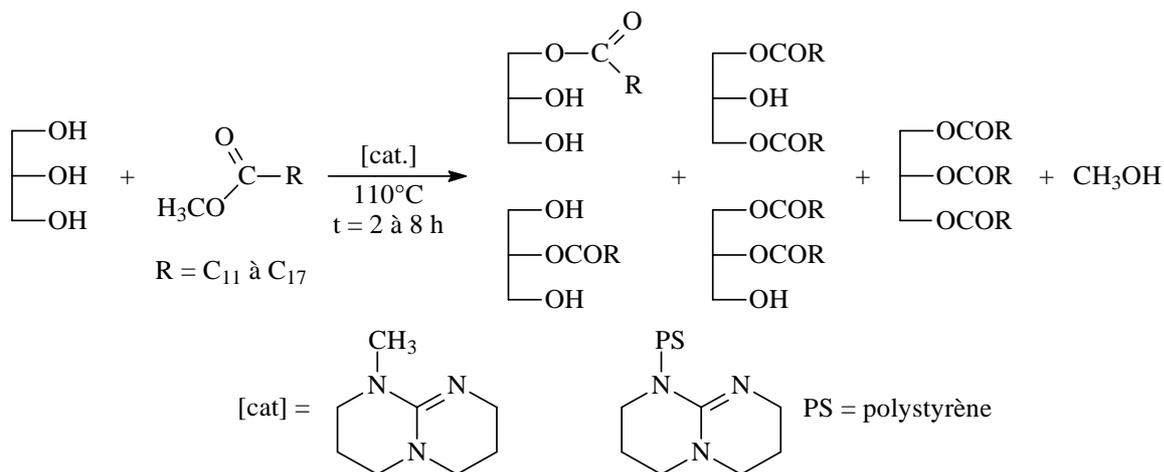


Schéma 7 : Synthèse catalytique sélective de monoglycérides.

¹⁸ F. Jérôme, G. Kharchafi, I. Adam, J. Barrault ; *Green Chem.*, **2004**, 6, 72-74.

Système	R	t (h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
				Mono esters	Di esters	Tri esters
<i>Homogène</i>	C ₁₁ H ₂₃	2	100	62	33	5
	C ₁₃ H ₂₇	3	97	65	30	5
	C ₁₅ H ₃₁	3,5	98	62	34	4
	C ₁₇ H ₃₅	3,5	99	63	34	3
<i>Hétérogène</i>	C ₁₁ H ₂₃	8	96	62	32	6
	C ₁₃ H ₂₇	8	99	59	34	7
	C ₁₅ H ₃₁	8	100	55	39	6
	C ₁₇ H ₃₅	8	98	47	45	8

Conditions : glycérol/ester méthylique = 1/1 ; 110°C, sans solvant.

Tableau 2 : Résultats obtenus avec les dérivés de la guanidine dans la réaction de transestérification en système homogène et hétérogène.

Les temps de réactions sont différents selon le type de catalyse utilisé. Pour obtenir des taux de conversions élevés (entre 96% et 100%), la réaction en catalyse hétérogène est plus longue qu'en catalyse homogène (respectivement 8h et 2h à 3h30). Par cette dernière, les monoesters atteignent une sélectivité de 65%, les diesters 34% et les triesters 5%, quelle que soit la longueur de la chaîne (soit des rendements respectifs de 63%, 33% et 5%). En catalyse hétérogène, la sélectivité en monoesters diminue avec la longueur de la chaîne R au bénéfice des di- et triesters. Les rendements les plus importants en mono-, di- et triesters sont respectivement de 59%, 44% et 8%. Cet effet stérique est probablement dû à l'hydrophobicité du polystyrène et des esters méthyliques à longues chaînes induisant une interaction plus forte entre ces esters réactifs et le catalyseur.

Barrault et coll.¹⁹ ont également testé les oxydes basiques tels que ZnO, MgO, CeO₂ et La₂O₃.

¹⁹ J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart ; *Catal. Today*, **2002**, 75, 177-181.

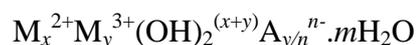
Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		Mono esters	Di esters	Tri esters
-	3	100	0	0
ZnO	18	80	20	0
MgO	80	38	50	12
CeO ₂	82	42	52	6
La ₂ O ₃	97	28	61	11

Conditions : glycérol/ester = 1/1 ; 220°C, catalyseur = 2,7% (concentration en masse).

Tableau 3 : Résultats obtenus avec les oxydes de métaux dans la réaction de transestérification.

Les meilleures conversions sont obtenues avec les oxydes de magnésium et de cérium (~ 80%), et avec l'oxyde de lanthane (92%). Dans ce dernier cas, le rendement en monoester n'est que de 27% et celle en diester de 60%. En revanche, une sélectivité en monoester de 80% est obtenue avec l'oxyde de zinc, mais le rendement n'atteint que 14%.

Corma et coll.²⁰ ont étudié des bases hydrotalcites comme catalyseurs pour la réaction entre l'oléate de méthyle et le glycérol. Un composé hydrotalcite est constitué de deux couches d'hydroxydes entre lesquelles s'intercale une couche d'un ou plusieurs anions. Il a pour formule générale :



Où M^{2+} et M^{3+} sont respectivement des ions métalliques divalents et trivalents, et A^{n-} est l'anion intercalé²¹. Ce type de composé peut être schématisé de la façon suivante :

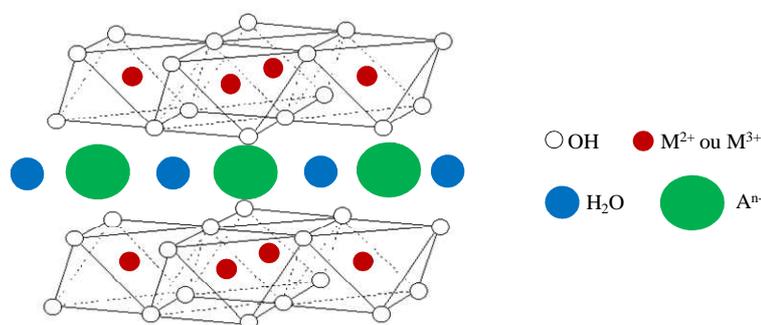


Figure 5 : Modélisation d'un composé hydrotalcite.

²⁰ A. Corma, S.B.A. Hamid, S. Iborra, A. Velty ; *J. Catal.*, **2005**, 234, 340-347.

²¹ F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari ; *Catal. Today*, **1991**, 11, 173.

Deux composés de ce type ont été synthétisés : un hydrotalcite Al-Mg et un autre Al-Li. Ceux-ci ont été activés à 450°C sous flux d'azote, et le composé Al-Mg a été réhydraté sous flux d'azote saturé en eau. Il s'avère que l'hydrotalcite Al-Mg réhydraté présente les caractéristiques d'une base de Brönsted alors que l'hydrotalcite Al-Li calciné présente ceux d'une base de Lewis. Pour une réaction à 200°C, pour une conversion supérieure à 95% dans les deux cas, la base de Lewis hydrotalcite conduit à une sélectivité en monoesters d'environ 60%, alors que la base de Brönsted solide permet d'obtenir une sélectivité de 80%. L'eau a une influence importante sur les performances des hydrotalcites. En effet, une quantité trop importante peut inhiber les sites actifs de la surface du catalyseur.

c. Les réactions enzymatiques

L'intérêt de la catalyse enzymatique est principalement la forte sélectivité en produit spécifique obtenue. En effet, lors des réactions d'estérification et transestérification classiques avec le glycérol, il est difficile d'isoler un ester spécifique étant donné le nombre de produits pouvant être obtenus.

Les lipases sont des enzymes hydrosolubles capables d'hydrolyser les fonctions esters. Elles interviennent spécifiquement dans la transformation de triglycérides en glycérol et en acides gras. Dans ce cas, elles font partie de la classe des estérases. Elles sont contenues dans de nombreux êtres vivants, du virus aux mammifères et jouent un rôle au niveau du métabolisme. Par exemple, chez le nouveau-né, la lipase gastrique a une action spécifique sur les triglycérides à chaînes moyennes contenus dans le lait maternel. Elle permet de digérer les triglycérides et assure donc une nutrition normale en lipides.

Chang et Wu²² ont étudié la réaction d'estérification du glycérol avec des acides phénylalcanoïques catalysée par différentes lipases. Le produit de la réaction est le triester de glycérol.

²² C.S. Chang, P.L. Wu ; *J. Biotechnol.*, **2007**, 127, 694-702.

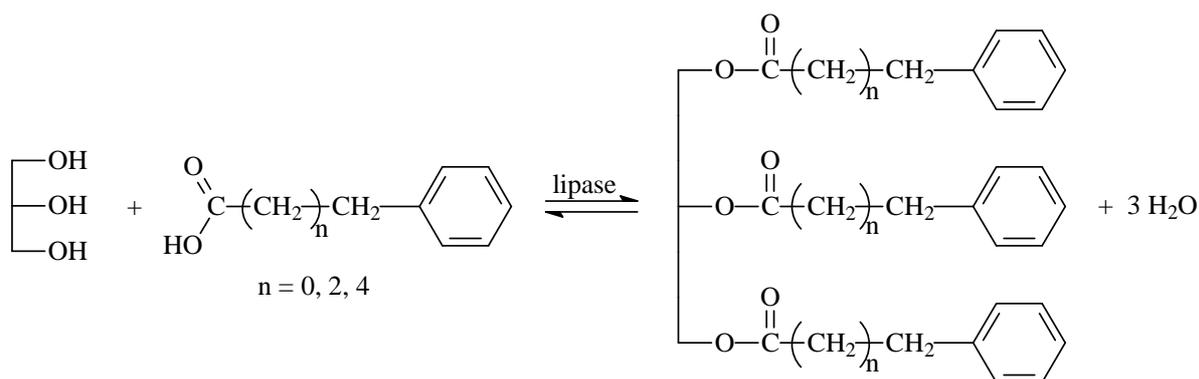
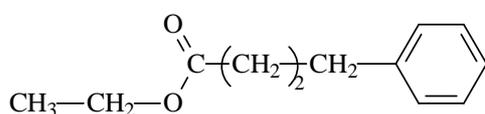


Schéma 8 : Réaction d'estérification catalysée par les lipases.

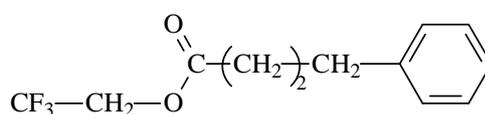
Il s'avère que la lipase Novozyme 435, à une température de 60°C, permet d'atteindre un rendement en triester de 70% lors de la synthèse de triglycérides. L'eau étant un sous-produit de la réaction d'estérification, différentes méthodes ont été étudiées pour l'éliminer au cours de la réaction et ainsi déplacer l'équilibre vers les triglycérides et par conséquent augmenter leur sélectivité. Avec un rapport molaire acide phénylbutyrique/glycérol de 1/3, une température de 65°C et un système d'élimination de l'eau avec des tamis moléculaires, le rendement atteint 98%.

L'enzyme Novozyme 435 est préparée industriellement, elle provient de l'enzyme *Candida Antarctica* et elle est produite par la fermentation submergée d'un micro-organisme génétiquement modifié *Aspergillus* et adsorbé sur une résine macroporeuse dans le but de synthétiser des esters à chaînes courtes.

En 2009, Chang et Wu²³ ont effectué des transestérifications en utilisant des esters dérivés de l'acide phénylbutyrique.



4-Phénylbutanoate d'éthyle



4-Phénylbutanoate de 2,2,2-trifluoroéthyle

Figure 6 : Esters utilisés pour la transestérification catalysée par la Novozyme 435.

²³ C.S. Chang, P.L. Wu ; *J. Mol. Catal. B*, **2009**, 61, 177-122.

L'alcool formé comme sous-produit de la réaction est éliminé par évaporation. Dans les mêmes conditions que précédemment, mais à une température de 75°C, le rendement en triglycérides est proche de 100% quelque soit l'ester de départ.

3. Les éthers de glycérol

Parmi les éthers de glycérol, on considèrera ici les oligomères de glycérol et les alkyl éthers de glycérol. Les éthers d'alkényle de glycérol seront traités dans une autre partie.

a. Les oligomères de glycérol

Les oligomères de glycérol sont constitués d'unités glycérol liées entre elles *via* des liaisons éthers. Quand un grand nombre d'unités glycérol sont liées, ces composés sont aussi appelés polyglycérols. Ceux-ci sont de plus en plus utilisés dans les cosmétiques, les additifs alimentaires ou les lubrifiants²⁴.

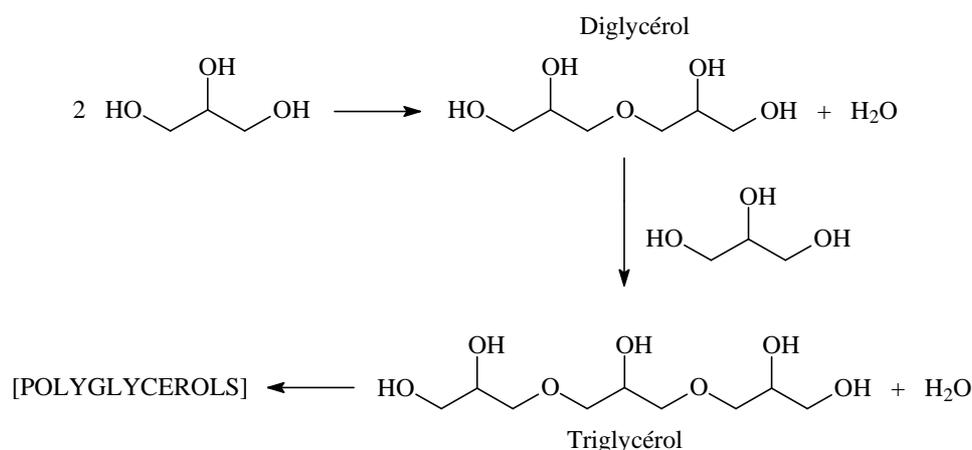


Schéma 9 : Représentation schématique de l'éthérification du glycérol en polyglycérols.

Généralement, les oligoglycérols sont produits à partir de processus faisant intervenir des catalyseurs basiques homogènes. Cependant, la sélectivité en éthers n'est pas contrôlée et un mélange composé d'oligomères de 2 à 6 glycérols linéaires et cycliques est obtenu. Les catalyseurs hétérogènes présentent plusieurs avantages²⁵ sur les précédents malgré leur

²⁴ J. Barrault, F. Jérôme, Y. Pouilloux ; *Lipid Technol.*, **2005**, 17, 131-135.

²⁵ J.M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault ; *Appl. Catal., A*, **2002**, 227, 181-190.

activité plus faible. En effet, le recyclage du catalyseur est aisé du fait qu'il soit solide et insoluble, et la sélectivité est plus élevée en utilisant des catalyseurs tels que les zéolites, les résines échangeuses d'ions et les matériaux mésoporeux du type MCM-41²⁶⁻²⁷. Une comparaison entre un catalyseur homogène (Na₂CO₃), et plusieurs catalyseurs hétérogènes (Cs-MCM-42, Amberlyst 16 et 31), utilisés dans les mêmes conditions de réaction, permet de voir qu'avec le carbonate de sodium, la conversion atteint 80% après 8 heures et qu'avec le MCM-41, elle est de 95%, mais après 24h. La catalyse homogène produit dans ce cas 31% de diglycérol et 24% d'oligoglycérols supérieurs, alors qu'avec les catalyseurs hétérogènes, les sélectivités sont supérieures en diglycérol, 59% par exemple avec le MCM-41. Par ailleurs, les catalyseurs homogènes produisent principalement des oligomères linéaires et les hétérogènes des oligomères branchés.

Akzo Nobel²⁸ a décrit un procédé catalytique permettant d'obtenir des oligoglycérols en utilisant de la glaise riche en magnésium comme catalyseur. La conversion du glycérol est de 56% après 40 heures de réaction, et la sélectivité en diglycérol de 30%.

Les dérivés les plus importants de ces oligomères sont les esters d'oligoglycérols. Ils sont produits *via* l'estérification des oligomères précédents par des acides carboxyliques ou par transestérification avec des esters méthyliques. Les esters obtenus peuvent avoir des applications comme agents antigel ou antistatiques²⁹. Hao³⁰ a prouvé que des esters de polyglycérol pouvaient servir d'agents stabilisants dans les microémulsions d'eau et d'essence. Le meilleur système est le diisostéarate de diglycérol combiné avec de l'oléate de sodium dans un rapport 6 : 4 dissout dans du butan-1-ol.

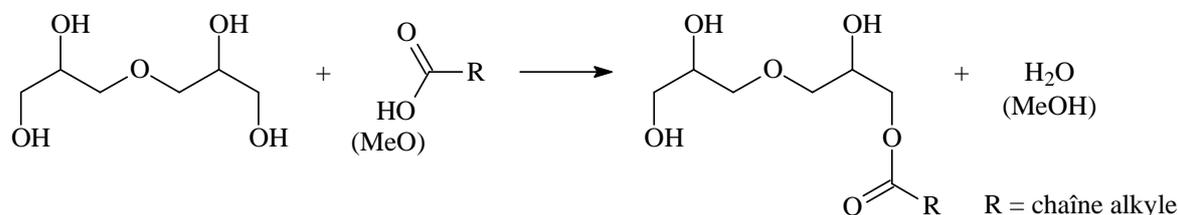


Schéma 10 : Synthèse d'un monoester de diglycérol

²⁶ J. Barrault, Y. Pouilloux, C. Vanove, K. Cottin, S. Abro, J.M. Clacens ; *Catalysis in Organic Reactions*, Ed. F.E. Herkes, Marcel Decker, New Orleans, LA, USA, **1998**, 13-23.

²⁷ J. Barrault, J.M. Clacens, Y. Pouilloux ; *Top. Catal.*, **2004**, 27, 137-142.

²⁸ *Eur. Pat.* ; 1 316 577 A1, **2002**.

²⁹ V. Plasman, T. Caulier, N. Boulos ; *Plastic Additives and Compounding*, **March/April 2005**, 7, 2, 30-33.

³⁰ Z.Y. Ding, A.Y. Hao, Z.N. Wang ; *Fuel*, **2007**, 86, 597-602.

Barrault et coll.²⁴ ont comparé deux catalyseurs hétérogènes, l'oxyde de magnésium et le MCM-41 pour la synthèse d'esters de glycérol et de diglycérol. On obtient des sélectivités élevées, respectivement de 89% en ester de glycérol et de 54% en ester de diglycérol. A une température de 240°C, le glycérol est estérifié en mono-, di- et triglycérol et également oligomérisé en diglycérol. Avec MgO, la sélectivité en esters de glycérol est élevée (89%) avec une conversion de 98%, alors qu'en présence de MCM-41, on obtient une sélectivité en esters de diglycérol de 54% avec un conversion de 89%.

Les polyglycérols hyperbranchés sont aussi des éthers de glycérol. Contrairement aux autres éthers, ils ne proviennent pas d'une synthèse partant du glycérol. Mülhaupt et coll.³¹⁻³² ont synthétisé des polyglycérols hyperbranchés à partir de triméthylolpropane et de glycidol. Dans un premier temps, le glycidol subit une polymérisation anionique dont l'amorceur est le triméthylolpropane. Dans un second temps, les polymères obtenus sont partiellement estérifiés en utilisant divers chlorures d'acides gras.

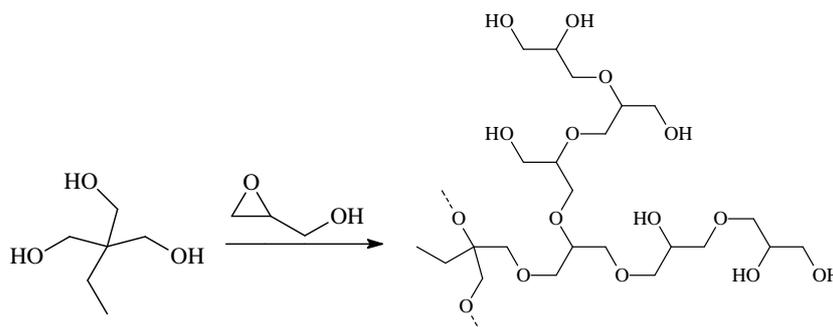


Schéma 11 : Synthèse de polyglycérols hyperbranchés.

b. Les éthers d'alkyle de glycérol

Les éthers d'alkyle de glycérol sont généralement synthétisés selon trois types de réactions :

- la synthèse de Williamson d'un glycérolate de sodium avec un halogénure d'alcane ;
- l'addition au glycérol d'un alcène activé, plus particulièrement un alcène branché ;
- la réaction de condensation entre le glycérol et un alcool aliphatique avec élimination d'eau au cours de la réaction.

³¹ A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt ; *Macromolecules*, **1999**, 32, 4240-4246.

³² A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, H. Frey; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 3552-3555.

Synthèse de Williamson

Queste et coll.³³ ont réalisé la synthèse de 1-monoéthers de glycérol à courtes chaînes à partir du 1,2-isopropylidène de glycérol, de potasse et de plusieurs bromoalcanes. Les composés sont synthétisés à température ambiante et comportent des chaînes éthers de butyle, pentyle, *isopentyle* et hexyle. Comme ces monoéthers ont des caractéristiques aussi bien comme solvants que surfactants, ils sont appelés « solvo-surfactants verts ».

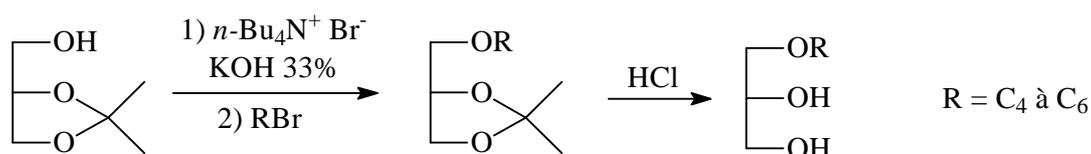


Schéma 12 : Synthèse d'éthers de glycérol à partir du 1,2-isopropylidène de glycérol.

Les deux autres types de réactions peuvent être illustrés par la synthèse de l'éther de *tert*-butyle de glycérol (GTBE) à partir du glycérol avec soit l'*isobutène* (addition d'un alcène), soit le *tert*-butanol (condensation). Ces réactions donnent toutes deux plusieurs produits : les monoéthers (m-GTBE) et les éthers « supérieurs » (h-GTBE).

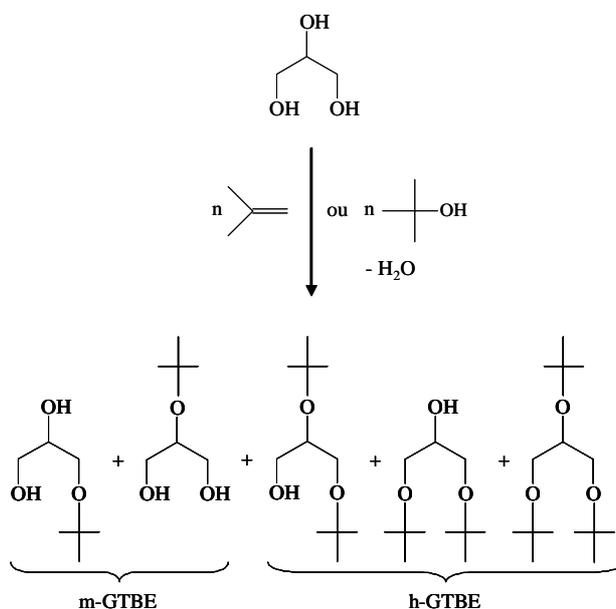


Schéma 13 : Synthèse du GTBE par addition d'alcènes ou par condensation.

³³ S. Queste, P. Bauduin, D. Touraud, W. Kunz, J.M. Aubry, *Green Chem.*, **2006**, 8, 822-830.

Addition d'un alcène activé

La réaction catalytique du glycérol avec l'*isobutène* a été décrite pour la première fois par Behr et Lohr pour la société Henkel³⁴. Ils ont utilisé plusieurs catalyseurs homogènes et hétérogènes très actifs, par exemple : l'acide *p*-toluène sulfonique (APTS), les échangeurs acides d'ions comme les Amberlyst 15, et plusieurs zéolites synthétiques. Le meilleur catalyseur pour la production des GTBE supérieurs est l'APTS. Après 3 heures de réaction, 45% en masse de diéthers, 30% de monoéthers sont obtenus à 95% de conversion³⁵⁻³⁶.

Ruppert et coll.³⁷ ont réalisé la synthèse d'éthers d'alkyle de glycol provenant de la biomasse, dont le glycérol, avec le oct-1-ène par catalyse hétérogène acide. Seuls le mono- et le diéther sont obtenus. Les acides testés sont les suivants : l'APTS, la résine Amberlyst-70 et diverses zéolites. Le type et les caractéristiques des solides acides utilisés influencent grandement l'activité de la réaction et la sélectivité en éthers obtenus, comme par exemple l'hydrophilie et la structure des pores. D'autres paramètres ont été optimisés tels que le temps et la température de réaction, la stœchiométrie des réactifs et l'ajout ou non d'un gaz inerte. La zéolite H-Beta (Si/Al = 37,5) est le catalyseur le plus sélectif, alors que la résine Amberlyst ne donne principalement que des sous produits. La plus haute conversion obtenue avec la zéolite est de 19% avec 93% de sélectivité en éthers d'octyle. Le glycérol brut a également été testé dans la réaction d'éthérisation. Une faible activité a été observée, due à la nature alcaline du substrat.

Réaction de condensation

En 2003, Klepacova et coll.³⁸ ont étudié la réaction du glycérol avec le *tert*-butanol en présence de catalyseurs hétérogènes et ont comparé les Amberlyst 15 avec les zéolites H-Y et H-Beta. Une conversion de 86% est atteinte à 90°C après 3 heures. Une concentration en catalyseur comprise entre 5 et 8% en masse et un ratio équimolaire entre le glycérol et le *tert*-butanol donnent des résultats optima.

³⁴ Ger. Pat., 4 222 183 A1, **1995**.

³⁵ A. Behr, L. Obendorf ; *Eng. Life, Sci.*, **2003**, 2, 185-189.

³⁶ A. Behr, L. Obendorf ; *Chem.-Ing.-Tech.*, **2001**, 73, 1463-1467.

³⁷ A.M. Ruppert, A.N. Parvulescu, M. Arias, P.J.C. Hausoul, P.C.A. Bruijninx, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Wechuysen ; *J. Catal.*, **2009**, 268, 251-259.

³⁸ K. Klepacova, D. Mravec, E. Hajekova, M. Bajus, *Pet. Coal*, **2003**, 45, 54-57.

A partir de 2005, les mêmes auteurs ont étendu leurs travaux à l'utilisation de l'*isobutène*³⁹⁻⁴⁰. Dans les mêmes conditions et après 8h de réaction, l'*isobutène* conduit toujours à des conversions plus élevées qu'avec le *tert*-butanol (principalement de 96% à 100%), compte tenu de l'effet inhibiteur de l'eau formée au cours de la réaction avec l'alcool.

Frusteri et coll.⁴¹ ont réalisé l'éthérisation du glycérol avec le *tert*-butanol en présence de catalyseurs acides supportés sur silice et de résines acides échangeuses d'ions en tant que référence. L'utilisation de ces catalyseurs sur silice est une voie prometteuse pour la production d'éthers. En effet, la conversion du glycérol peut atteindre plus de 50%, bien que cette valeur soit faible comparée au 86% de conversion obtenu avec la résine Amberlyst. L'accessibilité des sites acides joue un rôle fondamental pour l'activité du catalyseur et il apparaît que le système le plus performant contient de larges pores. L'eau formée dans cette réaction inhibe l'éthérisation du glycérol, son élimination permet la synthèse de di- et triéthers.

III. LA REACTION DE TELOMERISATION

1. Généralités

En catalyse homogène, la réaction de télomérisation est définie comme étant une oligomérisation de diènes conjugués en 1,3 avec incorporation d'un nucléophile.

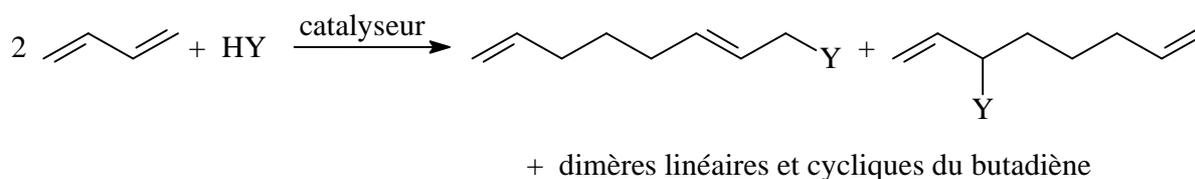


Schéma 14 : Réaction de télomérisation à partir du butadiène.

Les produits obtenus, appelés télomères, sont des composés insaturés et fonctionnalisés. La nature des télomères dépend du diène et du nucléophile, aussi appelé télogène.

³⁹ K. Klepacova, D. Mravec, M. Bajus, *Appl. Catal., A*, **2005**, 294, 141-147.

⁴⁰ K. Klepacova, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus ; *Appl. Catal., A*, **2007**, 328, 1-13.

⁴¹ F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi ; *Appl. Catal., A*, **2009**, 367, 77-83.

Télogène HY	Télomère	Référence
H ₂ O	Alcools	42
ROH	Ethers	43
RCOOH	Esters	44 - 45
RNH ₂	Amines	46 - 47
CO ₂	Acides carboxyliques Lactones	48

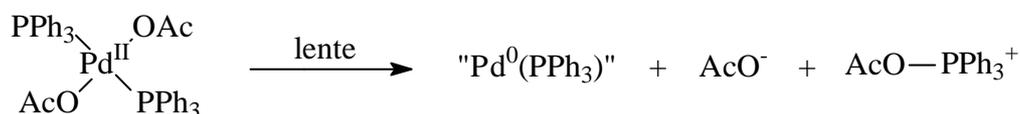
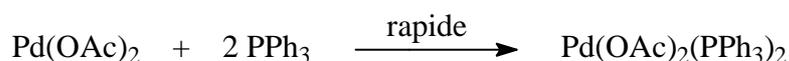
Tableau 4 : Nature des télomères obtenus à partir de différents télogènes.

2. Le système catalytique

Les systèmes catalytiques à base de métaux du groupe VIII (Fe, Co, Ni, Ir, Pt) sont actifs mais ceux à base de palladium sont plus efficaces.

L'espèce active est un palladium au degré d'oxydation zéro. Elle peut être obtenue à partir d'un complexe préformé dans lequel le palladium se trouve au degré d'oxydation zéro (Pd⁰L_n) ou à partir d'un palladium au degré d'oxydation II associé à un réducteur. Dans ce dernier cas, le palladium est réduit *in situ* et stabilisé par le ligand. Il est également possible de ne pas employer de réducteur, son rôle étant tenu par la phosphine.

La réduction de l'acétate de palladium par la triphénylphosphine a été mise en évidence par des études de RMN du ³¹P et par voltamétrie cyclique⁴⁹. La vitesse de formation du palladium zérovalent est indépendante de la quantité de phosphine, la réduction s'accomplit par une réaction intramoléculaire dans le complexe Pd(OAc)₂(PPh₃)₂.



⁴² K.E. Atkins, W.E. Walker, R.M. Manyik ; *J.C.S. Chem. Commun.*, **1971**, 330.

⁴³ S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara; *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 26, 2451.

⁴⁴ D. Rose, H. Lepper; *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 49, 473.

⁴⁵ A. Behr, T. Beckmann, P. Schwach ; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3097-3102.

⁴⁶ S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1968**, 41, 454.

⁴⁷ 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.

⁴⁸ Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 605.

⁴⁹ C. Amatore, A. Jutand, M.A. M'Barki; *Organometallics*, **1992**, 11, 3009.

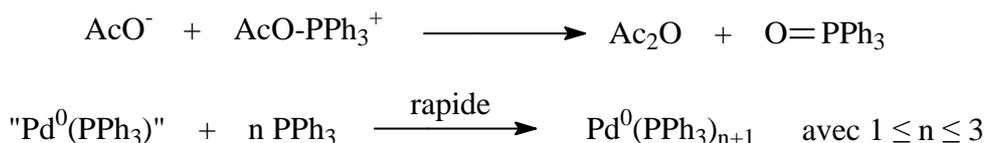


Schéma 15 : Réduction de l'acétate de palladium par la triphénylphosphine.

La télomérisation des 1,3-diènes catalysée par du palladium été découverte à l'origine par Smutny⁵⁰ en 1967. Par la suite, en se basant sur des études mécanistiques relatives à l'oligomérisation du butadiène par des complexes à base de nickel et l'isolation d'intermédiaires bis π -allyle, Wilke⁵¹ et Hagihara⁵² ont transposé ces résultats au palladium et proposé le cycle catalytique suivant.

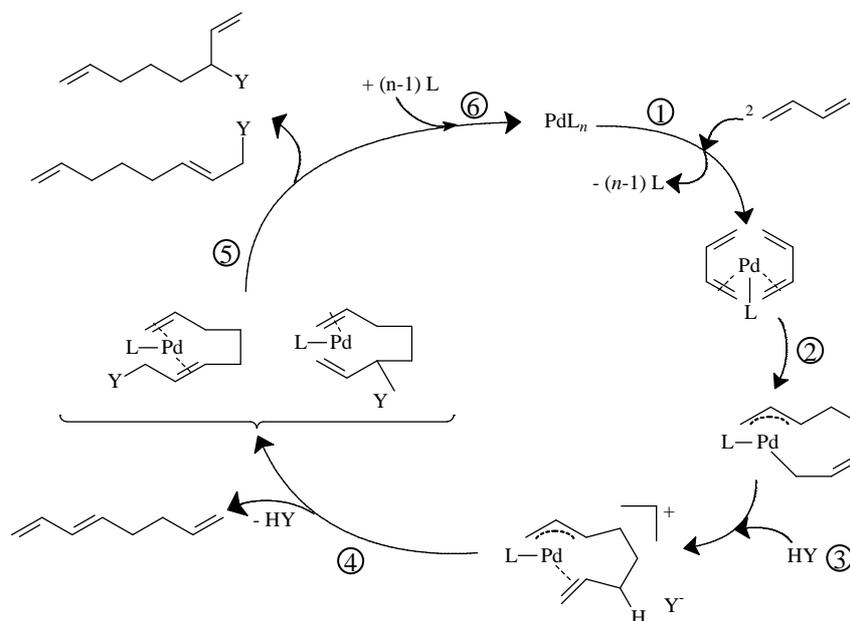


Schéma 16 : Cycle catalytique de la télomérisation du buta-1,3-diène⁵⁰.

Après réduction du catalyseur et formation du complexe PdL_n , deux unités butadiène viennent se coordonner sur le palladium (étape 1), et subissent un couplage oxydant pour former le complexe $Pd^{II}(\eta^1, \eta^3\text{-octadiényle})$ (étape 2). Ensuite, l'attaque du nucléophile conduit au composé linéaire ou branché *via* les étapes 3, 4 et 5. En cas de non addition du

⁵⁰ E.J. Smutny ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 6793-6794.

⁵¹ P. Heimbach, P.W. Jolly, G. Wilke ; *Adv. In Organomet. Chem.*, Acad. Press., N.Y., **1970**, 25, 125.

⁵² S. Takahashi, H. Yamasaki, N. Hagihara ; *Mem. Inst. Sc. Ind. Res., Osaka Univ.*, **1968**, 25, 125.

nucléophile, on obtient des octatriènes. Le catalyseur PdL_n est régénéré à l'issue des étapes 5 et 6⁵³.

3. La télomérisation par les alcools

Les télomères d'alcool à deux unités butadiène sont de très loin les plus courants mais la réaction peut aussi conduire à des éthers renfermant un nombre différent d'unités butadiène (1, 3, ...). Par ailleurs, les éthers à deux unités butadiène peuvent être obtenus avec différents complexes catalytiques.

a. Généralités

L'étude de la dimérisation du butadiène dans des solvants alcooliques (méthanol, éthanol et *isopropanol*) au lieu des solvants organiques habituels (acétone, benzène et tétrahydrofurane) a été réalisée en 1967 par Takahashi et coll.⁴⁶. Ils synthétisèrent des éthers d'octadiényle en plus des octa-1,3,7-triènes. Les alcools ont accéléré le processus même à basse température, par exemple à 70°C, le rendement en éthers a été de 90% après seulement une heure de réaction avec le complexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{AM})$, (AM = Anhydride Maléique).

Plusieurs alcools ont été testés pour cette réaction avec différents catalyseurs à base de palladium : le méthanol⁴⁶, l'éthanol⁴⁶, l'*iso*-propanol⁴⁶, l'alcool benzylique⁵⁴, le phénol⁴⁶ et le *tert*-butanol⁵¹. La télomérisation s'est effectuée facilement dans le cas du méthanol et du phénol avec des rendements supérieurs à 90% après une heure de réaction. Par contre, la synthèse de télomères est difficile dans l'*isopropanol* et le *tert*-butanol du fait que le nucléophile s'additionne difficilement sur l'intermédiaire octadiényle palladium (étape 4, schéma 16).

Takahashi⁴⁶ a également étudié l'influence de la nature de l'alcool sur les proportions de télomères et de dimères du butadiène. Pour cela il a utilisé le méthanol, l'éthanol et l'*isopropanol*. Il en résulte qu'un excès d'alcool favorise la télomérisation. Cependant, le rapport télomères/dimères est indépendant de la durée de réaction.

⁵³ A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 2–19.

⁵⁴ Mitsubishi Chemical Industries Ltd., FR 1 604 269, **1968**.

La réactivité des alcools en télomérisation peut être classée dans l'ordre décroissant suivant : alcool primaire > alcool secondaire > alcool tertiaire. La longueur de la chaîne de l'alcool semble également influencer l'attaque du nucléophile sur le complexe intermédiaire palladium octadiényle. Beger et coll.⁵⁵ ont montré que la sélectivité en éthers d'octadiényle chute avec les alcools supérieurs au méthanol. La synthèse de télomères est influencée par l'encombrement stérique des alcools mais également par leur acidité. Ainsi le phénol plus acide que l'alcool benzylique sera très réactif avec le butadiène malgré l'encombrement stérique. Par ailleurs, l'utilisation des phosphines alkyles à la place des phosphines aryles qui sont plus acides, semble favoriser la formation des télomères lorsque la télomérisation a lieu avec l'éthanol comme nucléophile.

Il existe de nombreux exemples de télomérisation du butadiène par le méthanol et autres alcools dans la littérature utilisant différents systèmes catalytiques. Par conséquent, nous nous intéresserons, dans le paragraphe suivant, aux différents types de complexes catalytiques développés durant cette dernière décennie.

b. Les différents systèmes catalytiques

Comme nous l'avons dit précédemment, la télomérisation de diènes se fait principalement par catalyse au palladium, le complexe étant obtenu classiquement à partir de l'acétate de palladium réduit et coordonné par la triphénylphosphine. Cependant, d'autres ligands peuvent être utilisés selon le milieu dans lequel la réaction est réalisée : d'autres phosphines, des carbènes hétérocycliques et des ligands chélatants azotés

Les ligands phosphines

Très récemment, Palkovits et coll.⁵⁶ ont effectué la télomérisation du butadiène par divers alcools primaires et secondaires, catalysée par un complexe palladium/tris-(*o*-méthoxyphényl)phosphine. Des sélectivités importantes en télomères ont ainsi pu être obtenues (> 98%) avec des temps de réaction courts (< 2h). L'activité et les sélectivités résultant de la télomérisation dépendent fortement du type d'alcool utilisé comme substrat. Quand des diols sont utilisés (comme le propan-1,2-diol ou le butan-1,2-diol), la sélectivité en monotélomères dépasse les 70%, en utilisant un rapport molaire butadiène/diol de 2/1 qui

⁵⁵ J. Beger, H. Reichel ; *J. Prakt. Chem.*, **1973**, 315, 1067.

⁵⁶ R. Palkovits, A.N. Parvulescu, P.J.C. Hausoul, C.A. Kruithof, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen ; *Green Chem.*, **2009**, 11, 1155-1160.

permet de réduire la formation de ditélomères. Avec le butan-1,2-diol, un TOF de 300 000 h⁻¹ et un TON de 7800 sont obtenus. La distribution des produits dépend également de l'acidité, des propriétés de coordination et de l'hydrophobie de l'alcool. Un alcool hydrophobe avec un faible pKa donne une grande activité en télomérisation.

Des phosphines hydrosolubles ont été utilisées pour la télomérisation du butadiène par le méthanol en milieu aqueux par J. Mesnager et coll.⁵⁷. Les complexes catalytiques ont été obtenus à partir du dimère de chlorure d'allyle palladium ([Pd(allyl)Cl]₂) portant deux phosphines sulfonées comme la TPPTS, la TPPMS, la TXPTS, la DPPPTS. Un TON élevé a été obtenu avec la TPPTS (TON = 36 000) et la régiosélectivité (rapport linéaire/branché) la plus importante avec la TXPTS (98/2).

Les ligands carbènes et les ligands mixtes carbènes-phosphines.

En 2003, Magna et coll.⁵⁸ ont étudié la télomérisation du butadiène par le méthanol en présence d'un sel d'imidazolium dans des solvants ioniques. Il a été démontré que l'ajout de plusieurs équivalents de sel d'imidazolium par rapport au palladium dans un système catalytique classique (acétate de palladium et triphénylphosphine ou triphénylphosphine monosulfonée) conduisait à une désactivation complète du catalyseur due à la formation d'un complexe très stable d'imidazolydène de palladium. En ajoutant des liquides ioniques tels que le [BMMI][Tf₂N] ou [BMMI][BF₄], ces complexes hybrides carbène-phosphine sont actifs en télomérisation. En effet, les TON sont respectivement de 2537 et 2619 en présence des liquides ioniques [BMMI][Tf₂N] et [BMMI][BF₄] et d'un complexe catalytique palladium/triphénylphosphine.

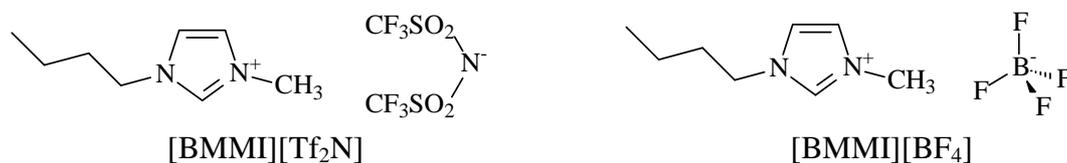


Figure 7 : Les liquides ioniques [BMMI][Tf₂N] et [BMMI][BF₄].

⁵⁷ J. Mesnager, E. Kuntz, C. Pinel ; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2513-2518.

⁵⁸ L. Magna, Y. Chauvin, G.P. Niccolai, J.M. Basset ; *Organometallics*, **2003**, 22, 4418-4425.

Pour la transposition de ce système homogène en système biphasique, l'ajout d'un cosolvant (comme l'heptane) est nécessaire. Par ailleurs, l'utilisation des liquides ioniques permet de recycler le catalyseur immobilisé dans ceux-ci par simple décantation et jusqu'à quatre fois avec très peu de perte d'activité avec au total un TON de 10 000.

En 2004, Jackstell et coll.⁵⁹ ont synthétisé des complexes mono-carbéniques de palladium(0) pour la réaction de télomérisation du butadiène par les alcools.

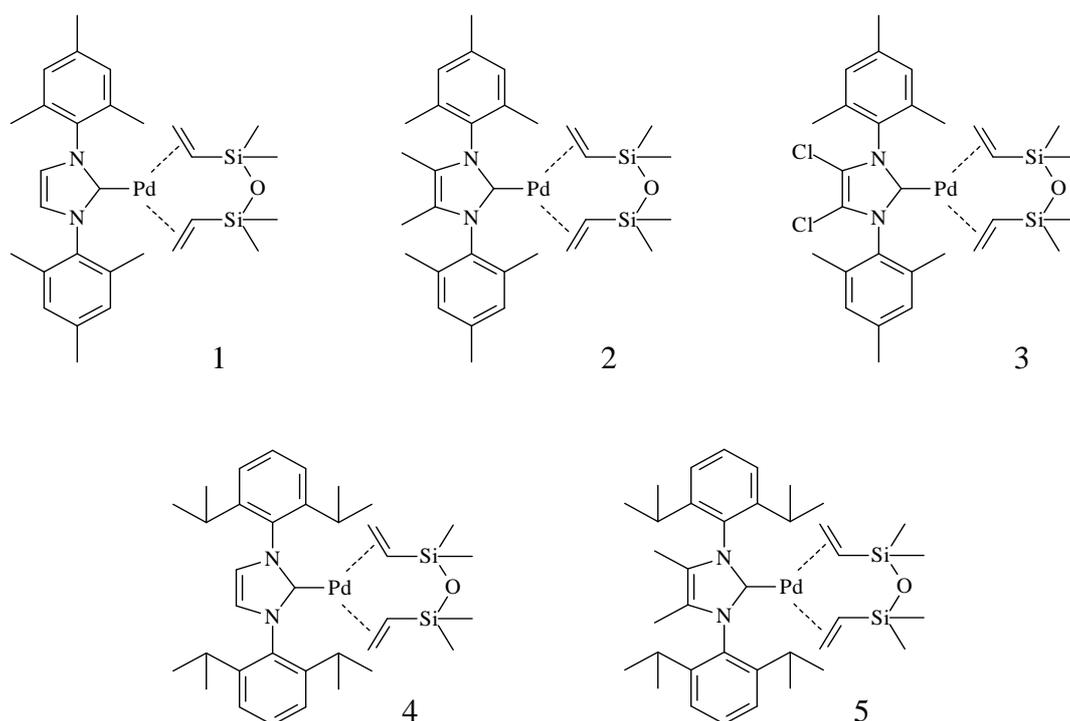


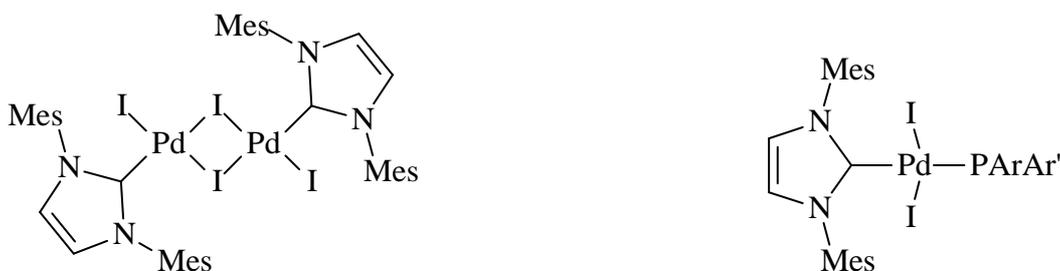
Figure 8 : Mono-carbènes de palladium (0).

En optimisant la réaction avec le méthanol et plus particulièrement la synthèse du complexe catalytique, ils ont obtenu une productivité (TON > 1 500 000) et une activité du catalyseur (TOF = 100 000 h⁻¹) sans précédent. Quel que soit l'alcool utilisé (alcools aliphatiques ou phénols), la télomérisation du butadiène donne de bonnes sélectivités en télomères avec de hautes conversions. Leur système catalytique est applicable au niveau industriel pour la production de télomères à l'échelle de la tonne.

⁵⁹ R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M.S. Viciu, S.P. Nolan, M. Beller ; *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10,3891-3900.

En 2007, ces mêmes auteurs⁶⁰ étendent cette catalyse au palladium en présence de carbènes à la télomérisation et la dimérisation de l'isoprène. Les télomères et les dimères étant issus de la même réaction, la production des uns ou des autres dépend du sel d'imidazolium utilisé pour la formation du carbène *N*-hétérocyclique.

Mesnager et coll.⁶¹ ont également utilisé des systèmes mixtes carbènes *N*-hétérocycliques/phosphines pour la télomérisation du butadiène par le méthanol. Les phosphines utilisées sont : la triphénylphosphine, la triphénylphosphine trisulfonée et la triphénylphosphine monosulfonée, et la réaction a été réalisée dans le méthanol pur. Ces complexes sont actifs dans des conditions douces (50°C). Cependant, ils ne peuvent être utilisés avec des substrats hydrosolubles car ils sont inactifs en présence d'eau.



avec : Ar = Ar' = C₆H₅ ((IMes)(PPh₃)PdI₂)
 Ar = C₆H₄SO₃Na ; Ar' = C₆H₅ ((IMes)(TPPMS)PdI₂)
 Ar = Ar' = C₆H₄SO₃Na ((IMes)(TPPTS)PdI₂)

Figure 9 : Carbène de référence et systèmes mixtes carbènes/phosphines.

Dans la réaction de télomérisation du butadiène par le méthanol, le carbène de référence donne une conversion de 89% avec une sélectivité en télomères de 98% (TOF = 742 h⁻¹, TON = 17 800). Pour les systèmes mixtes, les sélectivités sont très proches (96% à 98%) avec des conversions variables de 90% (TOF = 750 h⁻¹, TON = 18 000), 99% (TOF = 825 h⁻¹, TON = 19 800) et 76% (TOF = 633 h⁻¹, TON = 15 200) respectivement pour les complexes (IMes)(PPh₃)PdI₂, (IMes)(TPPMS)PdI₂, (IMes)(TPPTS)PdI₂.

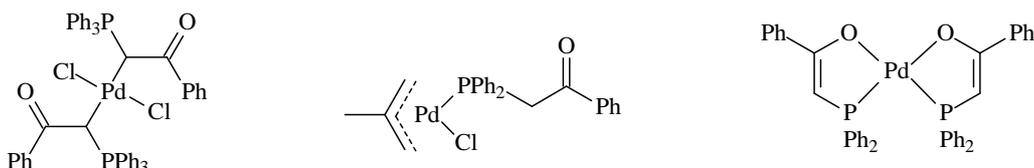
⁶⁰ R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller ; *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4737-4744.

⁶¹ J. Mesnager, P. Lammel, E. Jeanneau, C. Pinel ; *Appl. Catal., A*, **2009**, 368, 22-28.

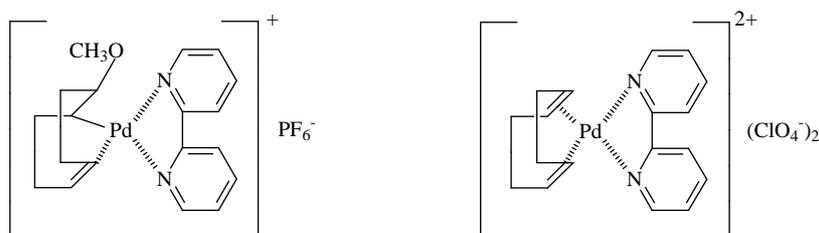
Les ligands chélatants.

En 1999, Benvenuti et coll.⁶² ont étudié la télomérisation du butadiène par le méthanol en présence de catalyseurs modifiés par des ligands hybrides chélatants. Trois types de ligands ont été utilisés pour cela : les ligands chélatants PNO, NNN et PNN, PNNNN.

Catalyseurs à base de ligands chélatants PNO :



Catalyseurs à base de ligands chélatants NNN :



Ligands chélatants PNN :

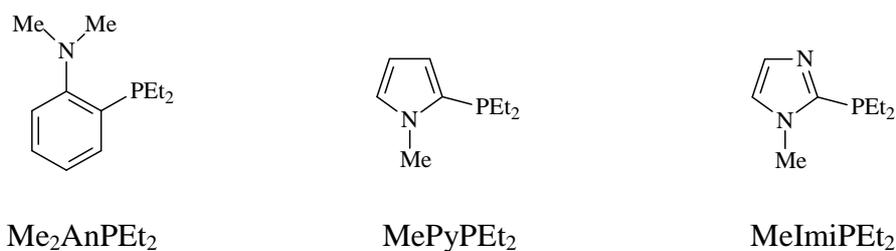


Figure 10 : Ligands chélatants.

Les ligands PNO auxquels on ajoute un alcoolate pour favoriser la formation du catalyseur, sont moins actifs et sélectifs en télomères de méthanol, contrairement aux ligands chélatants diphosphines. L'existence de la liaison Pd-O est probablement responsable de la forte stabilisation de l'espèce métallique à un haut degré d'oxydation.

⁶² F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A.M. Raspolli Galetti, G. Sbrana ; *J. Mol. Catal., A*, **1999**, 140, 139-155.

Les complexes ioniques avec les ligands N∩N, même en présence d'un promoteur alcoolate ne sont pas non plus catalytiquement très actifs dans la réaction de télomérisation du butadiène par le méthanol en milieu homogène. La faible activité pourrait être expliquée par les groupes amino qui ne stabilisent pas l'espèce palladium à un bas degré d'oxydation.

Le catalyseur obtenu *in situ* par réaction du Pd(dba)₂ avec les ligands P∩N sont apparus vraiment prometteurs pour la télomérisation du méthanol et des alcools supérieurs, particulièrement le ligand MePyPEt₂. En effet, la réaction induit de bonnes performances en termes d'activité (TON ~ 2000), mais aussi de chimio- et régiosélectivité en télomères (régiosélectivité en télomères linéaires de 95%). Ce ligand permet donc de stabiliser le palladium à un bas degré d'oxydation.

c. La télomérisation dégénérée

La formation d'éthers à une seule unité butadiène peut être obtenue également à l'aide de catalyseurs au palladium ou au nickel. Cette réaction est dite télomérisation dégénérée. Elle intervient en général en même temps que la télomérisation classique, mais elle ne représente qu'une faible proportion des produits. Lors de la télomérisation du butadiène par le méthanol, on obtient deux types de produits : le linéaire et le branché.

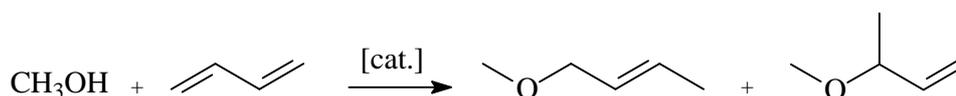


Schéma 17 : Télomérisation dégénérée du butadiène par le méthanol

En 1966, K.C. Dewhirst⁶³, après avoir reporté plusieurs exemples dans la littérature de l'interaction entre le trichlorure de rhodium dans l'éthanol et le butadiène, a étudié la formation d'éthers éthanoliques en présence de diènes conjugués : l'isoprène et le butadiène. Cette réaction est effectuée à 60°C avec un rapport molaire butadiène/rhodium = 60. Il apparaît que les éthers obtenus comportent une seule unité correspondant au diène de départ.

⁶³ K.C. Dewhirst, Shell Development Company ; *The reaction of Rhodium Trichloride with Dienes*, 1967, vol. 32, 1297-1300.

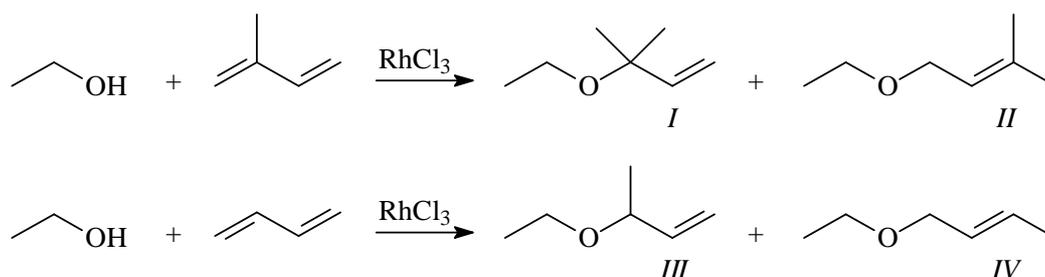


Schéma 18 : réaction entre l'éthanol et les diènes conjugués en présence de trichlorure de rhodium.

Pour l'isoprène, il obtient après 3 heures de réaction à 60°C, une conversion en diène de 63% avec 22% d'éther *I* et 28% d'éther *II*. Ces pourcentages sont des proportions calculées en fonction des masses des produits isolés. A 60°C, c'est l'éther *II* qui est majoritaire. A température ambiante, après 2 jours de réaction, la conversion en isoprène est de 53% avec 58% de *I* et 21% de *II*. D'autres alcools ont été testés : méthanol, propanol et *isopropanol*. Dans ces cas, l'addition se fait respectivement plus lentement avec des taux qui diminuent.

Pour le butadiène, après un temps de réaction d'une nuit, la conversion en diène est de 53% avec 33% d'éther *III* et 6% d'éther *IV*. Dewhirst a également obtenu une petite quantité de *trans*-2-éthoxy-3-méthylidène-5-heptène.

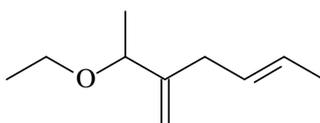


Figure 11 : Formule semi-développée du *trans*-2-éthoxy-3-méthylidène-5-heptène.

En 1974, Commereuc et Chauvin⁶⁴ ont synthétisé des éthers de butényle de méthyle à l'aide de différents complexes palladiés impliquant différentes phosphines.

⁶⁴ D. Commereuc, Y. Chauvin ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1974**, n°3-4, 652-656.

Système catalytique (mmol)			Conversion du butadiène (%)	Sélectivités (%)			
Catalyseur (0,5)	Phosphine	Alcoolate (5,0)		MeOC ₄	MeOC ₈	Octatriènes	Oligomères
PdBr ₂	DPPE(0,75)	PhONa	22,7	45,8	47,8	6,4	0
PdBr ₂	PEt ₃ (15)	PhONa	31,8	36,9	21,4	19,3	22,3
PdBr ₂	PMe ₃ (2,5)	-	83,1	19,5	19,2	2,6	58,6
PdBr ₂	PEt ₃ (2,5)	-	90,9	6,8	49,4	4,4	39,3
PdI ₂	PEt ₃ (2,5)	-	100	18,2	40,1	3,6	38,0
Pd(OAc) ₂	PEt ₃ (2,5)	-	100	11,2	46,2	19,6	22,9

Conditions expérimentales : MeOH = 172 mmol, butadiène = 407 mmol, T = 100°C, t = 7h.

Tableau 5 : Résultats obtenus pour la télomérisation du butadiène par le méthanol en présence de complexes au palladium.

Ils ont tout d'abord utilisé des catalyseurs au palladium du type PdX₂ (avec X = Cl, Br ou I) en présence de phénate de sodium. Ce dernier a un double rôle : il capte et bloque l'ion X libéré lors de la formation des complexes catalytiques, et faciliterait la réduction du métal bivalent initial. La formation d'éthers de butényle (45,8%) est favorisée avec l'emploi de la bis(diphénylphosphino)-1,2-éthane (DPPE) et la triéthylphosphine si cette dernière est utilisée en plus grande quantité. La formation d'oligomères comportant des motifs du type polybutadiène avec une proportion très faible de groupement méthoxy a été observée. La proportion de ces oligomères augmente pour une même phosphine suivant la série Cl < Br < I. La quantité de méthanol présente ne semble pas avoir d'influence sur la sélectivité. En l'absence d'alcoolate, la formation d'oligomères est plus importante que dans le cas précédent, surtout en présence de phosphines peu basiques et encombrées telles que la triphénylphosphine.

Des catalyseurs au nickel analogues à ceux au palladium ont été testés avec différentes phosphines et dans certains cas du phénate de sodium.

Système catalytique (mmol)			Conversion du butadiène (%)	Sélectivités (%)			
Catalyseurs (0,5)	Phosphines	Alcoolate (5,0)		MeOC ₄	MeOC ₈	Octatriènes	Oligomères
NiCl ₂	PEt ₃ (15)	PhONa	38,6	47,4	23,5	12,3	16,7
NiBr ₂	PEt ₃ (15)	PhONa	25,0	54,0	29,6	16,3	0
NiBr ₂	PEt ₃ (2,5)	-	36,3	44,4	30,5	25,0	0
NiBr ₂	PEt ₃ (15)	-	40,9	38,9	41,1	20,0	0

Conditions expérimentales : MeOH = 172 mmol, butadiène = 407 mmol, T = 100°C, t = 7h.

Tableau 6 : Résultats obtenus pour la télomérisation du butadiène par le méthanol en présence de complexes au nickel.

Dans tous les cas, la proportion d'éthers de butényle est plus importante que précédemment. L'emploi d'un nickel zérovalent formé *in situ* à parti du bis-(cyclooctadiène) nickel et de la triéthylphosphine donne une proportion non négligeable d'éthers de butényle. Le bromure de nickel associé à la triéthylphosphine semble être le meilleur complexe catalytique pour éviter la formation d'oligomères.

Egalement en 1974, J. Beger et coll.⁶⁵ ont étudié la télomérisation dégénérée du butadiène sur des alcools (méthanol, éthanol, phénol...).

Alcools	n _{alcool} (mmol)	Phosphines	Conversion du butadiène (%)	Temps de réaction	Sélectivités (%)			
					MeOC ₄	MeOC ₈	Octatriènes	Oligomères + télomères supérieurs
MeOH	150	P(NMe ₂) ₃	100	1h	50,2	12,5	37,3	0
EtOH	50	PnBu ₃	100	2h	17,3	2,1	62,5	18,1
Allyl-OH	75	PnBu ₃	48,0	5h	56,7	19,4	23,9	0
PhCH ₂ OH	50	PnBu ₃	20,7	1h	56,8	20,0	8,2	15
PhOH	75	P(NMe ₂) ₃	30,9	1h	63,7	25,2	11,1	0

Conditions expérimentales : Ni(acac)₂/ P(NMe₂)₃/nBuLi/butadiène = 2/2/7/250 mmol,

Ni(acac)₂/ PnBu₃/nBuLi/butadiène = 2/2/5/250 mmol, T = 50-80°C.

Tableau 7 : Résultats obtenus pour la télomérisation du butadiène par divers alcools en présence de Ni(acac)₂.

⁶⁵ J. Beger, Ch. Duschek, H. Füllbier, W. Gaube ; *J. Prakt. Chemie.*, **1974**, Band 316, Heft 1, S. 26-42.

En ce qui concerne le méthanol, une très bonne conversion (100%) et une sélectivité en éthers de butényle de 50% ont été obtenues en présence de bis-(acétylacétonate) de nickel, de tris(diméthylamino)phosphine et de butyllithium.

Pour l'éthanol, avec la *n*-tributylphosphine, la sélectivité en éthers de butényle n'est que d'environ 15%, avec une majorité d'octatriènes en milieu alcoolique moins dilué. Dans le cas inverse, les éthers d'octadiényle atteignent une sélectivité de 68%.

Pour ce qui est de l'alcool benzylique et de l'alcool allylique, toujours avec la *n*-tributylphosphine, la sélectivité en éthers de butényle est plus importante (au maximum 56%) en milieu alcoolique peu dilué, contrairement à la conversion en butadiène qui est plus faible dans ces cas là.

Pour le phénol, la phosphine utilisée est la tris-(diméthylamino)phosphine comme pour le méthanol et les tendances concernant les sélectivités et la conversion sont identiques à celles observées pour les alcools benzylique et allylique.

Plus récemment, Patrini et coll.⁶⁶ ont synthétisé des éthers de butényle par l'intermédiaire de complexes au palladium en milieu méthanolique très dilué (45 mL méthanol pour 1 mL de butadiène). Le précurseur catalytique utilisé est le dimère chlorure d'allylpalladium. Complexé avec la tributylphosphine, il donne en télomérisation une conversion de 58% avec une sélectivité en télomères C4 de 92%, les autres produits étant les dimères et trimères du butadiène et les éthers d'octadiényle de méthanol.

d. La télomérisation à plus de deux unités butadiène

Ces télomères à plus de deux unités butadiènes ont été synthétisés à partir de complexes π -allyliques du palladium.

Au début des années 70, des éthers d'octadiényle de méthanol, ainsi que des éthers de dodécatriényle, d'hexadécatétraényle et méthyliques plus lourds ont été obtenus par Medema et coll. par réaction du butadiène sur le méthanol en présence d'acétate de bis-((η^3 -allyl)-palladium)⁶⁷ ou du chlorure correspondant en présence de sel d'argent⁶⁸.

⁶⁶ R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, A.M. Raspolli Galetti, G. Sbrana ; *J. Mol. Catal. A*, **1998**, 129, 179-189.

⁶⁷ D. Medema, R. Van Helden ; *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, **1971**, 90, 324.

⁶⁸ *Fr. Pat.* 2079319, **1971**, Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.

Début 80, plusieurs complexes cationiques de palladium stabilisés par des ligands monodentés et bidentés ont été synthétisés⁶⁹ dans le but de former des éthers à chaînes C8 et plus.

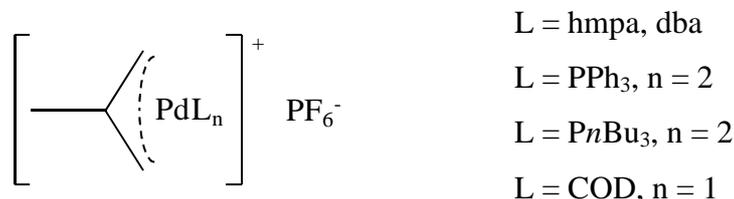


Figure 12 : Complexes de palladium cationiques.

Plusieurs alcools ont été testés pour la télomérisation du butadiène en présence de ces complexes cationiques. Les résultats sont répertoriés dans le tableau ci-après.

ROH	Conversion du butadiène (%)	C ₈ + C ₁₆	ROC ₈	ROC ₁₂	ROC ₁₆	ROC ₂₀	ROC ₂₄
MeOH	94	5	20	1	34	2	9
EtOH	94	5	12	2	22	2	9
ⁱ PrOH	79	5	22	0	18	0	5
^t BuOH	38	4	17	0	0	0	0
C ₃ H ₅ OH	45	0	10	0	0	0	0
PhOH	97	3	22	12	11	0	0

Conditions expérimentales : L(hmpa, dba) = 0,25 mmol, butadiène = 300 mmol, ROH = 75 mmol, T = 80°C, t = 20h.

Tableau 8 : Sélectivité des produits en % obtenus avec les complexes cationiques

Très peu de produits secondaires sont formés lors de la réaction. Pour le *tert*-butanol et le propanol, il n'y a pas de télomères à chaînes plus longues que les C₈. La réactivité des alcools correspond à celle constatée avec des catalyseurs plus classiques : Me ~ Et > *i*-Pr >> *t*-Bu.

⁶⁹ P. Grenouillet, D. Neibecker, J.Poirier, I. Tkatchenko ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21 (10), 767.

Plus récemment, Camargo et coll.⁷⁰ ont utilisé des complexes cationiques et cycliques de palladium dérivés de la N,N-diméthylbenzylamine **(a)**, N-benzylidène-(S)-N(-)- α -méthylbenzylamine **(b)** et de la 8-méthylquinoline **(c)**.

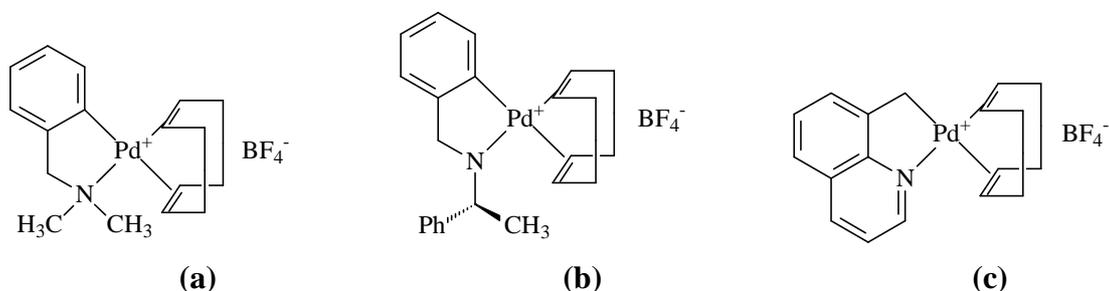


Figure 13 : Complexes cationiques de cyclopalladium.

Ces complexes ont été utilisés pour la télomérisation du butadiène par le méthanol. Les résultats sont répertoriés dans le tableau ci-après.

Complexes	Butadiène		Sélectivité des télomères		
	Conversion (%)	Dimères (%)	MeOC ₈ ⁽²⁾	MeOC ₁₆ ⁽⁴⁾	MeOC ₂₄ ⁽⁶⁾
(a)	60	26	16	13	5
(b)	65	3	20	15	27
(c)	70	2	7	25	36

Conditions expérimentales : complexe = 0,11 mmol, butadiène = 150 mmol, MeOH = 37.5 mmol, 5 mL CH₂Cl₂, T = 60°C, t = 6h.

Tableau 9 : Sélectivité des produits issus de la télomérisation du butadiène par le méthanol en présence des complexes cationiques cyclopalladiés.

Le complexe **(a)** donne beaucoup de dimères du butadiène et peu de télomères à chaînes C₂₄, contrairement au complexe **(b)** qui donne en majorité des télomères à chaînes C₈, C₁₆ et C₂₄. Le complexe **(c)**, conduit aussi à trois télomères de méthanol avec une minorité de C₈.

Des essais ont été réalisés avec le complexe **(c)** en ajoutant des phosphines : PPh₃ et PnBu₃. Dans le cas de PPh₃, la conversion est de 55%, avec 30% de dimères de butadiène et 21% d'éthers d'octadiényle, alors qu'on n'obtient pas ou peu d'autres télomères. Dans le cas

⁷⁰ M. Camargo, P. Dani, J. Dupont, R.F. de Souza, M. Pfeffer, I. Tkatchenko ; *J. Mol. Catal., A*, **1996**, 109, 127-131.

de $PnBu_3$, la conversion est plus faible (22%), avec une majorité de dimères (18%) et aucun télomère n'est formé.

Des complexes cationiques de nickel, de palladium et de platine modifiés par divers ligands ont également été testés par le même groupe⁷¹.

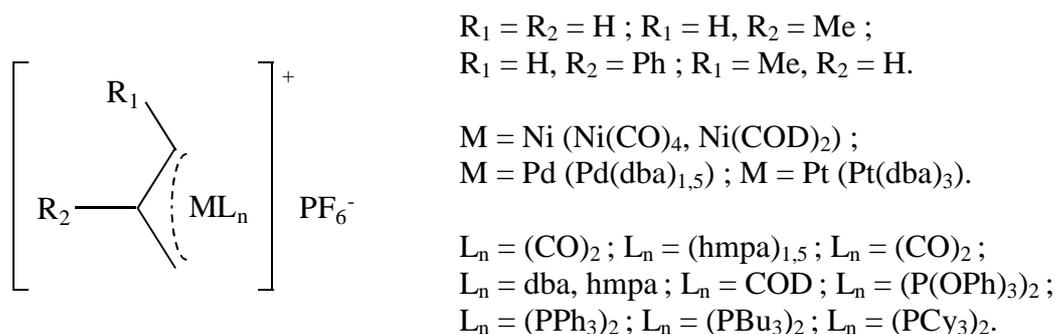


Figure 14 : Complexes cationiques au Ni, Pt et Pd.

Les complexes au nickel ont des comportements très différents en télomérisation selon la nature du télogène. A cause de leur caractère électrophile, les complexes au nickel sont inactifs en catalyse. Les complexes au palladium sont aussi sensibles aux télogènes comme les amines, l'eau et les acides carboxyliques. Avec les alcools, ces complexes donnent accès à des télomères « supérieurs » composés en général de 4 et 6 unités butadiènes, résultant du couplage de plusieurs chaînes octadiényles. Les complexes au platine ont des comportements particuliers dans la télomérisation du butadiène. En effet, ils sont moins réactifs dans cette réaction que le palladium qu'ils soient cationiques ou non. Cationiques, ils sont actifs uniquement en présence de triéthylsilane avec des conversions allant de 83% à 92% et donnent une majorité d'éthers de butényle (76% à 96%).

4. La télomérisation par les sucres

En 1986, Zakharin et coll.⁷² ont synthétisé un éther d'octadiényle de galactose par un procédé en trois étapes. Le galactopyrannose est un monosaccharide réducteur épimère du glucose qui possède cinq fonctions alcools dont une primaire. En bloquant quatre fonctions

⁷¹ F. Bouachir, P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, I. Tkatchenko ; *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 569, 203-215.

⁷² L.D. Zakharin, V.V. Guseva, D.D. Sulaimankulova, G.M. Korneva ; *Zh. Org. Khim.*, **1988**, 24 (1), 119.

alcools par des groupements isopropylidéniques, seul l'hydroxyle primaire, considéré comme le plus réactif pour la réaction de télomérisation, est laissé accessible.

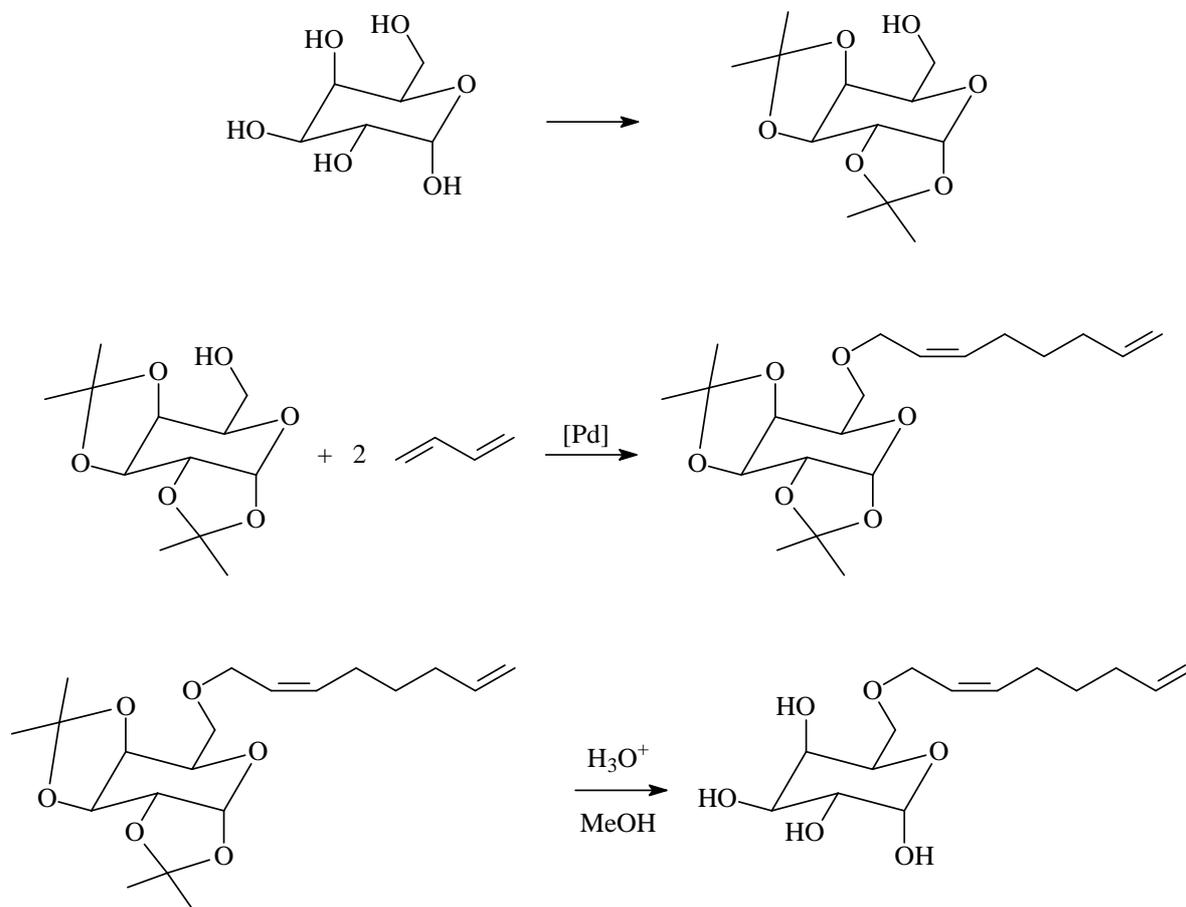


Schéma 19 : Procédé en 3 étapes.

La réaction est catalysée par un système $\text{Pd}(\text{acac})_2$, PPh_3 , AlEt_3 , et elle est réalisée dans le toluène dans les proportions stœchiométriques entre ces trois éléments. Avec un rapport molaire entre le galactose et le palladium de 250, la température de 80°C . Après une durée de 10 heures, le rendement de la télomérisation par rapport au galactose protégé est de 73,6%. Par analyses RMN, il a été démontré que seul l'isomère *cis* a été formé, alors que la prépondérance de l'isomère *trans* est très présente dans la littérature. Ce résultat, ainsi que l'absence du télomère branché, est expliqué par l'encombrement stérique du diisopropylidène galactose. Notons que les étapes de protection et déprotection sont onéreuses et le développement industriel de ce procédé est inenvisageable.

La société Henkel a déposé deux demandes de brevet⁷³⁻⁷⁴ au début des années 90 concernant la télomérisation des diènes en une étape, par des produits divers : polyols, mono- et disaccharides, alkylglycosides... Parmi les sucres, nous trouvons entre autres le glucose, le méthylglucoside, le butylglucoside. Ceux-ci ont été solubilisés dans un mélange eau/isopropanol pour la réalisation de la réaction qui a eu lieu en présence d'acétylacétonate de palladium et de triphénylphosphine. Les réactions ont lieu à 65-70°C pendant une dizaine d'heures. Les conversions obtenues lors de la télomérisation des trois sucres énoncés ci-dessus sont supérieures à 95%. Les sélectivités des différents éthers sont exposées dans le graphique ci-dessous.

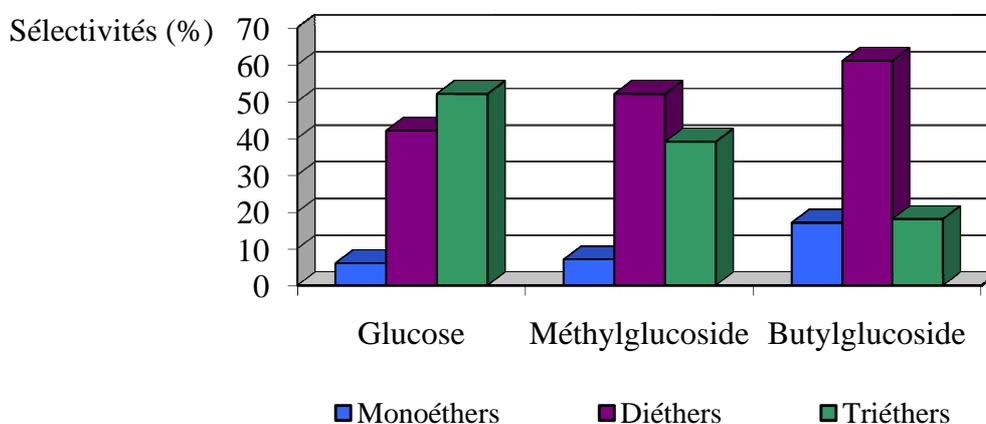


Figure 15 : Répartition des éthers de glucose obtenus par télomérisation

La réaction est performante malgré la faible quantité de catalyseur. On note que les monoéthers sont minoritaires par rapport aux di- et triéthers. Des tétraéthers sont également formés, mais en très faible quantité. Ils sont présents à l'état de traces dans le cas du glucose et leur sélectivité est inférieure ou égale à 2% dans le cas des méthyl et butylglucosides.

La télomérisation du butadiène par les sucres et plus particulièrement par le saccharose⁷⁵⁻⁷⁶ a été étudiée au sein du laboratoire au début des années 90. Le but était de synthétiser des surfactants non ioniques devant participer à la formulation des détergents par un procédé simple et économique permettant un développement industriel.

⁷³ Henkel ; *Int. Pat. WO 90/13531*, **1990**.

⁷⁴ Henkel ; *Int. Pat. WO 92/01702*, **1992**.

⁷⁵ I. Pennequin, A. Mortreux, F. Petit, J. Mentech, B. Thiriet ; *Fr. Patent*, **1992**, 2 693 188.

⁷⁶ I. Pennequin, J. Meyer, I. Suisse, A. Mortreux ; *J. Mol. Catal., A*, **1997**, 120, 139-142.

Les réactions sont catalysées par un sel de palladium (II) réduit et complexé par la TPPTS, ce qui solubilise le catalyseur en milieu aqueux ou en milieu eau/*isopropanol* dans lesquels les réactions ont été réalisées.

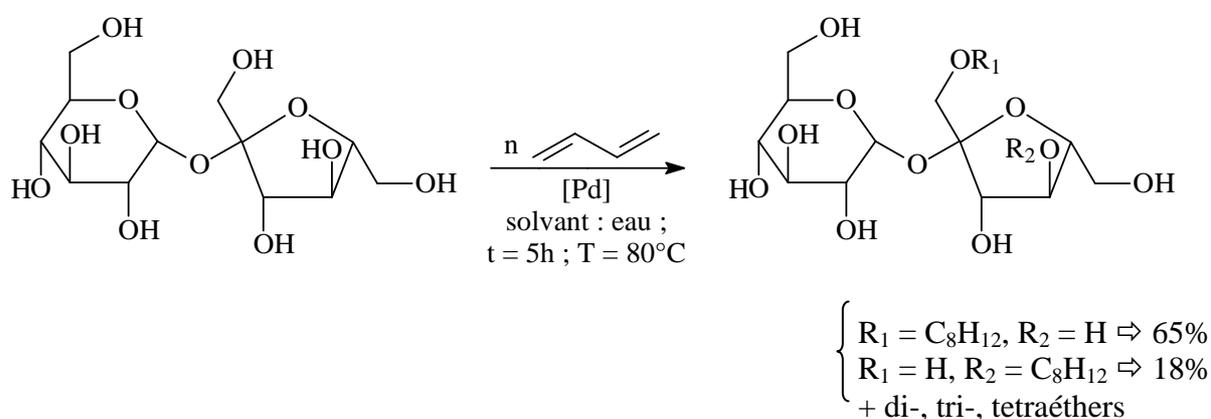


Schéma 20 : télomérisation du butadiène par le saccharose

En présence d'eau seule, la conversion en saccharose est de 65% après 5h. Par ajout de soude, elle atteint 100% en 2h30. La conversion du saccharose étant rapide, plus le temps de réaction est élevé, plus le degré de substitution des fonctions alcool est grand. Un compromis a donc dû être trouvé pour optimiser la conversion en saccharose et la sélectivité en monotélomères. Pour ce faire, la durée de réaction a été réduite à 2h30 au lieu de 5h.

Desvergnès-Breuil et coll.⁷⁷ ont également étudié la télomérisation du butadiène par le saccharose en utilisant le même catalyseur et en faisant varier les différents paramètres suivants : la concentration de butadiène, le rapport molaire ligand/métal, le précurseur métallique.

La présence de sucres divers télomérisés est très importante dans la littérature. On trouve le saccharose bien sûr, mais aussi les pentoses⁷⁸, les aldoses⁷⁹... Ainsi nous ne présenterons que quelques exemples.

⁷⁷ V. Desvergnès-Breuil, C. Pinel, P. Gallezot ; *Green Chem.*, **2001**, 3, 175-177.

⁷⁸ C. Hadad, C. Damez, S. Bouquillon, B. Estrine, F. Hénin, J. Muzart, I. Pezron, L. Komunjer ; *Carbohydr. Res.*, **2006**, 341, 1938-1944.

⁷⁹ A. Bessmetnykh, F. Hénin, J. Muzart ; *J. Mol. Catal.*, **2005**, 238, 199-206.

En 2004, Estrine et coll.⁸⁰ ont réalisé la réaction avec le L-arabinose et le D-xylose dans le DMF. En 2006⁸¹, l'influence de la triéthylamine sur la télomérisation du D-xylose a été explorée. Cette base permet d'augmenter la conversion en sucre quand celui-ci est en faible quantité (sucre/Pd/butadiène = 150/1/900), ainsi que la sélectivité en monotélomères et en télomères linéaires. L'amine tertiaire, en tant que base, peut activer le télomère et également participer au cycle catalytique en tant que ligand. A des concentrations en sucre plus élevées, celui-ci peut également se coordonner avec le palladium.

Mesnager et coll.⁸² ont récemment télomérisé l'amidon sous sa forme granuleuse en milieu mixte eau/*iso*-propanol ou eau/diméthylisorbide en utilisant des complexes hydrosolubles à base du dimère de chlorure d'allylpalladium. En présence de sulfate de sodium qui permet de maintenir la structure granulométrique, des conversions du butadiène supérieures à 93% ont été obtenues dans des conditions douces (50°C).

5. La télomérisation par les glycols

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'éthylène glycol et au glycérol.

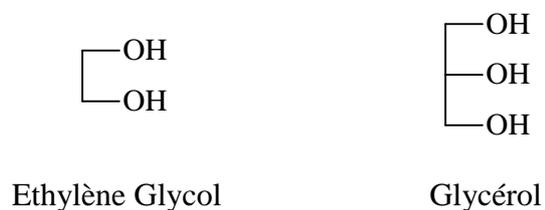


Figure 16 : Molécules d'éthylène glycol et de glycérol.

a. L'éthylène glycol

La molécule d'éthylène glycol

L'éthylène glycol, en nomenclature systématique éthan-1,2-diol, est le plus simple composé appartenant à la famille des glycols. À température ambiante, c'est un liquide

⁸⁰ B. Estrine, S. Bouquillon, F. Héning, J. Muzart ; *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2914-2922.

⁸¹ C. Damez, B. Estrine, A. Bessmrtnykh, S. Bouquillon, F. Héning, J. Muzart ; *J. Mol. Catal., A*, **2006**, 244, 93-98.

⁸² J. Mesnager, C. Quetier, A. Lambin, F. Rataboul, C. Pinel ; *Chem. Sus. Chem.*, **2010**, DOI : 10.1002 / cssc. 200900167.

visqueux incolore et sans odeur, ayant un goût sucré. Contrairement au glycérol, l'éthylène glycol est un produit toxique, mais comme lui, il est soluble dans l'eau.

Il a été synthétisé pour la première fois en 1859 par le chimiste français Charles-Adolphe Wurtz. Il fut produit en petite quantité durant la Première Guerre mondiale comme réfrigérant et comme constituant d'explosifs. Sa production industrielle débuta en 1937, dès lors que son précurseur, l'oxyde d'éthylène, fut lui-même produit en quantité industrielle à bas prix. L'éthylène glycol est synthétisé à partir d'éthylène, via un intermédiaire oxyde d'éthylène qui réagit avec l'eau. Cette réaction peut être catalysée en milieu acide ou basique, ou bien encore à haute température. En milieu acide et avec un excès d'eau, le rendement de la réaction peut atteindre 90 %.

La réaction de télomérisation

La télomérisation du butadiène par l'éthylène glycol conduit à de nombreux produits : les télomères linéaires et branchés, et les dimères du butadiène.

Les monotélomères d'éthylène glycol ont un intérêt industriel considérable tout comme leurs équivalents saturés. En effet, ils peuvent être employés en tant qu'alcools plastifiants pour les polymères tels que le PVC. Ces produits sont aussi utilisés dans les applications cosmétiques et tensioactives⁸³.

Cette réaction a été décrite en 1980 par Dzhemilev et coll.⁸⁴ qui ont obtenu un mélange de monotélomères linéaires et branchés, ainsi que des octatriènes et du vinylcyclohexène, en utilisant un catalyseur au palladium activé par $AlEt_3$.

En 2003, Behr et Urschey⁸³ ont étudié la télomérisation du butadiène par l'éthylène glycol en milieu homogène (THF) et biphasique. Dans ces deux systèmes, plusieurs ligands ont été testés : phosphines, diphosphines et carbènes. En milieu homogène, la télomérisation s'effectue avec une activité importante spécialement en présence d'un carbène N-hétérocyclique. Cependant, une bonne sélectivité en monotélomères et le recyclage du catalyseur ne sont pas possibles dans ces conditions.

⁸³ A. Behr, M. Urschey ; *J. Mol. Catal., A*, **2003**, 197, 101-113.

⁸⁴ U.M. Dzhemilev, R.V. Kunakova, N.Z. Baibulatova, G.A. Tolstikov, A.A. Panasencko; *J. Org. Chem. U.S.S.R.*, **1980**, 16, 999.

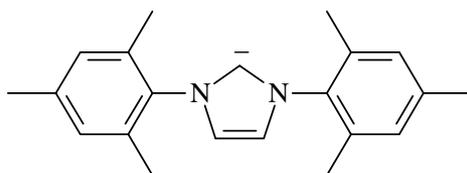


Figure 17 : Carbène N-hétérocyclique utilisé dans la télomérisation par l'éthylène glycol.

Une bonne sélectivité en monotélomères (80%) a aussi été obtenue en milieu aqueux en présence de TPPTS. Le catalyseur en phase aqueuse a pu être recyclé six fois avec des pertes minimales d'activité. Ce système catalytique stable et recyclable est applicable en milieu industriel.

Ce système a été appliqué avec succès à la télomérisation d'autres glycols : 1,3-propylène glycol, 1,4-butylène glycol et également le glycérol⁸⁵.

b. Le glycérol

La réaction catalytique de télomérisation du butadiène pour obtenir des éthers d'octadiényle de glycérol est une voie permettant une économie d'atomes, contrairement aux synthèses d'éthers et d'esters de glycérol vues précédemment (paragraphe II2. et II3.).

Comme pour les alcools simples, plusieurs complexes catalytiques ont été testés pour cette réaction. Le complexe palladium/TPPTS⁸⁵ utilisé en milieu aqueux pour la télomérisation du butadiène par l'éthylène glycol en est un.

D'autres complexes recensés dans la littérature sont associés à des phosphines différentes. Palkovits et coll.⁸⁶ ont utilisé des ligands triphénylphosphines fonctionnalisés par des groupements méthoxy.

⁸⁵ A. Behr, M. Urshey ; *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 1242-1246.

⁸⁶ R. Palkovits, I. Nieddu, C.A. Kruithof, R.J.M. Klein Gebbink, B. Weckhuysen ; *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 29, 8995-9005.

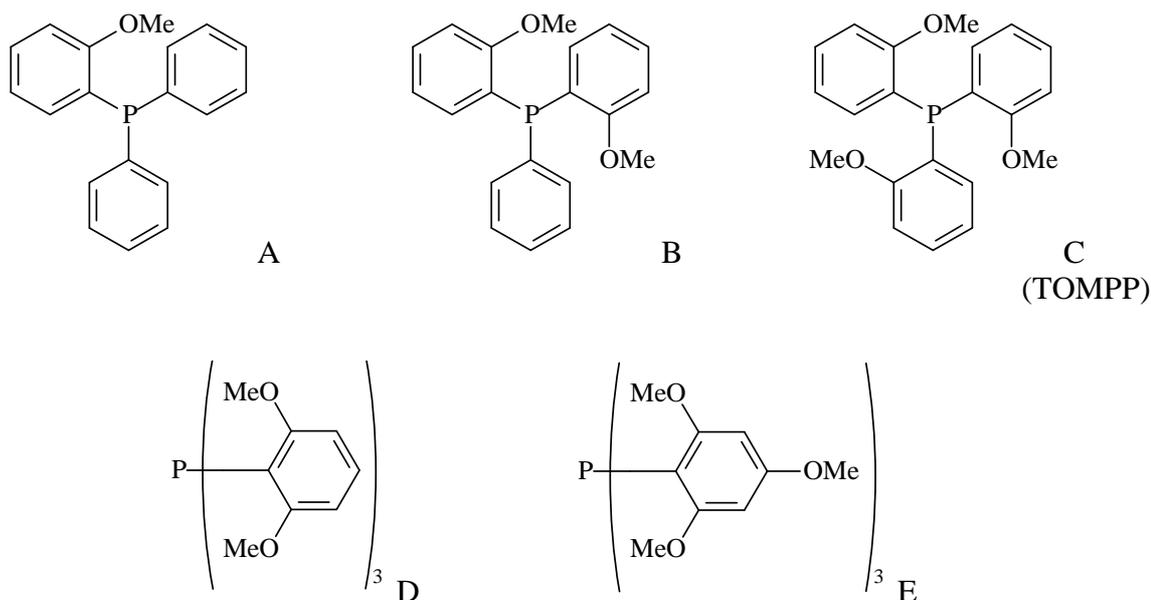


Figure 18 : Ligands phosphines méthoxylés.

Ces phosphines avec l'acétylacétonate de palladium sont actives en télomérisation dans les conditions suivantes :

- Pd/glycérol = 0,06 mol% ;
- Butadiène/glycérol = 2,5 ;
- T = 80°C ;
- t = 5h.

Les meilleures conversions en glycérol sont obtenues avec les phosphines B, C, D (environ 70%). Les conversions avec les phosphines A et E sont respectivement d'environ 30% et 10%. L'activité optimale (3040 h^{-1}) est obtenue avec la TOMPP (phosphine C).

Par la suite, la réaction a été étudiée avec le système Pd/TOMPP en fonction, entre autres, du temps, du précurseur métallique, le rapport molaire de la phosphine sur le palladium, le rapport molaire butadiène sur glycérol. D'autres tests ont aussi été réalisés avec la tris-(*o*-méthoxyphényl)phosphine trisulfonée, l'équivalent *o*-méthoxylé de la TPPTS. Les résultats montrent que cette phosphine permet d'augmenter la sélectivité en monotélomères de 58% à 93%, mais avec un TOF moindre (137 h^{-1}).

Récemment, la télomérisation du butadiène par le glycérol a été étendue au glycérol brut⁸⁷⁻⁸⁸ avec des complexes palladium/triphénylphosphine méthoxylée. Comme vu précédemment, ces phosphines sont très actives. Encore une fois, le système Pd/TOMPP est le plus actif quelle que soit la pureté du glycérol, et ce système catalytique est capable de convertir directement le glycérol brut sans aucune perte d'activité significative par rapport au glycérol pur. Les TON et TOF obtenus avec le glycérol brut sont TON = 1773 (contre 1520 avec le glycérol pur) et TOF = 2335 h⁻¹ (contre 3040 h⁻¹). L'utilisation directe du glycérol brut, sous-produit du biodiesel, dans la réaction de télomérisation permet de faire l'économie de la purification sur le réactif de départ.

En 2009, Behr et coll.⁸⁹ ont essayé de contrôler la télomérisation du butadiène par le glycérol, dans le but d'obtenir sélectivement des monotélomères, à travers un procédé fonctionnant en continu et en testant différents solvants et additifs divers tels que des bases (NaOH, NEt₃), des sels alcalins (NaCl ou LiCl) ou l'acide *p*-toluènesulfonique. La phase aqueuse contenant entre autres le catalyseur, et la phase gaz, c'est-à-dire le butadiène n'ayant pas réagi, sont recyclées.

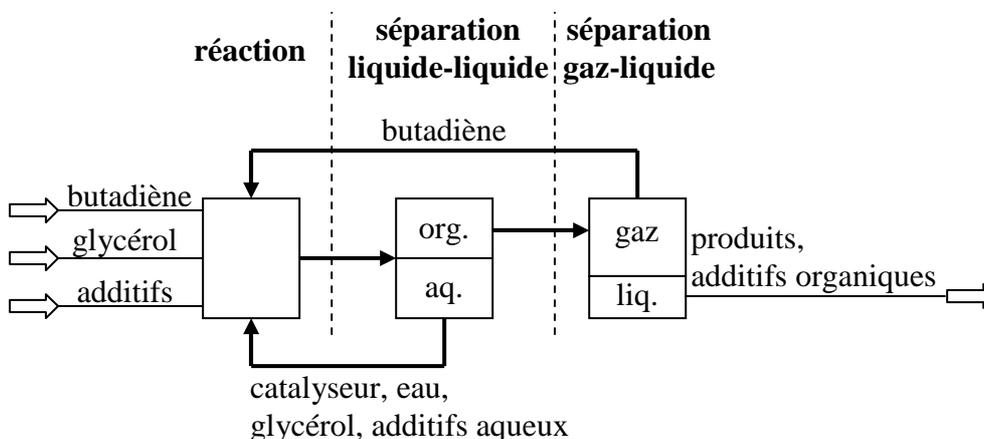


Schéma 21 : Procédé permettant de réaliser la réaction de télomérisation en continu

⁸⁷ R. Palkovits, C.A. Kruithof, I. Nieddu, R.J.M. Klein Gebbink, B. Weckhuysen ; *DGKM Conference, Berlin*, **2008**, ISBN 978-3-936418-81-1.

⁸⁸ R. Palkovits, A.N. Parvulescu, P.J.C. Hausoul, C.A. Kruithof, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen ; *Green Chem.*, **2009**, 11, 1155-1160.

⁸⁹ A. Behr, J. Leschinski, C. Awungacha, S. Simic, T. Knoth ; *Chem. Sus. Chem.*, **2009**, 2, 71-76.

Le glycérol et le butadiène liquéfié sont mélangés vigoureusement avec les additifs et le catalyseur soluble dans l'eau. Le mélange est ensuite séparé par décantation, la phase aqueuse contenant le catalyseur est recyclée. La phase organique contenant les télomères, produits de la réaction, est purifiée des composés volatils dont le butadiène.

Dans ce procédé, une bonne extraction des monotélomères ainsi qu'une certaine rétention du catalyseur en phase aqueuse sont requises. Pour améliorer l'extraction, aussi bien que le recyclage et la stabilité du catalyseur, plusieurs solvants (cyclohexane, toluène, 2-méthylbutan-2-ol...) et additifs ont été testés.

En système monophasique, de grandes quantités de ditélomères sont formées. L'ajout de solvants organiques, dans le but d'extraire les monotélomères en phase organique pour qu'ils ne donnent pas par la suite de ditélomères, pose problème au niveau de la stabilité du catalyseur. Les solvants protiques, plus particulièrement le 2-méthylbutan-2-ol, permettent une meilleure stabilité, contrairement aux solvants aprotiques, et la rétention du catalyseur en phase aqueuse est améliorée. Afin d'augmenter la polarité de cette phase, de l'eau a été rajoutée, cependant une trop forte dilution diminue la quantité de produits formés. L'ajout de cyclodextrines conduit à une augmentation du taux de télomères et parfois même la rétention du catalyseur en phase aqueuse. La β -cyclodextrine méthylée aléatoirement (RaMe β) serait la meilleure cyclodextrine conjuguant ces deux effets. Par ailleurs, l'utilisation d'acides, de bases et de sels favorise le départ du catalyseur en phase organique. Une optimisation peut être obtenue avec des sels de phosphonium qui peuvent agir comme réservoir de ligands phosphines et aussi réduire la décomposition du catalyseur à long terme.

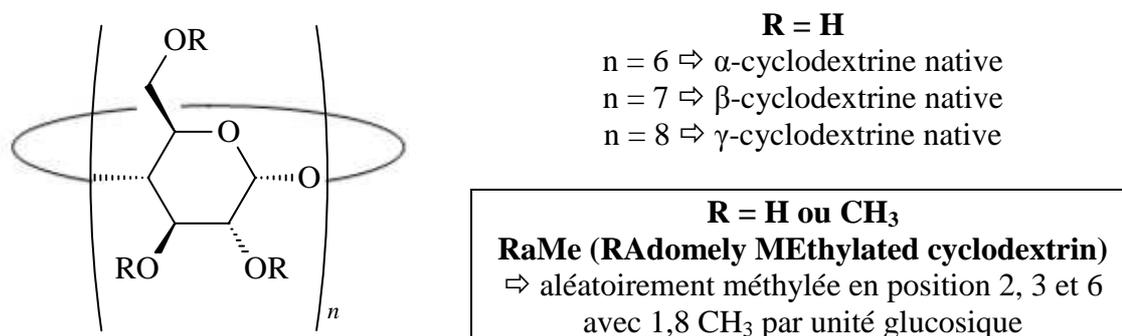


Figure 19 : Cyclodextrines natives et RaMe.

Les octadiénols ont une importance dans notre réaction de télomérisation du butadiène par le glycérol qui est réalisée en présence d'eau. Il est donc nécessaire de savoir dans quelles conditions ces produits sont formés.

6. La télomérisation par l'eau

Les premières études sur la synthèse des octadiénols ont été réalisées par Tokitoh et Yoshimura⁹⁰. En 1995, Monflier et coll.⁹¹ ont synthétisé des octadiénols par télomérisation du butadiène en présence de dioxyde de carbone et de trialkylamine à chaîne grasse, en milieu biphasique et sans solvant organique. Le produit majoritaire obtenu est l'octa-2,7-diène-1-ol, le produit branché étant minoritaire avec les octatriènes, le vinylcyclohexène et les éthers de dioctadiényle. Le catalyseur utilisé est un palladium hydrosoluble grâce au ligand TPPTS. La conversion du butadiène augmente (jusqu'à 81%) avec la longueur de la chaîne de l'amine (de 2 à 18 carbones), alors que la sélectivité est supérieure à 80% pour des chaînes allant de 6 à 12 carbones.

L'un des facteurs favorisant la réaction est la concentration en carbonates et/ou bicarbonates due à la présence de CO₂ et également d'eau. Le nucléophile réel est l'anion HCO₃⁻ conduisant à un carbonate organique hydrolysé en octadiénol selon le cycle suivant :

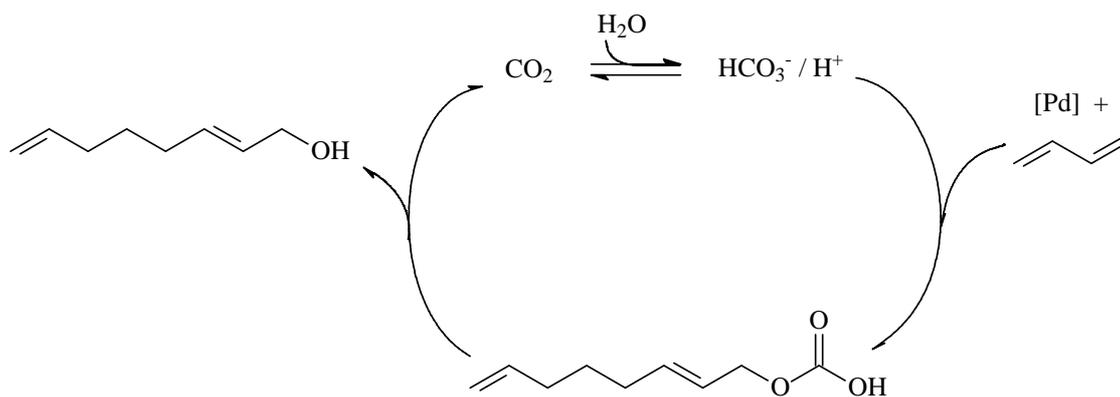


Schéma 22 : Rôle du CO₂ dans le cycle catalytique de la formation des octadiénols⁵⁴.

⁹⁰ Y. Tokitoh, N. Yoshimura (Kuraray Co., Ltd.) ; *US Pat.* 5 057 631, **1991**.

⁹¹ E. Monflier, P. Bourdauducq, J.L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux ; *J. Mol. Catal., A*, **1995**, 97, 29-33.

Les propriétés amphiphiles des amines favorisent également la réaction de télomérisation. En effet, ces dernières peuvent permettre une meilleure « homogénéisation » entre la phase butadiène qui constitue la phase organique et l'eau en créant une émulsion. Dans cette optique, des tensioactifs non ioniques⁹² ont été testés. Ce type de catalyse est appelée « catalyse micellaire »⁹³. Elle a été étudiée en présence de trois phosphines (TPPTS, TPPMS et PPh₃ ou TPP) selon des systèmes micellaires cationiques anioniques et neutres. Cette étude a été étayée par des modélisations de ces trois systèmes micellaires, qui permettent d'établir la probable localisation du ligand et donc du complexe catalytique. Le schéma suivant présente cette modélisation en présence de tensioactifs neutres.

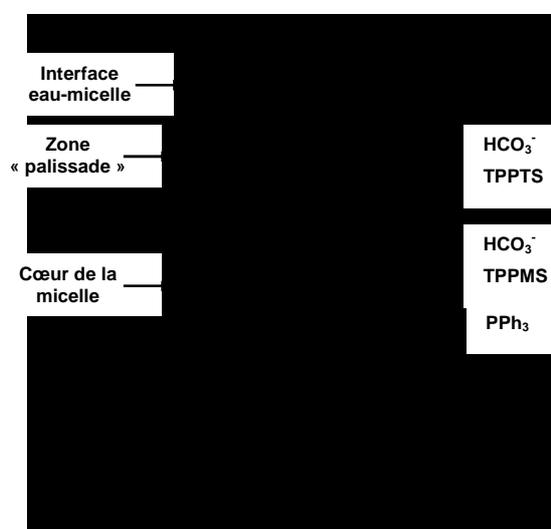


Schéma 23 : Localisation des carbonates et phosphines dans le cas de micelles neutres⁹³.

On distingue trois zones dans cette micelle. La zone « palissade » représente une zone de transition entre l'eau et le cœur de la micelle. Plus la distance du cœur augmente, plus la zone de « palissade » devient hydrophile. Dans ce cas, le carbonate se situe préférentiellement à l'interface de la micelle et peut également pénétrer dans la zone « palissade ». La phosphine PPh₃ étant hydrophobe, elle se situe dans le cœur de la micelle. Les phosphines TPPTS et TPPMS étant hydrosolubles, elles se situent à l'interface de la micelle. La TPPMS est moins polaire que la TPPTS, elle peut donc pénétrer dans la zone « palissade ». Dans ce contexte,

⁹² E. Monflier, P. Bourdauducq, J.L. Couturier, J. Kervennal, I. Suisse, A. Mortreux ; *Catal. Lett.*, **1995**, 34, 201-212.

⁹³ E. Monflier, P. Bourdauducq, J.L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux ; *Appl. Catal.*, A, **1995**, 131, 167-178.

seuls les palladiums coordonnés par PPh_3 et la TPPMS peuvent être en contact avec le butadiène.

IV. CONCLUSION

Pour conclure ce chapitre, on peut remarquer qu'au début de cette thèse en 2007, la télomérisation de diène par les alcools simples, voire des sucres a fait l'objet de très nombreux travaux. En revanche, peu de publications ont porté sur la télomérisation du butadiène par le glycérol. Néanmoins, depuis cette date, le glycérol, produit issu de la biomasse, fait l'objet d'un regain d'intérêt compte tenu de sa disponibilité.

PRESENTATION DU SUJET

Comme nous l'avons vu précédemment, la réaction de télomérisation du buta-1,3-diène par divers télogènes a fait l'objet de nombreuses études. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la télomérisation par le glycérol, produit issu du végétal, dans une optique de « chimie verte », en choisissant toujours dans cette optique d'effectuer la réaction dans l'eau. Nous exposerons dans cette partie les résultats préliminaires obtenus dans des conditions voisines de celles qui avaient été mises au point au laboratoire dans le cas des sucres, puis à partir de l'identification des produits formés au cours de cette réaction, nous indiquerons les objectifs de notre étude.

I. MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION

La réaction est effectuée dans un autoclave sous pression en acier inoxydable de 60 mL équipé d'une double enveloppe. Tous les réactifs sont introduits dans l'autoclave avant le début de la réaction, y compris le butadiène sous forme liquide. Pour ce faire, il est condensé à basse température à l'aide d'un bain acétone-azote liquide. Le chauffage se fait grâce à une circulation d'eau dans la double enveloppe de l'autoclave.



Figure 20 : Autoclave utilisé pour la réaction de télomérisation.

II. EXPERIENCE DE REFERENCE ET DEMARCHE ANALYTIQUE

1. Expérience de référence

Nous avons pris, comme indiqué ci-avant, pour l'expérience de référence, des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour la télomérisation du butadiène par le saccharose réalisée dans notre laboratoire. Ces conditions sont les suivantes :

- butadiène / glycérol = 7,5 ;
- Pd(acac)₂ / glycérol = 0,06 mol% ;
- TPPTS / Pd(acac)₂ = 5 ;
- glycérol / NaOH 1N = 2,5 (v/v) ;
- T = 80°C ; t = 17 h.

2. Démarche analytique

Après 17 heures de réaction, une analyse par chromatographie en phase gazeuse, en utilisant une colonne polaire (DB WAX), révèle la formation de nombreux produits avec des temps de rétention s'échelonnant entre quelques minutes et une heure et une conversion évaluée à environ 95%.

Dans un premier temps, nous avons cherché à identifier les principaux composés observés en GC. Pour cela, on a séparé par distillation sous vide et chromatographie en phase liquide (HPLC ou chromatographie sur colonne de silice) le mélange initial en différentes fractions.

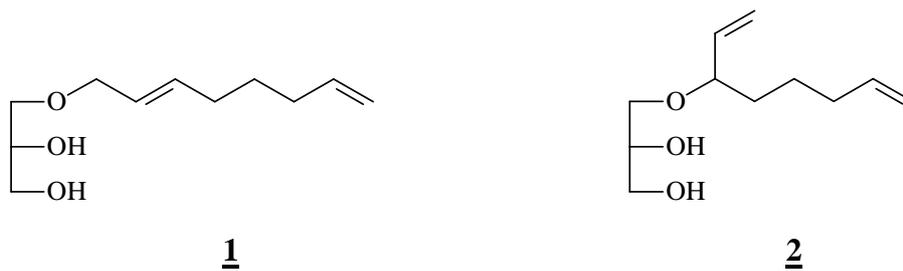
L'analyse par RMN ¹H et ¹³C des fractions pures a permis d'identifier la plupart des produits formés.

III. PRODUITS OBTENUS LORS DE LA TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE GLYCEROL

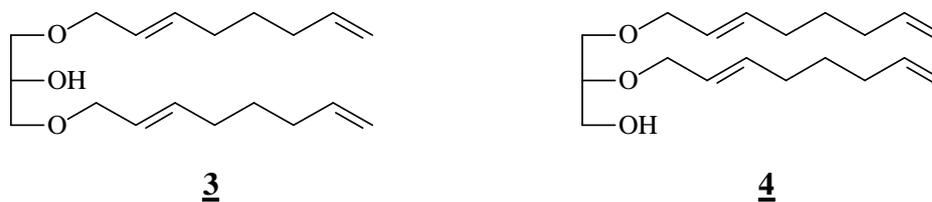
1. Produits majoritaires

La télomérisation du butadiène par le glycérol conduit en grande majorité à des éthers d'octadiényle dont les doubles liaisons sont situées en position 2 et 7 de la chaîne pour les composés linéaires et en bouts de chaînes pour les composés branchés. On peut obtenir des éthers à une seule chaîne (les monotélomères), deux chaînes (les ditélomères) ou trois chaînes (les tritélomères). Nous n'avons observé que les formes *trans* de ces composés.

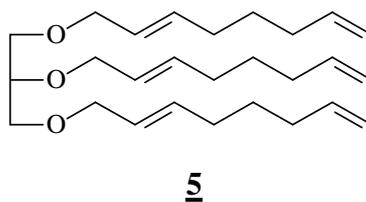
Les monotélomères linéaire et branché :



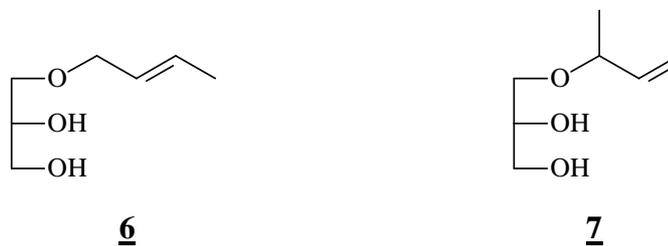
Les ditélomères en 1,3 et 1,2 :



Les tritélomères :

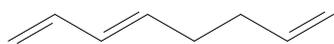


Les formes branchées des di- et tritélomères sont présentes en quantités négligeables. Des éthers de butényle linéaires et branchés sont également obtenus en plus faible proportion que les éthers d'octadiényle. On n'observe que des monotélomères dans ce cas :

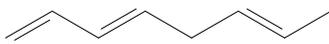


2. Produits secondaires

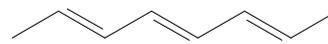
Les sous-produits de la réaction proviennent principalement de la dimérisation du butadiène. Les octatriènes *cis* et *trans* constituent les dimères linéaires du butadiène.



octa-1,3,7-triènes

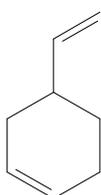
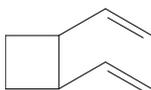
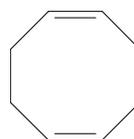
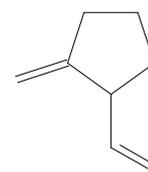


octa-1,3,6-triènes



octa-2,4,6-triènes

Les dimères cycliques du butadiène sont les suivants:

4-vinylcyclohex-1-ène
(VCH)1,2-divinylcyclobutane
(DVCB)cycloocta-1,5-diène
(COD)1-méthylène-
2-vinylcyclopentane
(MVCP)

On obtient également des octadiénols, produits issus de la télomérisation du butadiène par l'eau. Ils sont synthétisés en très petite quantité (inférieure à 1%). Bien que les réactions aient lieu dans l'eau, nous ne sommes pas dans les conditions pour synthétiser une quantité importante d'octadiénols. Pour rappel, ceux-ci sont formés en présence de dioxyde de carbone et de tensioactifs, comme nous l'avons énoncé dans le chapitre I.

IV. OBJECTIFS

Notre étude consiste à obtenir le plus sélectivement possible les différents télomères (éthers d'octadiényle et de butényle) pouvant être obtenus au cours de cette réaction. La variation des différents paramètres de la réaction, le milieu dans laquelle celle-ci a lieu sont les différentes composantes susceptibles de permettre cette obtention sélective.

CHAPITRE II :

TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE GLYCEROL EN MILIEU AQUEUX : SYNTHESE SELECTIVE DES ETHERS D'OCTADIENYLE

Des exemples de la réaction de télomérisation du butadiène par le glycérol en milieu biphasique aqueux sont connus dans la littérature, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique. Cependant, tous s'intéressent à l'obtention sélective du monoéther, alors que les diéthers linéaires pourraient également conduire à des détergents potentiels ou émulsifiants après leur transformation par hydrogénation ou sulfonation.

Nous nous sommes donc intéressés à obtenir sélectivement les différents télomères possibles du glycérol en faisant varier les différents paramètres de la réaction.

I. MISE AU POINT DE LA REACTION

1. Influence du précurseur catalytique

L'acétate de palladium et l'acétylacétonate de palladium sont les précurseurs catalytiques les plus actifs pour la télomérisation du butadiène. La comparaison des deux a été effectuée dans notre réaction. Les conditions expérimentales utilisées sont indiquées en légende du tableau. Les rapports sont molaires, sauf celui du glycérol sur la solution de soude qui est en volume. La phosphine est ici la TPPTS. La température de réaction est de 80°C.

Entrée	Pd	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)					
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>
1	Pd(acac) ₂	93	37	10	28	17	2	6
2	Pd(OAc) ₂	74	54	12	16	8	0	11

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;

gly/NaOH 1M = 2,5 (v/v) ; T = 80°C ; t = 2h30.

Tableau 10 : Influence du sel de palladium comme précurseur catalytique.

La conversion en glycérol au bout de 2h30 de réaction est plus faible avec l'acétate de palladium. Elle est de 74% alors qu'avec l'acétylacétonate de palladium, elle est de 93%. Par conséquent, dans notre étude, nous avons opté pour l'acétylacétonate de palladium.

2. Evolution du milieu réactionnel au cours du temps

Afin de visualiser l'évolution du milieu réactionnel au cours du temps, une expérience a été réalisée en utilisant un autoclave équipé de fenêtres transparentes.

a. Expérience en autoclave à fenêtres

L'autoclave utilisé ici est équipé de petites fenêtres en quartz qui permettent d'observer l'évolution du milieu réactionnel au cours du temps. Il est chauffé avec un système de cartouches. L'agitation est magnétique et non mécanique pour agiter la phase inférieure. Les conditions expérimentales utilisées sont identiques à celles utilisées dans une expérience classique.

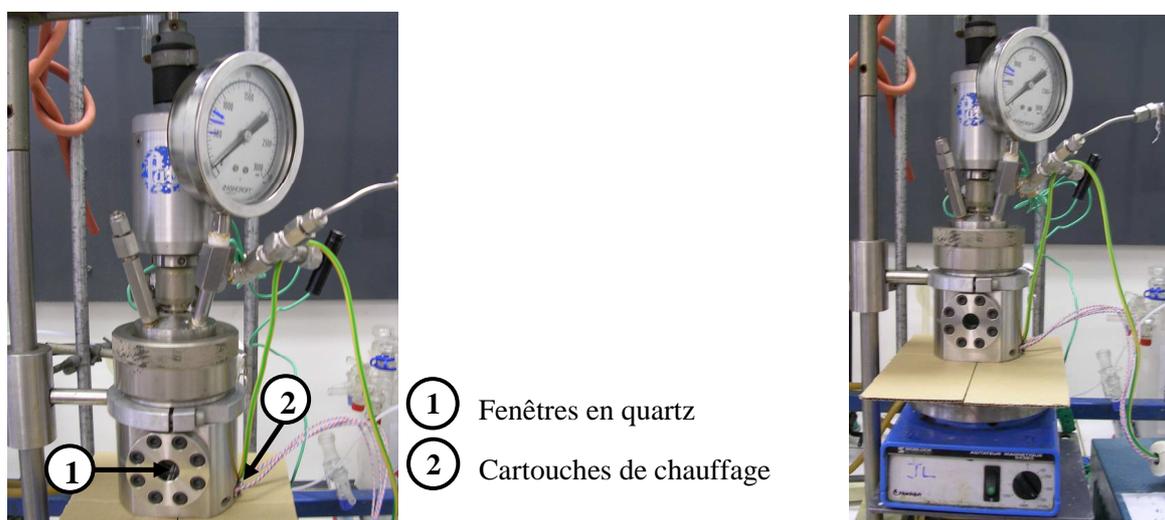


Figure 21 : Autoclave à fenêtres utilisé.

Des photos ont été prises tout au long de la réaction afin de visualiser l'évolution des phases.



(a) t = 0

A température ambiante, on constate que deux phases liquides sont présentes : une phase inférieure aqueuse contenant l'eau, la soude, le glycérol, le précurseur palladié Pd(acac)₂ et la TPPTS ; et une phase supérieure organique : le butadiène.



(b) t = 20 min

A la température de 80°C, la phase aqueuse est jaune, ce qui atteste de la formation du complexe catalytique. La phase butadiène est toujours présente sous forme liquide comme le prouve les bulles visibles dans cette phase. A la température de 80°C, compte tenu des quantités mises en œuvre, la plus grande partie du butadiène reste liquide.



(c) t = 40 min

Une diminution de plus en plus importante de la quantité de phase aqueuse témoigne de l'avancement de la réaction. Le barreau aimanté sert ici de repère, il commence à être découvert par la phase aqueuse. Par ailleurs, une émulsion apparaît sur les parois des fenêtres, ce qui prouve la présence de petite quantité de phase aqueuse en phase organique due à la synthèse de produits à chaînes grasses qui seraient tensioactifs lors de la télomérisation du butadiène. De plus, la phase butadiène est trouble, alors qu'elle était limpide au début de la réaction.

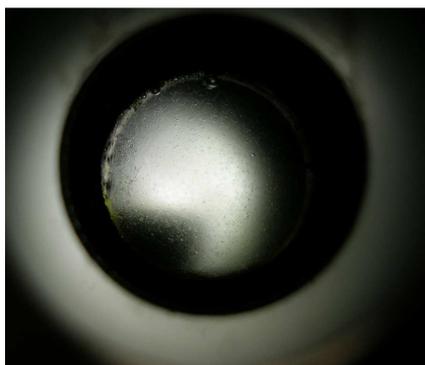


(d) t = 1h



(e) t = 1h20

Le volume de la phase aqueuse a encore diminué, et l'émulsion est de plus en plus importante. Il est important de noter que la phase organique, bien que trouble, reste blanchâtre alors que la phase aqueuse est toujours colorée par le complexe catalytique.



(f) t = 2h

La phase aqueuse a disparu. Le milieu réactionnel ne forme plus qu'une émulsion. Même si le glycérol avait totalement réagi ici, il reste l'eau introduite qui forme l'émulsion dans la phase organique contenant entre autres le butadiène restant et les télomères formés.



(g) t = 2h30

A la fin de la réaction, le brut apparaît jaune et limpide. La coloration est toujours due au complexe catalytique.

Il apparaît donc que, tant que la réaction n'est pas trop avancée, le complexe catalytique reste soluble en phase aqueuse comme le prouve la coloration jaune de cette dernière. Ainsi, la TPPTS assure parfaitement la solubilité du palladium zérovalent qui n'effectue pas de transfert en phase organique. En outre, la présence du butadiène en partie sous forme liquide constituant une phase organique peut constituer un solvant d'extraction pour les monotélomères. Cependant, l'émulsion observée est probablement due aux monotélomères, celle-ci pourrait permettre de les faire réagir avec le butadiène pour former des ditélomères.

Le milieu réactionnel n'étant homogène qu'en fin de réaction, il est très difficile de faire des prélèvements représentatifs de la composition des deux phases. L'étude en fonction du temps a donc été réalisée avec des expériences différentes dont les temps de réaction varient. Cette alternative permet aussi de ne pas modifier le milieu réactionnel et donc éviter une influence sur la conversion et la sélectivité des produits.

b. Expériences à des temps de réaction différents

L'influence de la durée de la réaction a été étudiée en prenant en compte les trois fonctions alcool du glycérol pouvant réagir avec deux unités butadiène. On a donc choisi de prendre un excès de butadiène pour éviter une limitation de la réaction.

Entrée	t (h)	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6+7</u>	<u>1+2</u>	<u>3+4</u>
3	1	23	70	11	5	3	0	11	19	2
4	1,5	91	44	10	24	15	1	7	49	35
1	2,5	93	37	10	28	17	2	6	44	42
5	6	96	28	8	34	21	3	5	35	53
6	15	89	19	9	39	23	6	4	25	55

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;
gly/NaOH = 2,5 (v/v) ; T = 80°C.

Tableau 11 : Influence du temps sur la réaction de télomérisation.

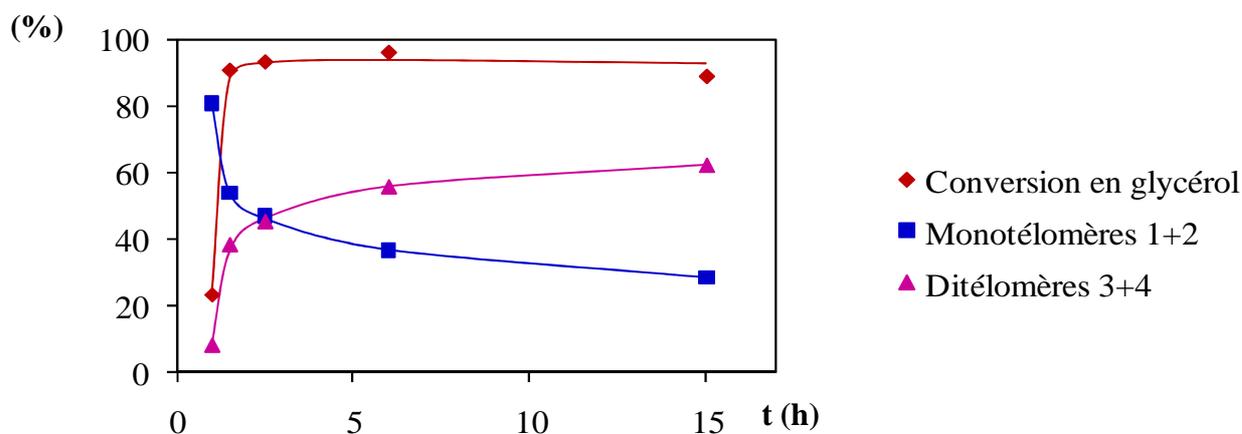


Figure 22 : Evolution de la conversion et des sélectivités en fonction du temps de réaction.

On constate que pour une durée d'une heure (entrée 3), la sélectivité en monotélomères linéaires (**1**) et branchés (**2**) est de 81%, mais la réaction n'est pas suffisamment avancée, la conversion en glycérol n'étant que de 23%, alors que pour une durée de 1h30 (entrée 4), le glycérol est converti à 91%. La sélectivité en monotélomères est légèrement supérieure à celle en ditélomères (**3** + **4**) (respectivement 53% et 46%). La différence de conversion entre 1h et 1h30 peut être expliquée par une période d'induction correspondant à la formation de l'espèce active nécessaire à la réaction de télomérisation, celle-ci ne devant pas être totalement formée après une période d'une heure. Pour une durée de 2h30 (entrée 1), on obtient des rendements de 44% en monotélomères et 42% en ditélomères. Pour les durées de réaction supérieures, les conversions sont du même ordre de grandeur, cependant la sélectivité en monotélomères diminue au profit des ditélomères. Par ailleurs, des tritélomères sont formés en petite quantité même pour une durée de 15h.

Comme on pouvait s'y attendre, plus la réaction dure longtemps, plus la formation de ditélomères est avancée compte tenu de l'excès de butadiène. Par la suite, le temps de réaction utilisé sera de 2h30 afin d'optimiser la conversion en glycérol.

3. Influence de la quantité de butadiène

Les fonctions hydroxyles du glycérol étant toutes trois réactives, la quantité de butadiène peut influencer l'activité et surtout la sélectivité entre les télomères. Seules deux unités butadiène sont nécessaires pour former un monotélomère de glycérol. Par conséquent, le rapport molaire butadiène sur glycérol peut orienter la réaction vers la formation spécifique d'une classe de télomères (mono-, di- ou tri-). De même l'extraction des télomères par la phase aqueuse par le butadiène peut être plus ou moins efficace selon sa quantité.

Entrée	But/Gly	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
7	2,5	86	58	10	15	10	0	7	58	21
8	5	89	50	10	21	14	1	5	53	31
1	7,5	93	37	10	28	17	2	6	44	42
9	10	93	38	9	28	18	2	5	44	42
10	12,5	92	41	10	25	16	2	7	46	38
11	15	92	43	8	20	21	0	7	47	39

Conditions : gly = 29,6 mmol ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ; gly/NaOH = 2,5 (v/v) ;

T = 80°C ; t = 2h30.

Tableau 12 : Influence de la quantité de butadiène sur la réaction.

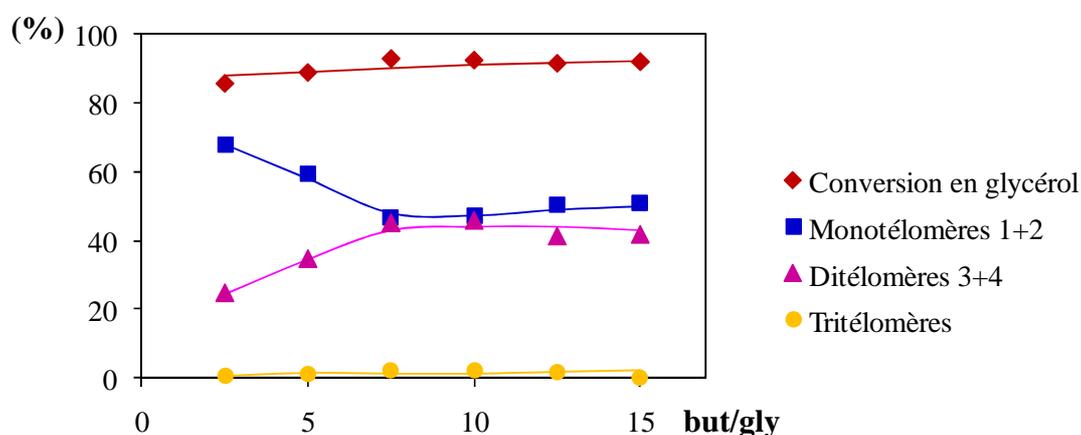


Figure 23 : Evolution de la conversion et des sélectivités en fonction de la quantité de butadiène.

Le rapport molaire butadiène sur glycérol varie de 2,5 à 15. La conversion est sensiblement la même et on remarque une diminution du rendement en monotélorèmes au profit des ditélorèmes jusque 7,5h de réaction. Après 7,5h (entrée 1), les rendements en monotélorèmes et en ditélorèmes sont identiques. Quant aux tritélorèmes, ils sont présents en très petites quantités.

Ainsi, pour favoriser les monotélorèmes, il faut utiliser un excès molaire de butadiène de 2,5 par rapport au glycérol, alors qu'un excès de 7,5 est nécessaire pour obtenir les ditélorèmes en quantité notable. Les tritélorèmes semblent être difficiles à synthétiser.

4. Influence de la température

Dans la littérature, la réaction de téomérisation se fait en général dans des conditions douces à une température de 80°C. Nous nous sommes intéressés de plus près à la température de la réaction pour en déterminer l'influence sur celle-ci.

Entrée	T (°C)	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6+7</u>	<u>1+2</u>	<u>3+4</u>
12	60	9	74	10	1	1	0	15	8	0,1
13	70	92	44	9	24	15	1	7	49	36
1	80	93	37	10	28	17	2	6	44	42
14*	100	89	24	10	35	23	1	6	31	52
15*	120	91	33	10	28	20	3	7	39	43

* Chauffage effectué par un bain d'huile à la place du bain d'eau.

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;
gly/NaOH = 2,5 (v/v) ; t = 2h30.

Tableau 13 : Influence de la température sur la réaction de téomérisation.

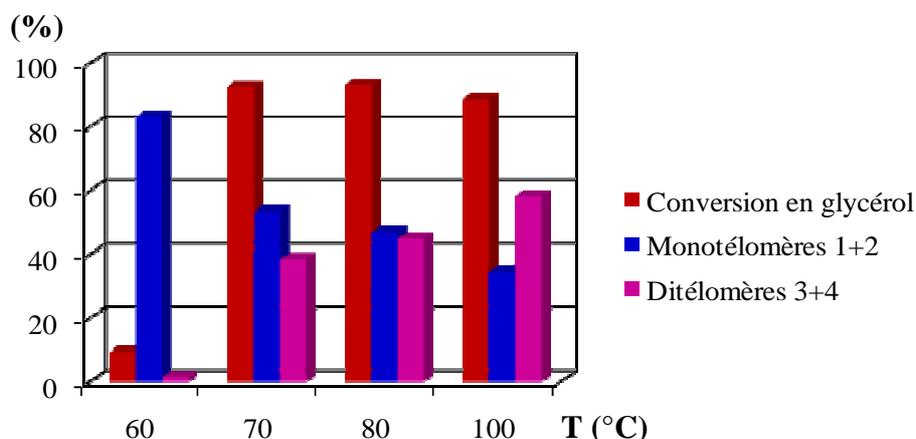


Figure 24 : Conversion et sélectivités en fonction de la température.

Pour une température de 60°C (entrée 12), les rendements en téoméres sont très faibles, la température n'est pas assez élevée pour effectuer la réaction en 2h30. A partir de 70°C (entrée 13), l'augmentation de la température n'influe pratiquement pas sur la conversion. Par contre, la sélectivité en monotéoméres linéaires diminue au profit de celle en

ditélomères. Les sélectivités en tritélomères sont toujours faibles quelle que soit la température de réaction.

Les principaux paramètres de la réaction ayant été définis, nous nous sommes intéressés à la synthèse sélective des différents télomères C8.

II. SYNTHÈSE SÉLECTIVE DES ÉTHERS D'OCTADIÉNYLE – VARIATION DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES RÉACTIONNELS

1. Influence de la quantité de phase aqueuse

Les bases sont souvent utilisées dans les réactions de télomérisation par les alcools et les polyols. Il a été montré, au laboratoire, que l'ajout de soude dans la télomérisation du butadiène par le saccharose améliorerait nettement l'activité de la réaction⁸⁰. En effet, les catalyses étant réalisées avec des solutions saturées ou très concentrées de sucres non réducteurs, un ajout de soude permet une meilleure dissolution des sucres et améliore donc leur réactivité. Par ailleurs, en milieu basique, le saccharose est présent en grande partie sous forme saccharate. En raison de l'effet inductif des oxygènes nombreux dans la molécule, les fonctions alcools du saccharose sont plus acides (pKa ~12) que les alcools ordinaires. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le phénol était plus réactif que l'alcool benzylique parce qu'il est plus acide que celui-ci⁵⁹. Par ailleurs, dans le cycle catalytique, c'est la forme alcoolate qui réagit sur le complexe Pd^{II}(η^1, η^3 -octadiényle). La présence de soude devrait donc favoriser cette forme.

Afin d'évaluer l'influence de la soude sur notre réaction, nous avons tout d'abord réalisé des tests sans base avec de l'eau pure, puis avec des solutions de soude de différentes concentrations : 0,1M, 1M et 2M. Un test a également été effectué avec de la soude solide en l'absence d'eau avec une quantité molaire de soude correspondant à celle ajoutée en solution molaire, soit $8,7 \cdot 10^{-4}$ mol.

Entrée	Conc. (M)	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
16 ^a	0	75	70	11	5	3	0	11	61	6
17 ^b	0	8	74	8	0	0	0	18	6	0
18	0,1	97	53	11	18	11	1	6	62	28
1	1	93	37	10	28	17	2	6	44	42
19	2	92	37	9	28	18	3	6	42	42

^a Sans soude, $V_{\text{eau}} = 0,9 \text{ mL}$; ^b Soude solide = $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, $V_{\text{eau}} = 0 \text{ mL}$.

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;
gly/NaOH = 2,5 (v/v) ; T = 80°C ; t = 2h30.

Tableau 14 : Influence de la concentration de soude sur la réaction de télomérisation.

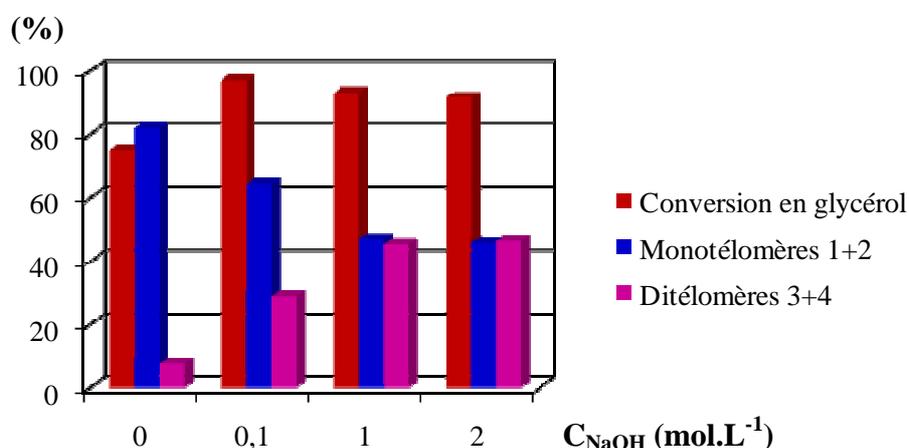


Figure 25 : Conversion et sélectivités en fonction de la concentration de la solution de soude.

Tout d'abord, dans tous les cas, la sélectivité en tritélomères est très faible voire nulle. En l'absence de base (entrée 16), la conversion du glycérol est de 75% avec une sélectivité élevée en monotélomères de 81%, soit un rendement de 61%. Celui-ci est de 6% pour la réaction effectuée sans eau en présence de soude seule. On constate que la sélectivité en éthers de butényle (6 + 7) est relativement importante pour les entrées 16 et 17. En ce qui concerne les réactions impliquant les solutions de soude, le rendement en monotélomère est de 62% pour la solution à 0,1M (entrée 18), résultat identique à celui obtenu sans soude, et il est d'environ 43% les solutions à 1M et 2M (entrées 1 et 19), ce qui traduit tout de même un avancement plus grand de la réaction.

Chapitre II :

Télomérisation du butadiène par le glycérol en milieu aqueux : synthèse sélective des éthers d'octadiényle

On a obtenu ici une synthèse sélective en monotélomères avec une conversion acceptable en glycérol en présence d'eau sans soude. La soude ajoutée en très petite quantité (0,9 mL) permet d'améliorer l'activité de la réaction ce qui se traduit par la formation plus importante de ditélomères. On confirme le fait que la soude permet d'augmenter la vitesse, probablement en favorisant la formation de l'alcoolate

Dans le but d'obtenir sélectivement des monotélomères, Behr et coll.⁸⁹ ont effectué plusieurs expériences sur la télomérisation du butadiène par le glycérol en milieu aqueux sans base. Un test en milieu aqueux pur a été réalisé dans leurs conditions :

- butadiène / glycérol = 2,5 ($n_{\text{glycérol}} = 54,3$ mmol) ;
- Pd(acac)₂ / glycérol = 0,06 mol% ;
- TPPTS / Pd(acac)₂ = 5 ;
- glycérol / phase aqueuse = 1 (v/v).
- t = 4h

Notre essai a été réalisé en discontinu en autoclave à 80°C, alors que dans le cas de l'équipe de Behr, la réaction a été faite à 90°C avec un procédé en continu permettant les recyclages de la phase aqueuse et du butadiène.

Entrée	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
20	44	68	14	4	3	0	12	36	3

Tableau 15 : Résultats obtenus dans les conditions de Behr.

Behr avait obtenu des rendements en monotélomères de 34% et en ditélomères de 1%., résultats très proches de ceux obtenus en discontinu et référencé dans le tableau ci-dessus.

La sélectivité en monotélomères est de 82% avec une conversion de 44%. Par comparaison, en l'absence de soude mais dans des conditions différentes (entrée 16), en particulier en excès de butadiène, on avait obtenu la même sélectivité (81%) mais avec une conversion beaucoup plus élevée.

Chapitre II :

Téomérisation du butadiène par le glycérol en milieu aqueux : synthèse sélective des éthers d'octadiényle

L'augmentation de la quantité de butadiène (but/gly = 7,5) et une plus faible dilution du milieu réactionnel (gly/eau = 2,5) ont permis de conserver une bonne sélectivité en monotéoméres tout en augmentant la conversion en glycérol, donc le rendement en monotéoméres. Il est de 61% pour le test entrée 16 et de 36% pour le test entrée 20.

Les deux paramètres favorisant la formation de monotéoméres (but/gly = 2,5 et l'absence de soude) ont été combinés afin d'essayer optimiser la sélectivité en monotéoméres.

Entrée	V _{aq.} (conc.)	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
21	0,9 (0M)	24	75	12	1	1	0	11	21	0,3
7	0,9 (1M)	86	58	10	15	10	0	7	58	21
22	1,8 (1M)	32	61	11	11	7	0	11	23	6

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 2,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ; T = 80°C ; t = 2h30 ; le volume V_{aq.} est en mL ; la concentration de la soude est notée entre parenthèses.

Tableau 16 : Influence de la quantité de soude avec un rapport but/gly = 2,5.

Sans soude, entrée 21, le rendement en monotéoméres est de 21%. Celui-ci a fortement diminué avec la quantité de butadiène.

En doublant le volume de soude 1M par rapport au test standard (entrée 22), le rendement en monotéoméres diminue de plus de moitié. Cette baisse est expliquée par la dilution du catalyseur, alors que la phase aqueuse est saturée en butadiène (dont la solubilité dans l'eau est de 0,2 g.L⁻¹).

La variation de la quantité de soude en gardant sa concentration constante (1M) a aussi été étudiée avec un rapport butadiène/glycérol de 7,5. Le rapport volumique glycérol/soude molaire de 2,5 correspond à un volume de 0,9 mL.

Chapitre II :

Télomérisation du butadiène par le glycérol en milieu aqueux : synthèse sélective des éthers d'octadiényle

Entrée	V _{aq.} (mL)	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
1	0,9	93	37	10	28	17	2	6	44	42
23	1,8	92	44	10	23	15	1	8	49	35
24	3,6	67	55	11	11	8	0	14	45	13
25	5,4	11	36	3	0	0	0	62	4	0

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ; T = 80°C ;
t = 2h30 ; C_{NaOH} = 1 mol.L⁻¹.

Tableau 17 : Influence de la quantité de soude avec un rapport but/gly = 7,5.

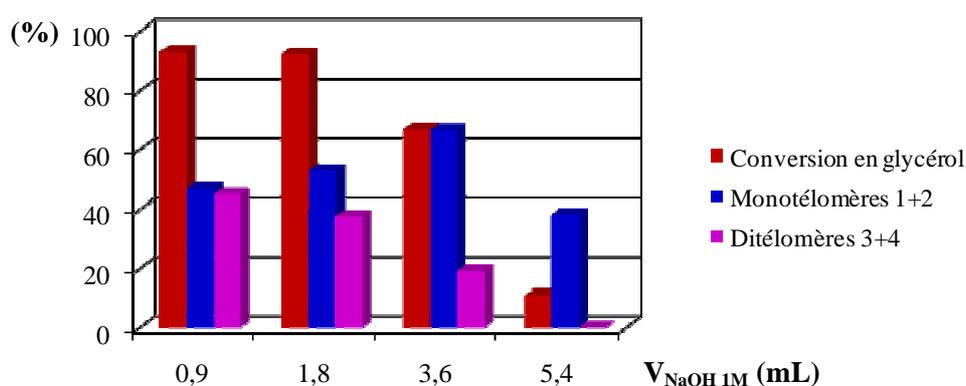


Figure 26 : Conversion et sélectivités en fonction du volume de soude.

Pour des volumes de 0,9 mL (standards), de 1,8 mL et de 3,6 mL (entrées 1, 23 et 24), le rendement en monotélomères est identique, la conversion diminuant avec la dilution contrairement à la sélectivité en monotélomères. En revanche, lorsque le volume augmente (5,4 mL, entrée 25), les rendements en télomères chutent fortement. Par ailleurs, on remarque que la sélectivité en monotélomères à chaînes C4 est très importante à faible conversion. En augmentant le temps réactionnel à 17h, le rendement en C4 diminue de 6,9% à 3,8%.

L'augmentation du volume de la phase aqueuse et donc de la dilution du milieu réactionnel diminue la réactivité et au final les rendements des éthers d'octadiényle.

2. Influence de la base

Depuis la mise en évidence de l'effet promoteur de l'addition de soude, les bases sont souvent utilisées dans la réaction de téломérisation. La triéthylamine a également été utilisée pour la téломérisation du butadiène par le D-xylose par Damez et coll.⁸⁵.

Plusieurs bases organiques et inorganiques ont aussi été testées dans notre réaction en solution de concentration 1M avec un rapport glycérol/phase aqueuse = 2,5 (v/v).

Entrée	Base	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
26	LiOH	90	29	7	33	23	4	4	32	50
1	NaOH	93	37	10	28	17	2	6	44	42
27	KOH	97	48	8	22	14	1	6	55	35
28	CsOH	97	25	15	27	20	7	5	39	46
29	Cs ₂ CO ₃	80	60	8	13	8	0	11	54	17
30	NEt ₃	41	77	15	0	0	0	8	37	0

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;

gly/base 1M = 2,5 ; T = 80°C ; t = 2h30.

Tableau 18 : Influence de la base sur la réaction de téломérisation.

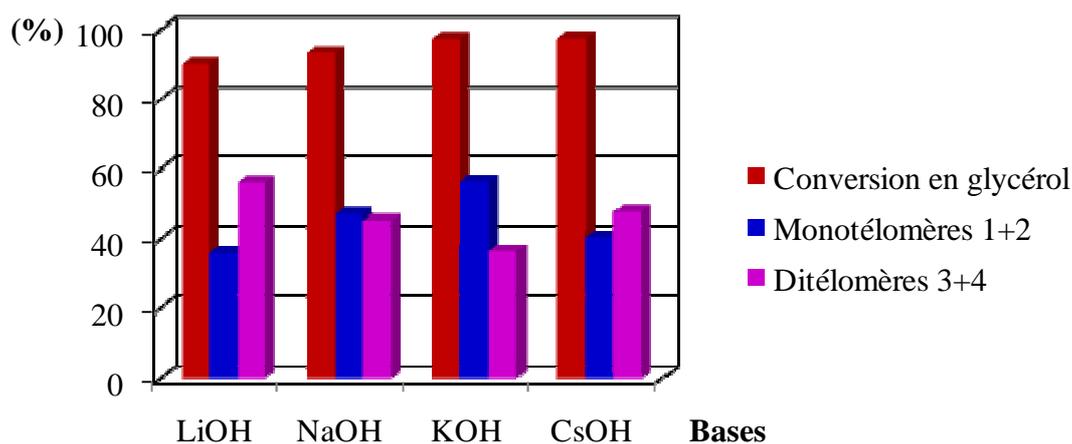


Figure 27 : Conversion et sélectivités selon l'hydroxyde utilisé.

Le rendement en monotéломères augmente de façon constante avec la taille du cation lorsque l'on passe de LiOH à KOH (entrées 1, 26 et 27). En revanche, cette tendance

s'inverse avec l'hydroxyde de césium. On constate par ailleurs que le rendement en ditélomères est plus important en présence de lithine (50%). Celui-ci diminue de façon flagrante avec les deux autres bases : 42% avec NaOH et 35% avec KOH.

Le résultat obtenu avec l'hydroxyde de césium (entrée 28) est difficile à expliquer. L'hypothèse suivante a cependant été formulée : cette différence pourrait provenir de la solvation ou hydratation de l'ion césium Cs^+ qui serait moins importante dans le cas des ions Li^+ , Na^+ et K^+ .

En présence du carbonate de césium (entrée 29), base plus faible que les hydroxydes, le rendement en monotélomères est identique à celui obtenu en présence de potasse. Pour la triéthylamine (entrée 30), la conversion n'est que de 41%. Dans leur étude de l'influence de la triéthylamine, Damez et coll.⁸⁵ avaient obtenu des conversions importantes (de l'ordre de 90%) obtenues à 75°C après 2h15 pour la télomérisation par le D-xylose ($[\text{xylose}] = 1,35 \text{ mol.L}^{-1}$, xylose/Pd/ PPh_3 /but. = 150/1/1/150/900). Leur réaction ayant lieu dans le DMF, cette différence peut s'expliquer par la différence de solubilité de la triéthylamine dans le DMF et l'eau.

3. Influence du ligand

La réaction se faisant en milieu aqueux, le ligand utilisé doit être hydrosoluble. Par ailleurs, il est connu que la triphénylphosphine trisulfonée (TPPTS) associée au palladium forme un complexe catalytique actif en télomérisation. En théorie, trois équivalents de phosphine pour un palladium sont nécessaires pour former le complexe catalytique. Une phosphine va réduire le précurseur catalytique du degré II au degré 0 en s'oxydant pour former un oxyde de phosphine, deux autres vont se coordonner au palladium.

a. Influence de la quantité de phosphine

En pratique, cinq équivalents de phosphine ont été utilisés par rapport au palladium afin de stabiliser ce dernier. En effet, il a été observé que lors de manipulations réalisées avec seulement trois équivalents, des particules noires de palladium métallique étaient présentes dans le brut réactionnel. Une comparaison a été réalisée entre ces deux quantités et pour un rapport P/Pd de 3 une étude selon le temps de réaction a été effectuée.

Entrée	P/Pd (temps)	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
1	5 (2h30)	93	37	10	28	17	2	6	44	42
31	3 (2h30)	100	35	9	30	22	0	5	43	52
32	3 (6h)	98	25	8	36	23	4	4	33	58
33	3 (17h)	96	21	8	39	25	4	3	27	62

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ;

gly/NaOH 1M = 2,5 (v/v) ; T = 80°C.

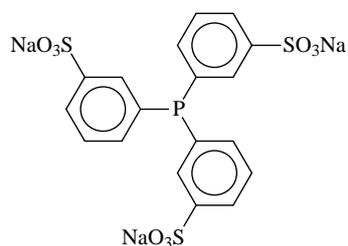
Tableau 19 : Influence de la quantité de phosphine et du temps.

En comparant les entrées 1 et 31, on constate que le rendement en monotéoméres est identique pour les deux ratio P/Pd. On note, par ailleurs, une conversion en glycérol de 100% dans ce dernier cas. L'absence de phosphine en excès peut justifier cette augmentation relative de réactivité, cet excès pouvant inhiber pour partie le catalyseur par formation de complexes de type PdL₂ ou PdL₃ inactifs.

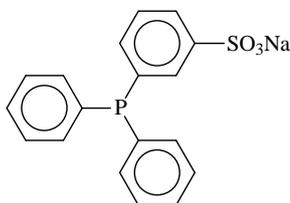
b. Influence de la phosphine

• Les phénylphosphines sulfonées analogues à la TPPTS

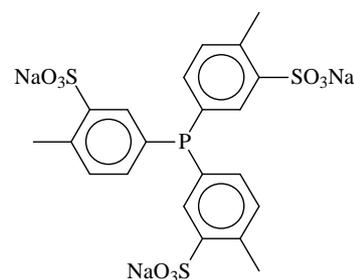
La distribution des différents éthers a été étudiée en fonction du ligand. Plusieurs phosphines hydrosolubles ont été testées : des phosphines analogues à la TPPTS (TPPMS, TTPTS, TXPTS), une triphosphine portant une fonction ammonium et des diphosphines.



TPPTS (a)



Triphénylphosphine
monosulfonée
TPPMS (b)



p-Tritolylphosphine
trisulfonée
p-TTPTS (c)

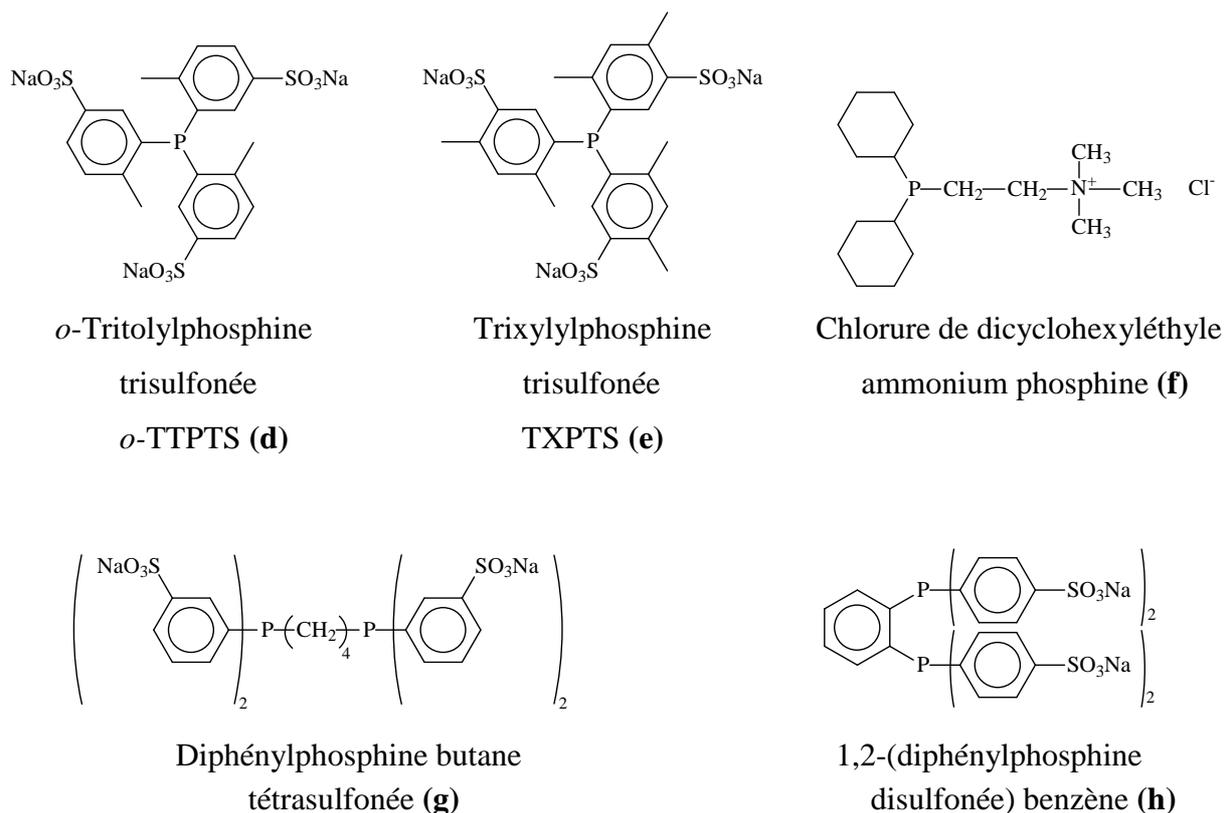


Figure 28 : Phosphines utilisées comme ligand dans la réaction de télomérisation.

Entrée	Phosphine	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
1	(a)	93	37	10	28	17	2	6	44	42
34	(b)	85	9	13	41	24	13	1	19	55
35	(c)	82	22	6	40	24	6	1	24	52
36	(d)	74	15	11	40	25	5	4	19	48
37	(e)	96	26	5	38	26	4	2	29	61
38	(f)	2	17	6	15	11	0	51	0	1
39	(g)	11	76	12	0	0	0	12	9	0
40	(h)	1	11	7	0	0	0	82	0	0

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;

gly/NaOH 1M = 2,5 (v/v) ; T = 80°C ; t = 2h30.

Tableau 20 : Influence de la phosphine P sur la réaction de télomérisation.

Tout d'abord, la conversion en glycérol pour les diphosphines (**g**) et (**h**) (entrées 39 et 40), et la phosphine à fonction chlorure d'ammonium (**f**) (entrée 38) est très faible voire quasi nulle. Ces ligands ne conviennent pas pour former le complexe catalytique actif en télorisation pour la synthèse des C8. Ceci pourrait s'expliquer par la difficulté du butadiène à former le complexe $\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^1, \eta^3\text{-octadiényle})$ en présence de ligand bidentate chélatant le palladium. Cependant, on constate une sélectivité en C4 importante, bien que les rendements dans ces trois cas soient d'environ 1%.

Comme le montre le graphe ci-après, en utilisant les phosphines analogues à la TPPTS, on constate que la sélectivité en ditélorèmes est plus importante ($\approx 65\%$) qu'avec la TPPTS au détriment de la sélectivité en monotélorèmes. En ce qui concerne les TTPTS (entrées 35 et 36), la position du méthyle en *ortho* ou *para* ne change pas les sélectivités entre les télorèmes, seule la conversion est légèrement plus faible pour la phosphine (**d**). Les rendements en ditélorèmes les plus importants sont 55% avec la TPPMS (entrée 34) et 61% avec la TXPTS (entrée 37).

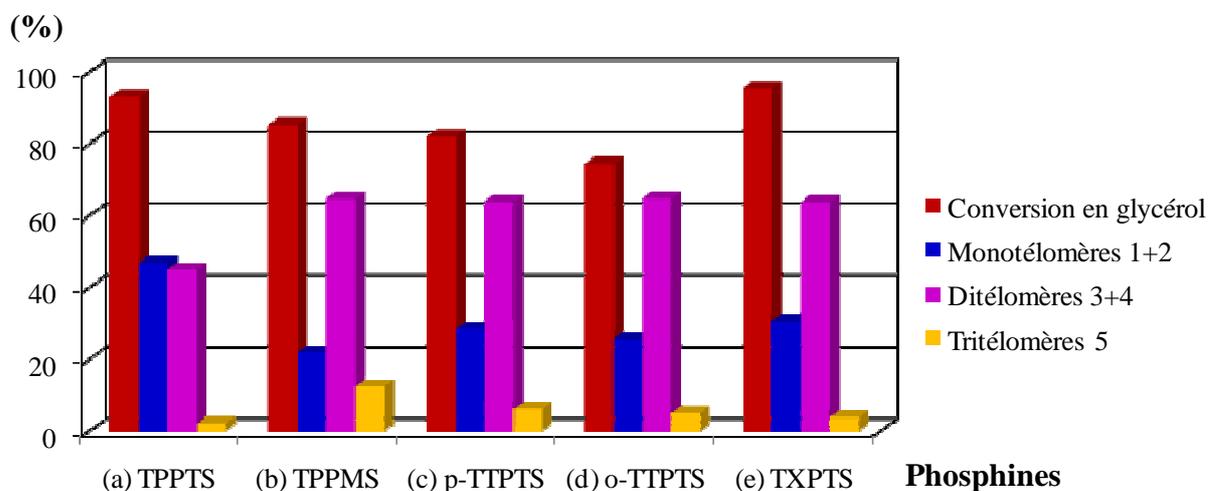


Figure 29 : Comparaison des conversions et sélectivités selon la monophosphine utilisée.

Un « indice » d'efficacité de formation des ditélorèmes pour les phosphines analogues à la TPPTS a été calculé selon le rapport des rendements en di- et en monotélorèmes.

Phosphine	Indice : Rdt (di) / Rdt (mono)
(a) TPPTS	0,96
(b) TPPMS	2,96
(c) <i>p</i> -TTPTS	2,23
(d) <i>o</i> -TTPTS	2,51
(e) TXPTS	2,08

Tableau 21 : « Indices » d'efficacité de formation des ditélomères selon les différentes phosphines.

Il en résulte que la TPPMS est la phosphine la plus efficace pour synthétiser les ditélomères. Par ailleurs, une sélectivité en tritélomères de 13% (soit un rendement de 11%) est observée dans de cette phosphine amphiphile, bien supérieure à celles obtenues avec les autres phosphines.

La formation des ditélomères avec la TPPMS peut être expliquée par sa solubilité en phase organique du fait de l'unique groupement sulfonate qu'il comporte. Les monotélomères extraits en phase organique (constituée par le butadiène liquide) peuvent ainsi mieux réagir avec le butadiène.

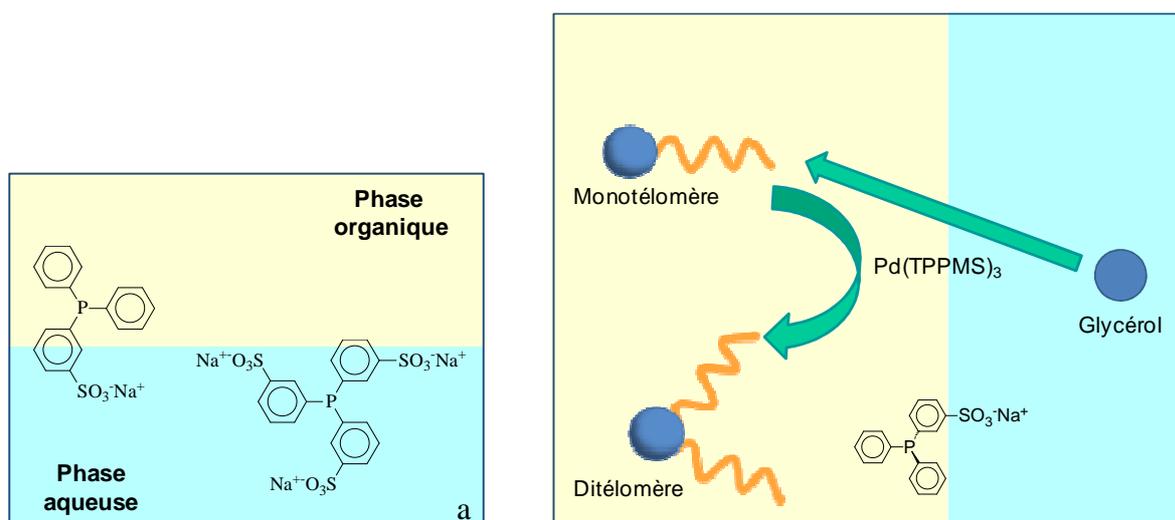


Schéma 24 : a. Position des phosphines à l'interface en fonction de leur solubilité.

b. Synthèse des mono- et ditélomères avec le complexe $\text{Pd}(\text{TPPMS})_3$.

Les rendements en ditélomères pour les autres phosphines sont expliqués par les groupements alkyles présents, ceux-ci favorisant la solubilité en phase organique plus importante malgré la présence des trois groupements sulfonates.

D'autres facteurs peuvent aussi expliquer les résultats observés. Le caractère σ -donneur ou π -attracteur d'électrons des phosphines peut éventuellement influencer la sélectivité entre les différents télomères. En effet, celui-ci dépend principalement des groupements portés par les phényles : les sulfonates sont des groupements attracteurs d'électrons, alors que les groupements alkyles sont donateurs d'électrons. Le phosphore a donc une densité électronique différente selon ces groupements. En comparant la TPPTS et la TPPMS, on peut en déduire que la TPPTS est plus π -attracteur que la TPPMS et également de la *p*-TTPTS et la TXPTS.

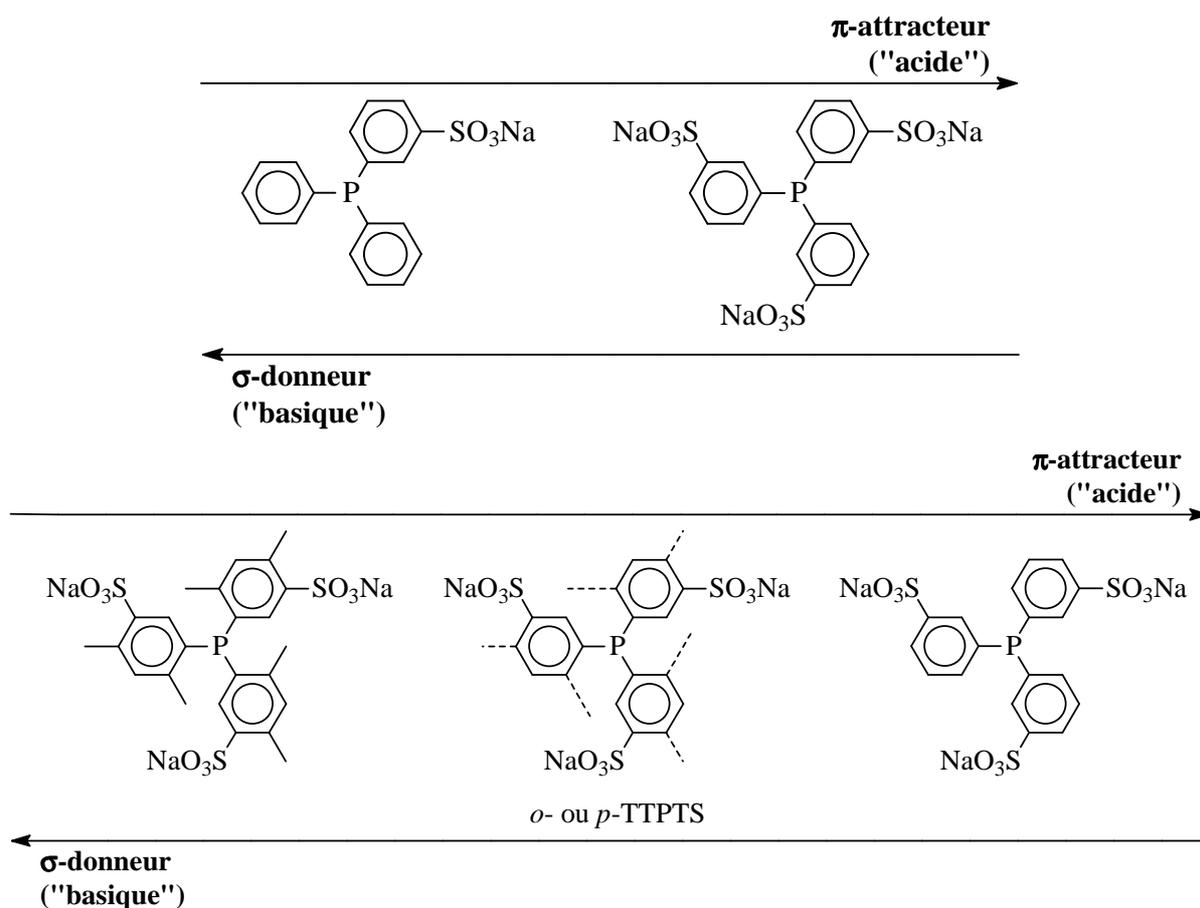


Schéma 25 : Comparaison de la basicité des phosphines par rapport à la TPPTS.

La TPPMS ne portant pas les trois groupements sulfonates contrairement aux autres phosphines, possède quant à elle un angle de cône différent et ne peut être comparée à la TTPTS et la TXPTS celui-ci intervenant dans la « basicité » de la phosphine. Cependant, on constate que les phosphines plus σ -donneur que la TPPTS donnent des sélectivités plus importantes en ditélocyclomères, ce qui va aussi dans le sens d'un caractère plus lipophile du ligand.

Afin d'améliorer la sélectivité en ditélocyclomères, des réactions ont été effectuées à des temps supérieurs à 2h30, en présence du complexe catalytique $\text{Pd}(\text{TPPMS})_3$. Les résultats sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

Entrée	t (h) (but/gly)	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)		
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>	<u>5</u>
1	2,5 (7,5)	85	9	13	41	24	13	1	19	55	11
41	27 (7,5)	89	7	14	35	20	21	2	19	49	19
42	96 (15)	98	1	17	39	22	21	1	18	60	21

Conditions : gly = 29,6 mmol ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ; gly/NaOH 1M = 2,5 (v/v) ;
T = 80°C.

Tableau 22 : Influence du temps sur la réaction en présence du complexe $\text{Pd}(\text{TPPMS})_3$.

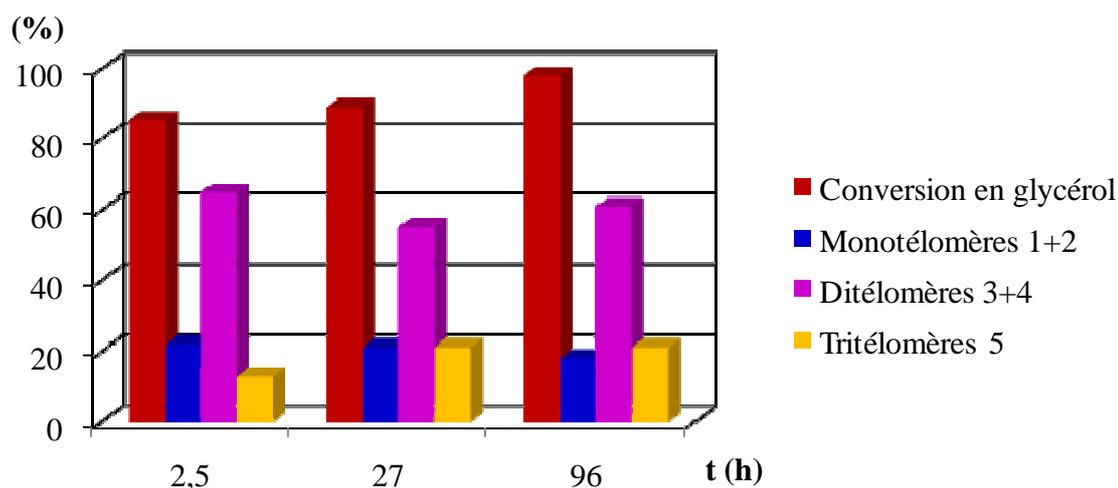


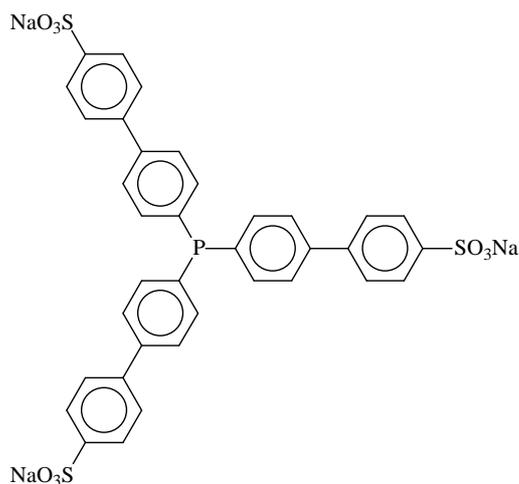
Figure 30 : Conversion et sélectivités en fonction du temps.

Les rendements en monotéoméres restent constants au cours du temps. Cependant, on remarque que le monotéomére linéaire a pratiquement disparu, alors que la proportion de son homologue branché reste constante, ce dernier ne semble pas réagir contrairement au composé linéaire. Les rendements en tritéoméres, quant à eux, augmentent jusqu'à 21%.

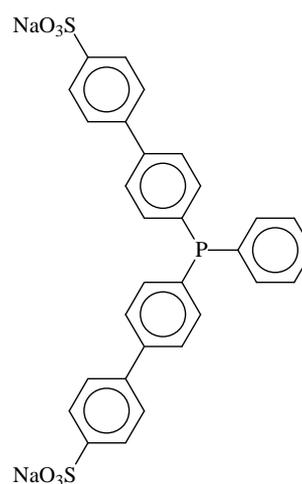
La très faible réaction du monotéomére branché dans les conditions de réaction explique que l'on n'ait pas identifié de di- ou tritéoméres mixtes branché/linéaire en chromatographie. En effet, le monotéomére branché est toujours présent en proportion invariante, cependant, il n'y a aucune raison que celui-ci ne réagisse pas. L'encombrement stérique ne devrait pourtant pas intervenir étant donné que les ditéoméres, plus encombrés, réagissent tout de même selon certaines conditions.

• *Les biphénylphosphines sulfonées*

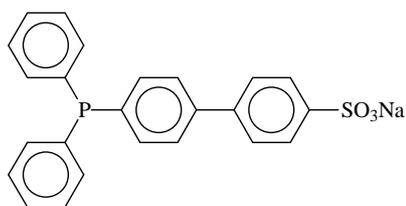
Des phosphines à motif biphényle *p*-sulfoné ont aussi été testées. Parmi celles-ci, l'équivalent biphényle sulfoné de la TPPTS : la tris-(biphényl)phosphine trisulfonée. Contrairement aux phosphines analogues à la TPPTS qui sont toutes sulfonées en position *ortho*, les phosphines ci-dessous sont sulfonées en position *para* du second motif phényle, lui-même situé en *para* du premier phényle. Les résultats obtenus en présence de ces phosphines sont exposés dans le tableau ci-après.



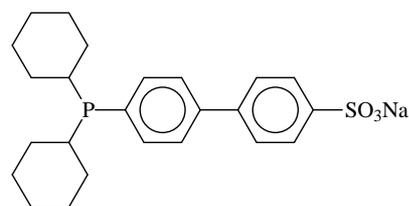
Tris(biphényl)phosphine trisulfonée
P(BiPh)₃TS (i)



Phényl-Bis(biphényl)phosphine
disulfonée P(BiPh)₂PhDS (j)



Diphényl-biphényl phosphine
monosulfonée P(BiPh)Ph₂MS (**k**)



Dicyclohexyl-biphényl phosphine
monosulfonée P(BiPh)Cy₂MS (**l**)

Figure 31 : Phosphines à motif biphenyle utilisées comme ligand dans la réaction de télomérisation.

Entrée	Phosphine	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
43	(i)	80	58	8	12	8	0	14	53	16
44	(j)	98	19	13	36	20	6	6	32	54
45	(k)	68	27	11	32	18	6	7	25	34
46	(l)	70	18	6	37	23	12	5	16	42

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;
gly/NaOH 1M = 2,5 (v/v) ; T = 80°C ; t = 2h30.

Tableau 23 : Influence de la phosphine à motif biphenyle sur la réaction de télomérisation.

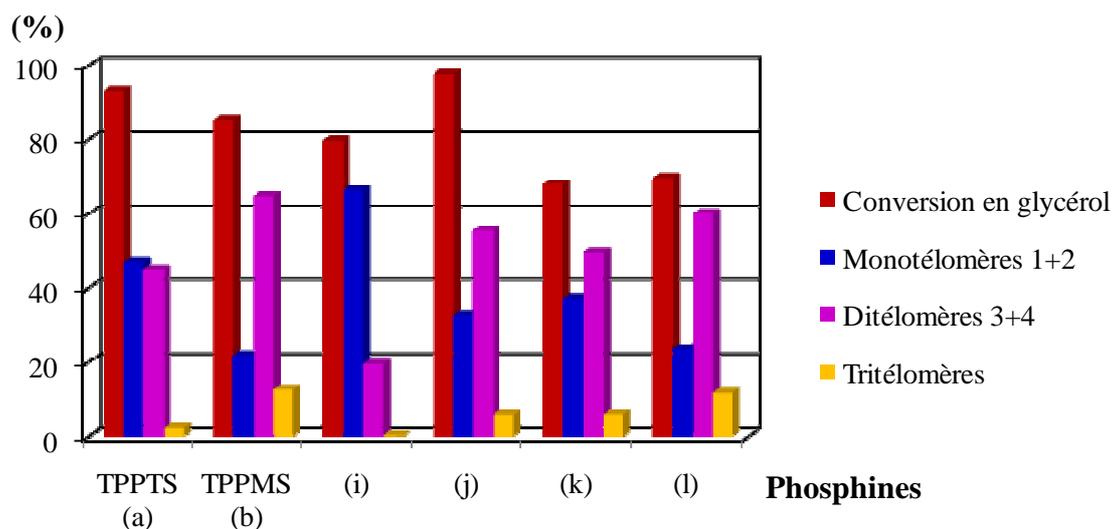


Figure 32 : Conversion et sélectivités selon les phosphines à motif biphenyle.

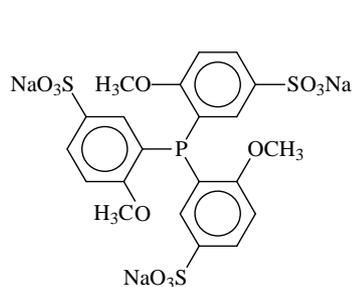
On constate que les phosphines à motif biphenyle sont actives en télomérisation, avec cependant une conversion plus faible vers 70% pour les deux phosphines monosulfonées (**k**) et (**l**) (entrées 45 et 46). Malgré cette relativement faible conversion dans ces deux cas comme avec la TPPMS, les rendements en ditélomères sont de 34% et 42%, plus importants que ceux en monotélomères, et ce phénomène est plus marqué avec la phosphine renfermant les groupements cyclohexyles. Ces deux phosphines présentent toutes deux un seul groupement sulfonate qui assure la solubilité dans l'eau. Comme la TPPMS, celles-ci sont plus solubles en phase organique que leurs homologues biphenylphosphines comportant deux ou trois sulfonates, ce qui explique la plus grande proportion de ditélomères. Par ailleurs, les phosphines (**k**) et (**l**) ont un caractère « acide » différent. La présence des groupements cyclohexyles à la place des groupements phényles confère à la phosphine une « basicité » plus importante. Ce paramètre pourrait également influencer la sélectivité des télomères obtenus, à savoir une hausse des ditélomères. Cette tendance est identique à celle observée avec les phosphines analogues à la TPPTS.

En comparant les phosphines (**l**) et (**f**) (entrées 46 et 38) portant toutes deux deux groupements cyclohexyle, on peut en déduire que la conversion très faible obtenue avec la phosphine (**f**) (2%) est due à la présence de l'ammonium ou de l'ion chlorure. On note par ailleurs, que les sélectivités en télomères pour la P(BiPh)Cy₂MS sont quasiment identiques à celles obtenues en présence de la TPPMS en dépit de la différence de conversion.

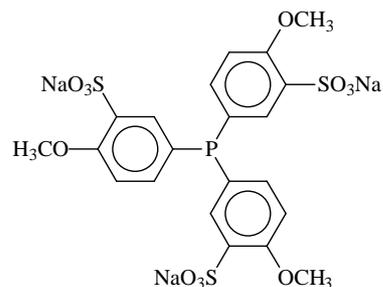
La phosphine (**j**) (entrée 44) qui n'est que disulfonée induit une conversion de 98%, largement supérieure à celle obtenue avec son homologue trisulfonée (**i**) (entrée 43) qui est plus soluble dans l'eau. Etant donné l'avancement de la réaction, les ditélomères sont majoritaires (56%) par rapport aux monotélomères (33%), et le rendement en ditélomères atteint de 55%.

• *Les triphénylphosphines méthoxylées*

Récemment, des phosphines méthoxylées ont été décrites comme particulièrement actives dans la télomérisation du butadiène par le glycérol (chapitre I – III, 5. b.). Nous avons donc cherché à évaluer les performances de leurs analogues sulfonés en milieu biphasique aqueux. Les phosphines méthoxylées en *ortho* et *para* ont donc été testées.



Tris (*o*-méthoxyphényl)phosphine trisulfonée tris(*o*-OMe)TPPTS (**m**)



Tris (*p*-méthoxyphényl)phosphine trisulfonée tris(*p*-OMe)TPPTS (**n**)

Figure 33 : Phosphines méthoxylées utilisées comme ligand dans la réaction de télomérisation.

Entrée	Phosphine	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
47	(m)	76	58	5	13	8	0	15	48	16
48	(n)	80	18	5	48	21	4	3	19	55

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;
gly/NaOH 1M = 2,5 (v/v) ; T = 80°C ; t = 2h30.

Tableau 24 : Influence de la phosphine méthoxylée sur la réaction de télomérisation.

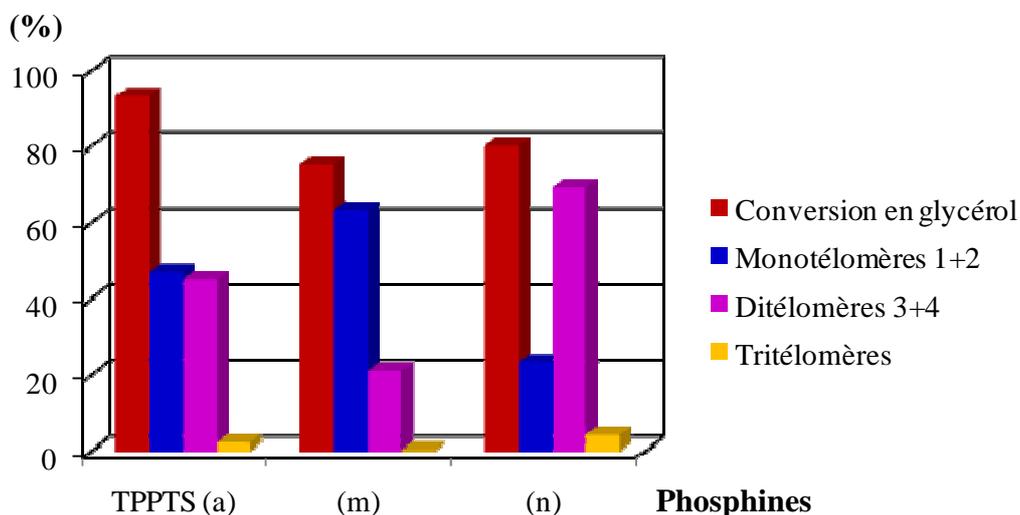


Figure 34 : Conversion et sélectivités selon les phosphines méthoxylées.

Les conversions pour les deux phosphines sont du même ordre de grandeur, respectivement 80% et 76%. Les sélectivités, elles sont toutes autres. En effet, on obtient des

rendements en ditélomères de 16% pour la tris(*o*-OMe)TPPTS et de 55% pour tris(*p*-OMe)TPPTS. Ce dernier résultat est très proche de celui obtenu avec la phosphine *o*-méthylée (**d**) (le rendement en ditélomères est de 48% dans ce cas). L'hypothèse suivante peut donc être formulée : le changement de position du groupement –OMe pourrait changer la densité électronique de la phosphine, la rendant plus électro-attractive avec ce groupement en *para*.

Par ailleurs, on constate que la phosphine *o*-méthoxylée (**m**) et son équivalent méthylée (**d**) conduisent à des rendements bien différents. Ils ont respectivement de 48% et 19% en monotélomères, et de 16% et 48% en ditélomères. Cette différence de rendement n'a pas lieu entre la phosphine *p*-méthoxylée (**n**) et son équivalent méthylée (**c**), ils sont quasiment identiques. Une comparaison a été effectuée entre les phosphines *o*-méthoxylée et *o*-méthylée par Prinz et coll.⁹⁴ lors de la télomérisation du butadiène par des amines selon les critères de Tolman⁹⁵. Il s'avère que la phosphine méthoxylée est plus « basique » que son équivalent méthylée.

Palkovits et coll.⁹⁰ ont également comparé la tris(*o*-OMe)TPPTS avec la TPPTS dans la télomérisation du butadiène par le glycérol en milieu glycérol pur. Leurs résultats sont consignés dans le tableau suivant.

Phosphine	TOF (h ⁻¹)	Sélectivités (%)		
		<u>1+2</u>	<u>3+4</u>	<u>5</u>
(a)	259	96	4	0
(m)	137	93	7	1

Conditions : gly = 125 mmol; but/gly = 2,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ; T = 80°C ; t=5h.

Tableau 25 : Influence de la nature de la phosphine méthoxylée sur la réaction de télomérisation⁹⁰.

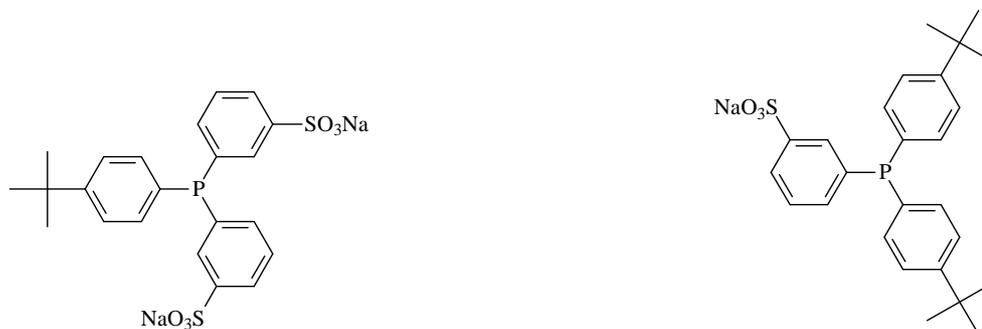
Comme le montrent leurs conditions expérimentales et surtout le rapport molaire butadiène/glycérol de 2,5, leur but est de synthétiser les monotélomères sélectivement. Ceci explique leur forte sélectivité en monotélomères quelque soit la phosphine utilisée. La

⁹⁴ T. Prinz, B. Driessen-Hölscher ; *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 7, 2069-2076.

⁹⁵ C.A. Tolman ; *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313-348.

quantité de butadiène n'est pas suffisante pour aller vers la formation de ditélomères. Par ailleurs, leur réaction est réalisée dans le glycérol pur et non en milieu biphasique aqueux. Les sélectivités mono/ditélomères ne peuvent donc pas être comparées. Cependant, l'activité du complexe catalytique est deux fois moindre avec la phosphine encombrée.

• *Les triphénylphosphines à motif tertio-butyle*



Biphényl(*p*-*tert*iobutylphényl)phosphine
disulfonée P(*t*BuPh)Ph₂DS (**o**)

Phényl-bis(*p*-*tert*iobutylphényl)phosphine
monosulfonée P(*t*BuPh)₂PhMS (**p**)

Figure 35 : Phosphines à motif tertio-butyle utilisées comme ligands dans la réaction de télomérisation.

Entrée	Phosphine	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
48	(o)	86	15	11	37	22	5	10	22	51
49	(p)	37	10	10	28	17	9	26	7	16

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;
gly/NaOH 1M = 2,5 (v/) ; T = 80°C ; t = 2h30.

Tableau 26 : Influence de la phosphine méthoxylée sur la réaction de télomérisation.

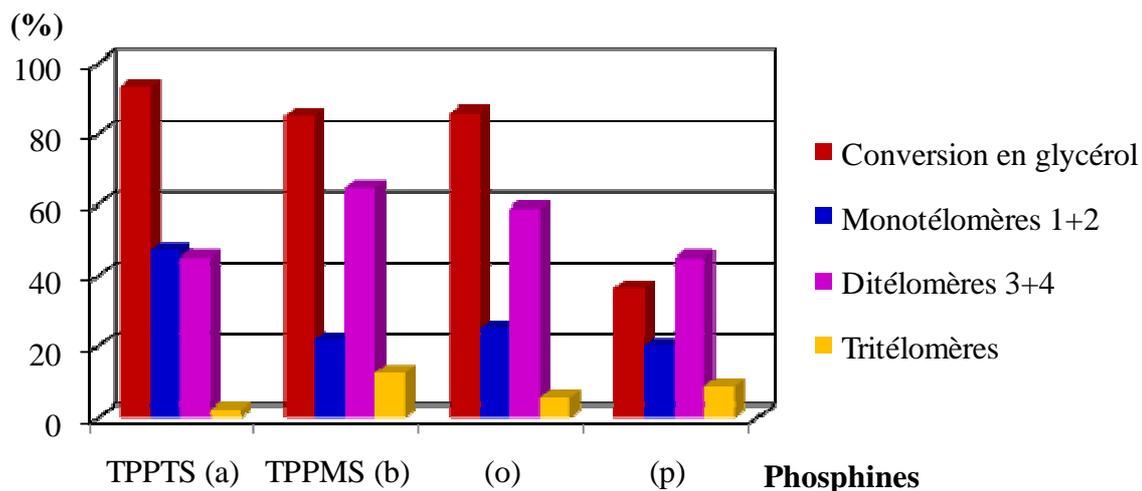


Figure 36 : Conversion et sélectivités selon les phosphines à motif tertio-butyle.

Les résultats obtenus avec la phosphine **(o)** sont analogues à ceux obtenus avec la TPPMS. En effet, la conversion en glycérol est identique pour ces deux phosphines (85%) et les sélectivités sont du même ordre de grandeur : les ditélorèmes étant majoritaires représentent une sélectivité de 59%, alors que les monotélorèmes ont une sélectivité de 25%. La quantité de tritélorèmes est moins importante avec la phosphine **(o)** (5% contre 13% avec la TPPMS).

En utilisant la phosphine monosulfonée **(p)**, la conversion n'est que de 37%, alors que la sélectivité en ditélorèmes est supérieure à celle en monotélorèmes (respectivement 45% et 20%). On note, par ailleurs une sélectivité de 9% en tritélorèmes ainsi qu'une sélectivité de 26% en monotélorèmes C4. La conversion du monotélorème est plus difficile avec la phosphine **(p)** qu'avec son homologue **(o)** ou la TPPTS. En revanche, une fois formé, le monotélorème linéaire réagit facilement pour donner les ditélorèmes.

Les différences de conversion et de sélectivité entre les phosphines **(o)** et **(p)** peuvent encore être expliquées par la différence de solubilité de ces phosphines. En effet, la présence du motif *tertio*-butyle en phase aqueuse, et le nombre de groupements sulfonates jouent un rôle important dans cette solubilité dans l'eau qui est moins importante que celle de la TPPTS. Ainsi la phosphine $P(^t\text{BuPh})\text{Ph}_2\text{DS}$ est plus soluble que la phosphine $P(^t\text{BuPh})_2\text{PhMS}$. En outre, la plus grande proportion de ditélorèmes observée par rapport à la TPPTS peut être justifiée par le caractère « acide » plus important de la TPPTS. Cependant, la « basicité » plus

prononcée pour la P(tBuPh)₂PhMS due aux deux groupements *tertio*-butyle ne permet pas d'expliquer cette grande différence de conversion.

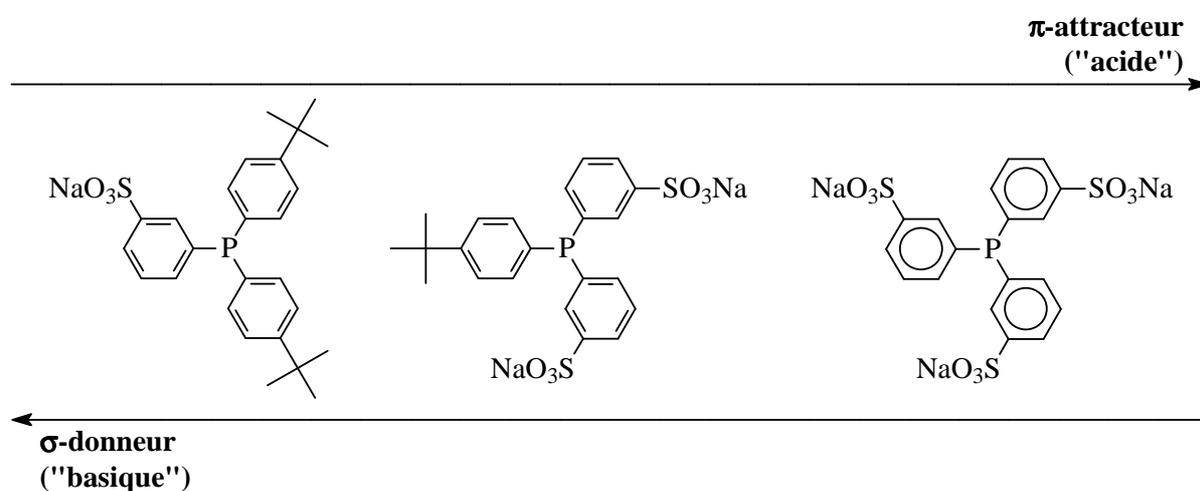


Schéma 26 : Comparaison de la basicité des phosphines par rapport à la TPPTS.

4. Combinaison des différents paramètres

Afin d'optimiser la sélectivité en ditélomères et en tritélomères, les différentes variables ayant permis des résultats notables ont été combinées, c'est-à-dire l'hydroxyde de lithium, la TPPMS et aussi le rapport P/Pd de 3. Un test témoin a tout d'abord été effectué en présence d'hydroxyde de lithium et de TPPMS avec un rapport P /Pd de 5, puis d'autres ont été réalisés avec un rapport de P/Pd de 3 à différents temps de réaction.

Entrée	Phosphine	P/Pd (t(h))	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)		
				<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u> + <u>7</u>	<u>1</u> + <u>2</u>	<u>3</u> + <u>4</u>	<u>5</u>
1	TPPTS	5 (2h30)	90	29	7	33	23	4	4	32	50	4
50	TPPMS	5 (2h30)	93	2	9	37	26	24	1	11	58	22
51	TPPMS	3 (2h30)	95	4	9	33	22	31	0	12	53	30
52	TPPMS	3 (17h)	97	0	5	26	20	49	0	5	44	48

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;

gly/LiOH 1M = 2,5 (v/v) ; T = 80°C ; t = 2h30.

Tableau 27 : Influence de la phosphine en présence d'hydroxyde de lithium et P/Pd = 5.

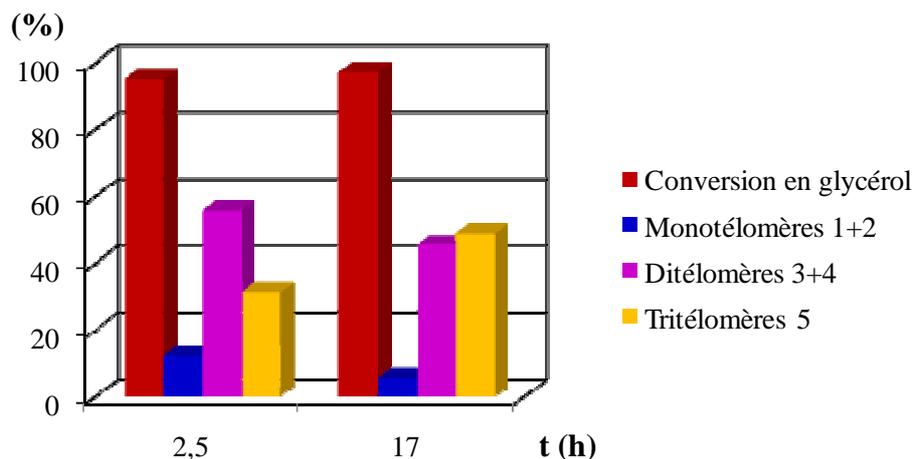


Figure 37 : Conversion et sélectivités en fonction du temps en présence de TPPMS et d'un rapport P/Pd = 3.

Comme avec la soude, en présence de TPPMS, la sélectivité en monotélorèmes est très faible (2% pour le linéaire), alors que les sélectivités en ditélorèmes sont plus élevées (63%), et celle en tritélorèmes atteint les 24%.

Le rapport P/Pd de 3 influe peu sur la conversion et les sélectivités en mono- et ditélorèmes (entrées 51 et 52). Par contre, on note une augmentation de la sélectivité en tritélorèmes qui atteint 31% au bout de 2h30. En laissant la réaction avoir lieu plus longtemps (17h, entrée 52), cette sélectivité est de 50% avec une conversion quasi-totale de 97%.

On a constaté ci-dessus que la P(^tBuPh)₂PhMS donnait une bonne sélectivité en ditélorèmes, jamais rencontrée avec une conversion non totale de glycérol. Dans le but d'optimiser cette sélectivité en ditélorèmes et également celle en tritélorèmes, cette phosphine a été testée dans les mêmes conditions que le test déjà réalisé, mais avec des temps de réaction plus longs. Afin d'éviter un arrêt de la réaction par une quantité trop faible de butadiène, celle-ci a été doublée pour les tests correspondant à 67h et 89h.

Chapitre II :

Télomérisation du butadiène par le glycérol en milieu aqueux : synthèse sélective des éthers d'octadiényle

Entrée	t (h)	Base	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)		
				<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>	<u>5</u>
1	2,5	NaOH	37	10	10	28	17	9	26	7	16	3
53	17	NaOH	83	5	10	31	19	34	0	13	42	29
54	67	NaOH	100	1	9	26	18	45	1	10	44	45
55	89	LiOH	100	1	3	8	13	74	0	4	22	74

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; gly/base 1M = 2,5 (v/v) ;
T = 80°C.

Tableau 28 : Influence du rapport P/Pd et du temps réactionnel en présence de la $P(tBuPh)_2PhMS$.

A un temps de 17h (entrée 53), le rendement en tritélomère atteint 29%. En laissant la réaction 67h (entrée 54), celui-ci atteint 45%. Ces résultats sont proches de ceux obtenus avec la TPPMS après 17h de réaction. En remplaçant la soude par l'hydroxyde de lithium (entrée 55), on atteint un rendement de 74%, pour des rendements en monotélomères et en ditélomères de 4% et 22%. On remarque lors de ce dernier test une inversion de sélectivité entre les deux ditélomères, le 3 étant minoritaire par rapport au 4. Cette tendance traduit une meilleure réactivité du ditélomère 3 par rapport au 4, ce qui est surprenant étant donné que le groupement alcool pour le premier ditélomère est secondaire.

La combinaison des différents paramètres a permis d'obtenir sélectivement les ditélomères en présence de l'hydroxyde de lithium et du complexe $Pd(TPPMS)_3$, ainsi que les tritélomères également avec l'hydroxyde de lithium et la phosphine $P(tBuPh)_2PhMS$ en un temps de 89h.

III. TELOMERISATION DU BUTADIENE AVEC LE GLYCEROL A 80%

Toutes les expériences réalisées jusqu'à présent ont été effectuées avec du glycérol pur. Nous avons vu dans le chapitre I que la réaction de télomérisation pouvait être réalisée avec du glycérol brut. Le paragraphe qui suit traite de la télomérisation du butadiène avec le glycérol brut à 80%. Celui-ci se présente sous forme d'un liquide de couleur marron, moins visqueux que le glycérol pur, les 20% restant étant principalement de l'eau. Le tableau suivant

Chapitre II :

Télomérisation du butadiène par le glycérol en milieu aqueux : synthèse sélective des éthers d'octadiényle

permet de comparer les résultats obtenus avec le glycérol pur (entrée 1) et celui à 80% (entrée 56). On rappelle les conditions expérimentales utilisées :

- butadiène / glycérol = 7,5 ;
- Pd(acac)₂ / glycérol = 0,06 mol% ;
- TPPTS / Pd(acac)₂ = 5 ;
- glycérol / NaOH 1N = 2,5 (v/v) ;
- T = 80°C ;
- t = 2h30.

Les différents rapports donnés ci-dessus prennent en compte les valeurs par rapport à la quantité de glycérol pur présente.

Entrée	Glycérol	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6+7</u>	<u>1+2</u>	<u>3+4</u>
1	pur	93	37	10	28	17	2	6	44	42
56	80%	94	9	49	10	20	12	0	55	28

Tableau 29 : Résultats obtenus avec le glycérol pur et celui à 80%.

On constate que les conversions sont identiques pour le glycérol pur et celui à 80%. Dans ce dernier cas, le rendement en monotélomère est supérieur (55%), alors que celui en ditélomères est inférieur (28%).

Le glycérol à 80% est donc aussi réactif en télomérisation du butadiène que le glycérol pur.

IV. RECAPITULATIF

Le tableau ci-après reprend les conditions expérimentales utilisées pour l'obtention des meilleures sélectivités et conversions selon les différents télomères recherchés.

	Sélectivité	Conversion	Rendement	Conditions
Monotéoméres <u>1</u> + <u>2</u>	81% (70% + 11%)	75%	61%	But/Gly = 7,5 Eau/Glycérol = 2,5 (v/v) TPPTS/Pd = 5 t = 2h30
Ditéoméres <u>3</u> + <u>4</u>	63% (37% + 26%)	93%	59%	Glycérol/LiOH 1N = 2,5 (v/v) TPPMS/Pd = 5 t = 2h30
Tritéoméres <u>5</u>	74%	100%	74%	Glycérol/LiOH 1N = 2,5 (v/v) P(tBuPh) ₂ PhMS/Pd = 5 t = 89h

Tableau 30 : Sélectivités, conversions et conditions selon les différents téoméres.

Le principal facteur permettant la synthèse sélective de monotéoméres est l'absence de soude qui permet d'éviter d'aller trop vers la synthèse de ditéoméres. Pour obtenir ces derniers, la TPPMS est la phosphine la mieux appropriée en présence d'hydroxyde de lithium pour une sélectivité optimale avec une conversion importante. Quant aux tritéoméres, ils sont obtenus grâce à l'hydroxyde de lithium associé à la P(tBuPh)₂PhMS associé à un temps très long de 89h.

Une synthèse sélective des monotéoméres de glycérol est possible en utilisant un glycérol protégé qui laisse libre un hydroxyle primaire : le 1,2-isopropylidène de glycérol ou solkétal. Comme avec le glycérol, la réaction a été étudiée afin d'optimiser à la fois la sélectivité et la conversion.

V. TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE 1,2-ISOPROPYLIDENE DE GLYCEROL

1. Généralités

Des monoéthers de glycérol à chaînes C8 alkyles peuvent être synthétisés en utilisant comme réactif la forme protégée du glycérol : le 1,2-isopropylidène de glycérol (solkétal)³³. Celui-ci est commercial, mais il peut être obtenu par réaction entre le glycérol et l'acétone en milieu acide. L'action du bromure de *n*-octyle sur l'isopropylidène en présence d'une base

(potasse) pour déprotoner l'alcool, suivie de la déprotection par l'acide chlorhydrique conduit au monoéther de glycérol.

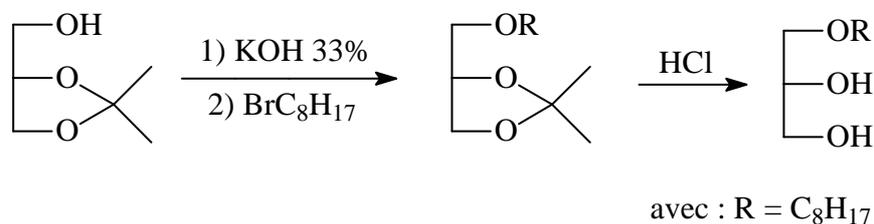


Schéma 27 : Synthèse d'éthers de glycérol à partir du 1,2-isopropylidène de glycérol.

L'intérêt de la catalyse sur cette méthode est d'éviter les étapes de protection et déprotection. Elle permet également une économie d'atomes.

Toutefois, lors de la télomérisation du glycérol, le meilleur rendement en monotélomères obtenu avec la TPPTS et en l'absence de soude est de 61%. L'emploi du 1,2-isopropylidène de glycérol en tant que réactif en télomérisation permettrait d'obtenir uniquement, après déprotection, un rendement de 100%.

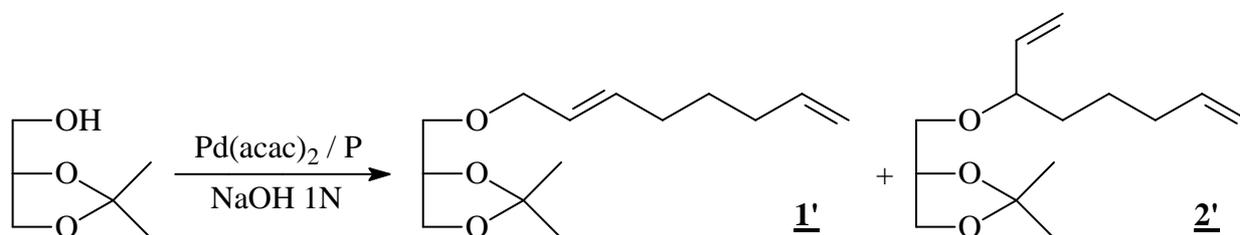


Schéma 28 : Télomérisation du 1,2-isopropylidène de glycérol.

Les deux produits obtenus sont le télomère linéaire et le télomère branché du 1,2-isopropylidène de glycérol. Les dimères du butadiène sont également présents dans le brut réactionnel.

Comme dans le cas du glycérol, la variation de différents paramètres a été étudiée afin d'optimiser cette réaction. Les paramètres étudiés sont les suivants : la phosphine, la quantité de butadiène et le temps réactionnel.

2. Influence de la phosphine

L'isopropylidène de glycérol étant soluble dans l'eau comme le glycérol, la réaction s'effectuera dans l'eau en présence d'une phosphine hydrosoluble. Deux phosphines ont été testées : la TPPTS et la TPPMS. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après.

Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que précédemment avec le glycérol :

- butadiène / céral = 7,5 ;
- Pd(acac)₂ / céral = 0,06% ;
- P / Pd(acac)₂ = 5 ;
- NaOH 1N = 0,9 mL ;
- T = 80°C ; t = 2h30.

Entrée	Phosphine	Conv.(%)	Sélectivités (%)	
			<u>1'</u>	<u>2'</u>
58	TPPTS	3	98	2
59	TPPMS	81	91	9

Conditions : IPG = 29,6 mmol ; but/IPG = 7,5 ; Pd/IPG = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ;
NaOH = $8,7 \cdot 10^{-4}$ mol (introduite sous forme d'une solution 1M) ; T = 80°C ; t = 3h.

Tableau 31 : Influence de la phosphine pour la télorisation par le 1,2-isopropylidène de glycérol.

La conversion est calculée par rapport au 1,2-isopropylidène de glycérol. Contrairement au glycérol, le 1,2-isopropylidène de glycérol n'est pas réactif en présence de TPPTS. La conversion n'est que de 3%. Etant donné que l'on a vu précédemment qu'avec la TPPMS comme ligand à la place de la TPPTS, la télorisation par le glycérol était plus avancée, nous avons essayé cette dernière. La conversion atteint 80% avec 90% de télorèmes linéaires.

3. Influence de la quantité de butadiène

Le 1,2-isopropylidène de glycérol (IPG) ne possède qu'un seul groupe hydroxyle libre, par conséquent l'excès de 7,5 par rapport à l'isopropylidène pris pour évaluer l'influence de la

phosphine est très important. Deux unités butadiène pour un isopropylidène de glycérol suffisent pour former le télomère.

Entrée	But/solkétal	Conv.(%)	Sélectivités (%)	
			<u>1'</u>	<u>2'</u>
59	7,5	81	91	9
60	2,5	78	95	5

Conditions : IPG = 29,6 mmol ; Pd/IPG = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ; NaOH = $8,7 \cdot 10^{-4}$ mol ;

T = 80°C ; t = 3h.

Tableau 32 : Influence de la quantité de butadiène avec le complexe Pd(TPPMS)₃.

Un excès plus faible de butadiène avec le système catalytique Pd(TPPMS)₃ conduit à une conversion identique (80%) et une sélectivité en télomères linéaires du même ordre qu'avec un excès de 7,5.

4. Influence du temps de réaction

Afin d'atteindre une conversion totale, le temps de réaction a été augmenté. Aucune évolution de sélectivité n'est attendue entre le télomère linéaire et branché.

Entrée	t (h)	Solkétal conv.(%)	Sélectivités (%)	
			<u>1'</u>	<u>2'</u>
60	3	78	95	5
61	5	100	91	9

Conditions : IPG = 29,6 mmol ; Pd/IPG = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ; NaOH = $8,7 \cdot 10^{-4}$ mol;

T = 80°C ; t = 3h.

Tableau 33 : Influence du temps de réaction avec le complexe Pd(TPPMS)₃.

Après 5h de réaction la conversion atteint 100%. Une légère évolution est constatée au niveau des sélectivités, le télomère branché ayant une sélectivité qui passe de 5% à 9%.

5. Conclusion

La télomérisation du butadiène par le 1,2-isopropylidène de glycérol a été réalisée en présence du complexe catalytique Pd(TPPMS)₃ à une température de 80°C et une durée de réaction de 5h. Dans ces conditions, on obtient une conversion de l'isopropylidène de glycérol de 100% avec une forte majorité du télomère linéaire (> 90%).

Pour obtenir le monotélomère de glycérol, il suffit de déprotéger le télomère du cétal par une solution d'acide chlorhydrique à température ambiante.

VI. TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE GLYCEROL EN PRESENCE DE CHARBON ACTIF

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse des éthers d'octadiényle par catalyse supportée. Il s'agit de reprendre le même catalyseur au palladium utilisé précédemment et de tenter de l'adsorber sur un support solide. L'intérêt d'un catalyseur solide est de pouvoir le recycler plus facilement qu'en milieu homogène classique. Ce type de catalyse pour la réaction de télomérisation a été illustré par quelques exemples dans la littérature.

1. Généralités

Depuis longtemps, les catalyseurs métalliques supportés sur charbon actif trouvent un grand nombre d'applications en catalyse hétérogène. Le carbone en tant que support catalytique présente de nombreux avantages : la stabilité en température, sa résistance aux acides et aux bases et sa grande surface active. De plus, d'un point de vue environnemental, il est totalement dégradable, ce qui permet d'envisager la récupération de la phase active.

Le charbon actif est formé à partir de matières végétales organiques riches en carbone tels que par exemple le bois, les résidus pétroliers, la houille, la tourbe ou le lignite. Sa fabrication se fait en deux étapes : une calcination à forte température et une activation physique (par combustion par choc thermique) ou chimique (par de l'acide phosphorique) qui permet d'éliminer les goudrons qui obstruent les pores.

Les atomes de carbone du charbon, après ces traitements, sont regroupés sous forme de feuilles plates liées entre elles de façon aléatoire et irrégulière, ce qui entraîne une grande surface active et la présence d'interstices libres appelés pores, de différentes dimensions : les micropores inférieurs à 2 nm, les mésopores de 2 à 50 nm, les macropores supérieurs à 50 nm⁹⁶.

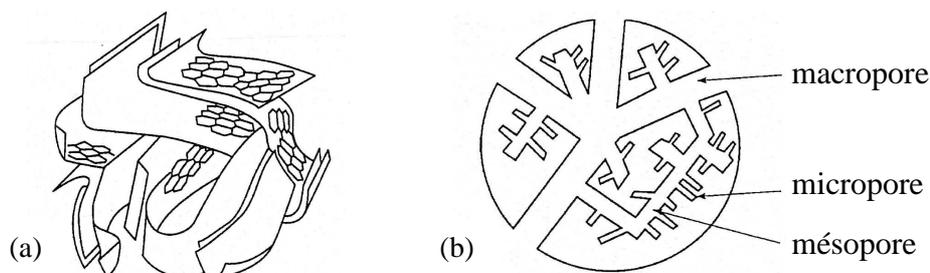


Figure 38 : (a) Représentation schématique de la structure du charbon actif.^[19]

(b) Représentation schématique d'un grain de charbon actif.^[19]

Tous les types de pores sont présents dans le charbon utilisé (Nuchar commercial), cependant les mésopores sont les plus représentés. L'aire spécifique de ce charbon est très grande : 1570 m².g⁻¹.

De par son origine végétale comme le glycérol, l'utilisation du charbon actif comme support de nos catalyseurs entre dans l'optique de « chimie verte » de notre sujet.

2. Préparation du catalyseur

Le complexe palladium/TPPTS a été préparé dans l'eau avant la réaction de catalyse, contrairement aux expériences effectuées en milieu homogène où le complexe est formé *in situ*. La réduction du palladium (II) a lieu à température ambiante, de même que l'imprégnation du complexe sur le support, les deux opérations sont donc réalisées en *one pot* (par agitation du catalyseur, du charbon et de l'eau pendant une nuit).

⁹⁶ F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon* Vol. 36, No. 3, 1998, 159-175.



Schéma 29 : Réduction et imprégnation du catalyseur.

Ce type de catalyseur semble être hétérogène. Cependant, le complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_n$ peut ne pas être totalement imprégné sur le support et rester soluble en solution aqueuse. Pour déterminer si le catalyseur se comporte comme catalyseur hétérogène, des tests de recyclage seront effectués comme il en a été mentionné dans la littérature.

Le catalyseur formé, ainsi que la solution sont donc transférés dans l'autoclave sous atmosphère inerte. Les bruts réactionnels sont analysés par chromatographie en phase gaz après filtration. Ceux-ci présentent deux phases aqueuse et organique dues aux quantités d'eau plus importantes que précédemment. Ces deux phases sont donc solubilisées en une seule phase à l'aide de méthanol avant d'être analysée.

3. Résultats

Le volume d'eau est un facteur important influençant la réactivité de la téломérisation, comme nous l'avons vu précédemment. Ici, le volume d'eau intervient dans la réaction de téломérisation du butadiène par le glycérol mais aussi dans la préparation du catalyseur, bien que dans ce dernier cas, sa quantité ne semble pas avoir une quelconque influence. La soude étant ajoutée sous forme solide dans l'autoclave et n'intervenant pas lors de la réduction et l'imprégnation du catalyseur, sa quantité ne varie pas. Les autres conditions sont identiques à celles utilisées sans charbon. La masse de charbon prise pour ces tests est de 20,0 mg.

Entrée	V _{eau} (mL)	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
62	2,5	98	30	33	19	13	0	5	62	31
63	5	95	59	11	12	9	1	8	66	20
64	10	88	73	13	3	3	0	8	75	5
65	15	53	72	13	3	3	0	9	45	3

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ; C = 20,0 mg ; NaOH(s) = $8,7 \cdot 10^{-4}$ mol ; T = 80°C.

Tableau 34 : Influence de la quantité d'eau lors de la réaction.

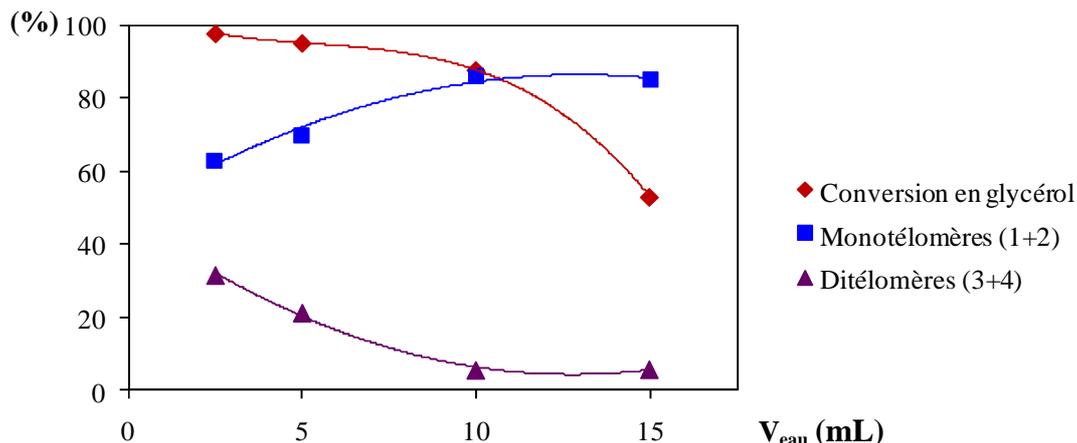


Figure 39 : Evolution de la conversion et des sélectivités en fonction du volume d'eau (mL).

Pour de faibles volumes d'eau (2,5 et 5 mL, entrées 62 et 63), la conversion varie peu, mais quand le volume d'eau augmente, elle diminue progressivement (88% pour V_{eau} = 10mL), puis chute comme le prouve la conversion à 15mL (53%). La sélectivité en monotélorèmes quant à elle augmente avec la quantité d'eau au détriment de celle en ditélorèmes.

C'est à un volume d'eau de 10 mL (entrée 64) que la sélectivité en monotélorèmes est maximale avec une conversion optimale. Le graphe ci-dessous compare ce résultat avec le meilleur obtenu en homogène.

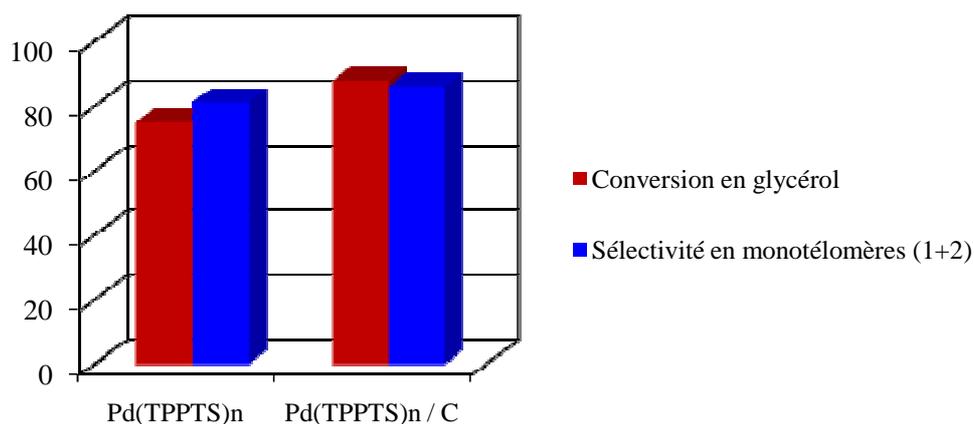


Figure 40 : Comparaison des conversions et sélectivités en monotélorèmes obtenues avec les deux types de catalyseurs.

On constate que la conversion, pour le complexe non homogène Pd(TPPTS)_n /C, est supérieure de plus de 10% que celle obtenue avec la catalyseur homogène Pd(TPPTS)_n. En ce qui concerne la sélectivité, elle est quasi identique quel que soit le complexe catalytique utilisé.

4. Essai de recyclage

Dans la littérature, il existe très peu d'exemples de catalyse supporté pour la réaction de téломérisation. Les supports utilisés dans ces cas sont en général des silices⁹⁷⁻⁹⁸, des alumines⁹⁸ ou des montmorillonites⁹⁸⁻⁹⁹, mais il existe également des systèmes polymériques styrène/divinylbenzène, qui fonctionnalisés, peuvent constituer un support¹⁰⁴. Afin de déterminer si ces catalyseurs se comportent de manière hétérogène, des expériences de recyclage de la phase solide ont été réalisées.

A cet effet, après la fin de la première expérience (qui est la reproduction du test effectué entrée 64), l'autoclave est dégazé et mis sous azote. La phase liquide est enlevée de l'autoclave et filtrée préalablement. Puis, du glycérol, de la soude en phase aqueuse et du butadiène sont introduits dans le réacteur contenant toujours le charbon actif. Les résultats de ces recyclages sont exposés dans le tableau suivant :

Entrée	Test	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rendements (%)	
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6 + 7</u>	<u>1 + 2</u>	<u>3 + 4</u>
66	1	71	65	12	12	9	0	1	55	17
67	2	2	61	12	8	6	0	13	2	0,4

Conditions : gly = 29,6 mmol ; but/gly = 7,5 ; Pd/gly = 0,06 mol% ; P/Pd = 5 ; C = 20,0 mg ;

NaOH(s) = $8,7 \cdot 10^{-4}$ mol ; V_{eau} = 10 mL ; t = 17h ; T = 80°C.

Tableau 35 : Test de recyclage.

Tout d'abord, on constate que les expériences ne sont pas reproductibles. En effet, pour l'entrée 64, la conversion est de 88% avec une sélectivité en monotéломères de 86%,

⁹⁷ F. Benvenuti, C. Carlini, A.M. Raspolli Galetti, G. Sbrana, M. Marchionna, R. Patrini ; *J. Mol. Catal., A*, **1999**, 137, 49-63.

⁹⁸ B. Estrine, R. Solder, C. Damez, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart ; *Green Chem.*, **2003**, 5, 686-689.

⁹⁹ B.I. Lee, K.H. Lee, J.S. Lee ; *J. Mol. Catal. A*, **2000**, 156, 283-287.

alors que pour l'entrée 66 du tableau ci-avant, la conversion n'est que de 71% et la sélectivité de 77%.

Pour le test de recyclage, la conversion du glycérol chute à 2%. Le catalyseur au palladium est donc soluble en phase aqueuse et reste peu imprégné sur le charbon actif.

Au vu de ces résultats, nous n'avons pas poursuivi cette étude. Cependant, le recyclage de la phase aqueuse, en plus de celle solide, pourrait être envisagé bien que la formation de monotélomères tensioactifs permette la solubilisation d'une partie de phase aqueuse en phase organique. Cette caractéristique du télomère sera détaillée dans le chapitre suivant.

VII. CONCLUSION

La synthèse sélective des éthers d'octadiényle en milieu biphasique aqueux dépend principalement de la présence de soude, de la phosphine utilisée pour la formation de l'espèce palladiée active et du temps de réaction. L'utilisation du 1,2-isopropylidène de glycérol est une alternative pour la synthèse de monotélomères uniquement. Celle-ci nécessite deux étapes supplémentaires pour la déprotection du cétal, mais cette voie permet tout de même une économie d'atomes comparativement à la voie de synthèse classique basée sur l'addition d'un dérivé halogéné sur l'isopropylidène de glycérol.

La télomérisation du butadiène par le glycérol en présence de charbon actif pourrait permettre d'envisager un recyclage de la phase aqueuse et solide. Cependant, bien que des expériences aient donné de bonnes sélectivités en monotélomères, elles ne paraissent pas très reproductibles.

Ce chapitre traite principalement des conditions expérimentales optimales pour l'obtention des différents éthers d'octadiényle. Le chapitre suivant aborde l'aspect mécanistique de la réaction de télomérisation.

CHAPITRE III :

ETUDES MECANISTIQUES

Les expériences réalisées à des temps de réaction constants nous ont donné de nombreuses informations sur la réaction. Cependant, celles-ci ne nous permettent pas d'évaluer l'ordre de formation des éthers d'octadiényle. S'agit-il de réactions parallèles ou consécutives ? Nous avons précédemment formulé l'hypothèse que les ditélomères ne se formeraient qu'à partir des monotélomères. La synthèse des télomères se ferait donc de manière consécutive.

I. ETUDES CINETIQUES SOUS ATMOSPHERE DE BUTADIENE

1. Présentation du montage

La réaction « sous atmosphère de butadiène » est réalisée dans un montage en verre, équipé d'une arrivée de butadiène branchée sur la bouteille de gaz et d'un septum permettant d'effectuer des prélèvements au cours de la réaction. Le chauffage se fait à l'aide d'un bain d'eau et d'un réacteur en verre à double enveloppe rempli d'huile.

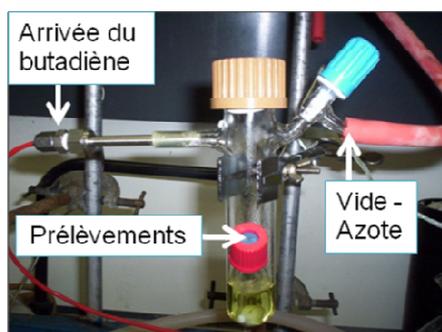


Figure 41 : Réacteur en verre utilisé sous atmosphère de butadiène.

Ce réacteur en verre permet d'effectuer la catalyse sous une pression constante de butadiène en gardant une pression constante de 1 bar (relatif). Cette pression est inférieure à celle notée lors des expériences en autoclave qui est de 10 bars (en pression relative) à 80°C, où la totalité du butadiène était introduit au début de la réaction à basse température sous forme liquide. Ces conditions conduisent à une activité plus faible associée à une alimentation en continu de butadiène quel que soit l'avancement de la réaction. Par ailleurs, l'avantage réside en ce que cet appareillage nous permet de faire des prélèvements du milieu réactionnel

au cours de la réaction sans modifier la composition de celui-ci, ce qui était impossible à faire lors des expériences en autoclave avec la phase butadiène liquide.

Des suivis cinétiques ont été réalisés grâce à de ces prélèvements. Les échantillons sont dissous dans le méthanol afin d'homogénéiser les phases aqueuse et organique, et sont analysés par GC.

2. Cinétique avec un excès de glycérol

Dans un premier temps, un test a été réalisé avec une quantité de solution de soude correspondant à un essai standard soit un rapport volumique glycérol / NaOH 1M = 2,5 (soit un volume d'eau de 0,9 mL contenant $8,7 \cdot 10^{-4}$ moles de soude solide). On rappelle les autres conditions expérimentales :

- $n_{\text{glycérol}} = 29,6 \text{ mmol}$;
- $\text{Pd}(\text{acac})_2 / \text{glycérol} = 0,06\%$;
- $\text{TPPTS} / \text{Pd}(\text{acac})_2 = 5$;
- $T = 80^\circ\text{C}$.

Dans ces conditions, nous allons étudier l'ordre de formation des télomères. Au début de la réaction, le milieu réactionnel consiste en une seule phase liquide jaune limpide. Au cours de la réaction, celui-ci se trouble, les télomères formés qui sont partiellement ou non solubles dans l'eau forment une phase organique supérieure à la phase aqueuse. Le volume de celle-ci augmente au cours du temps alors que celui de la phase aqueuse diminue. En fin de réaction, on n'obtient qu'une seule phase limpide et jaune constituée des télomères formés dont le volume est beaucoup plus important que la phase aqueuse de départ.

Le graphe ci-dessous représente la quantité de glycérol et de télomères en pourcentage molaire en fonction du temps.

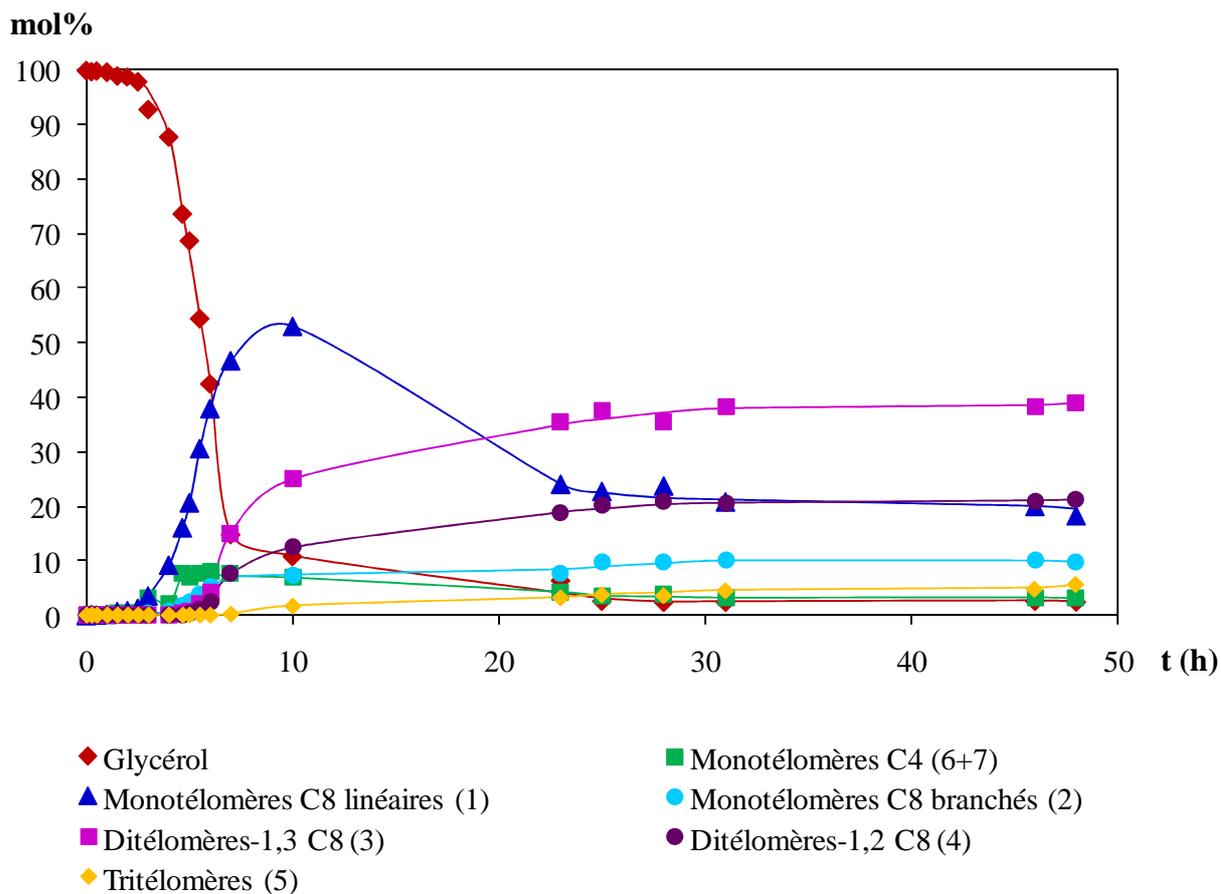


Figure 42 : Suivi cinétique avec le rapport volumique glycérol/NaOH = 2,5

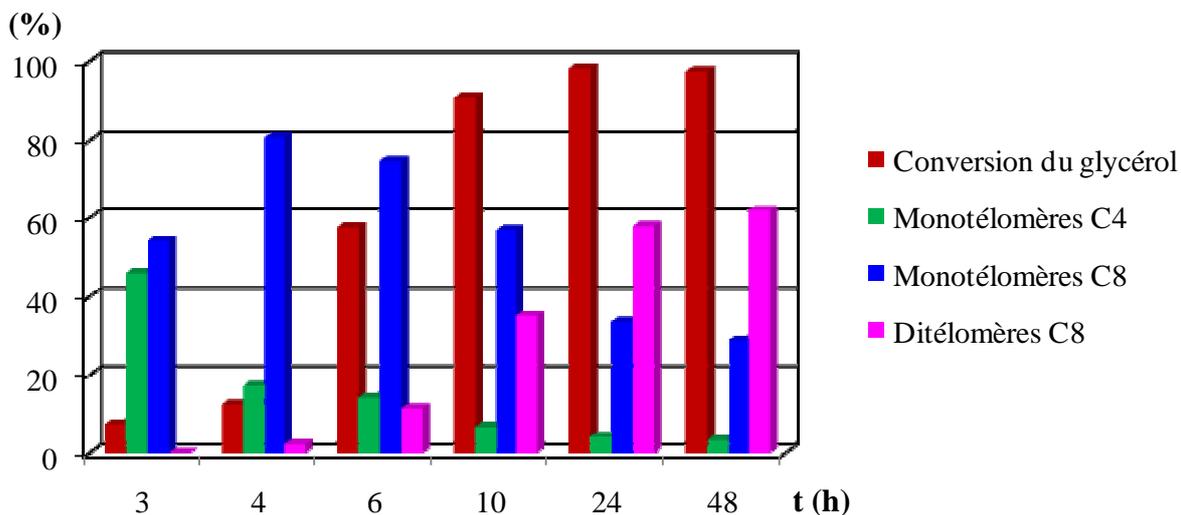


Figure 43 : Conversion et sélectivités en fonction du temps et du rapport volumique glycérol/NaOH = 2,5

On remarque, tout d'abord, une période d'induction d'environ 3h au début de la réaction pendant laquelle le glycérol a très peu réagi. Après cette période, la quantité de glycérol chute brutalement, alors que la quantité de monotélomères linéaires augmente fortement. Les ditélomères commencent à apparaître après environ 5h de réaction, la quantité en ditélomères **3** étant plus importante que celle en ditélomères **4**. Au bout d'une dizaine d'heures, la proportion en monotélomères diminue et celle en ditélomères continue d'augmenter, le rapport entre les deux ditélomères étant constant tout au long de la réaction. Après 10h, la conversion du glycérol atteint 90%, alors que lors des expériences en autoclave, cette conversion atteignait 90% - 95% après 2h30 de réaction.

L'évolution des courbes montre que les ditélomères ne sont pas des produits primaires et résultent de la réaction entre les monotélomères et le butadiène. Les deux réactions sont consécutives et les ditélomères se forment dès qu'une quantité de monotélomères est suffisante dans le milieu réactionnel.

Les tritélomères sont en très faible quantité tout au long de la réaction. Ils apparaissent au bout de 7h de réaction (0,2 mol%) et leur quantité maximale est de 6 mol% au bout de 48h. Quant aux monotélomères branchés, ils sont également formés en petite quantité et leur proportion ne varie pas au cours du temps après 10h. Ceux-ci réagissent donc très peu pour donner d'autres télomères. Leur proportion reste constante (~10 mol%) tout au long de la réaction.

On note toujours la présence des télomères C4 qui sont formés en début de réaction. Leur proportion atteint un maximum (7 mol%) à environ 5h de réaction, puis celle-ci diminue progressivement au cours du temps.

La période d'induction de 3h est difficile à expliquer. A première vue, elle pourrait provenir de la réduction du palladium au degré d'oxydation (II) au degré d'oxydation (0). Cependant, les quantités de palladium et de phosphines sont les mêmes que celles présentes dans les réactions en autoclave, et la température de réaction est la même. Or, dans les expériences en autoclave, la réaction est fortement avancée à 2h30, les conversions du glycérol atteignant 90%. Le palladium est donc réduit bien avant ces 2h30. Une autre hypothèse serait que cette période d'induction proviendrait de la coordination du butadiène sur le complexe de palladium avec décooordination de la TPPTS, étant donné la différence de

pression du gaz dans les deux montages. Cette hypothèse sera traitée et vérifiée dans la partie suivante de ce chapitre.

Afin d'étudier l'évolution de la production des télomères selon la composition du milieu réactionnel, et plus particulièrement la quantité de soude et de phase aqueuse, une analyse plus poussée a été faite en fonction de ces paramètres.

3. Cinétique avec des volumes de glycérol et de phase aqueuse identiques

Les résultats obtenus avec le butadiène liquide chargé dès le début dans le réacteur en l'absence totale d'eau étant peu probants, aucun test n'a été effectué sans solvant. Par conséquent, nous avons choisi d'augmenter le volume de solution de soude 1M pour les tests qui suivent. Le graphe ci-après représente le suivi cinétique au cours du temps avec des volumes égaux de glycérol et de soude 1N.

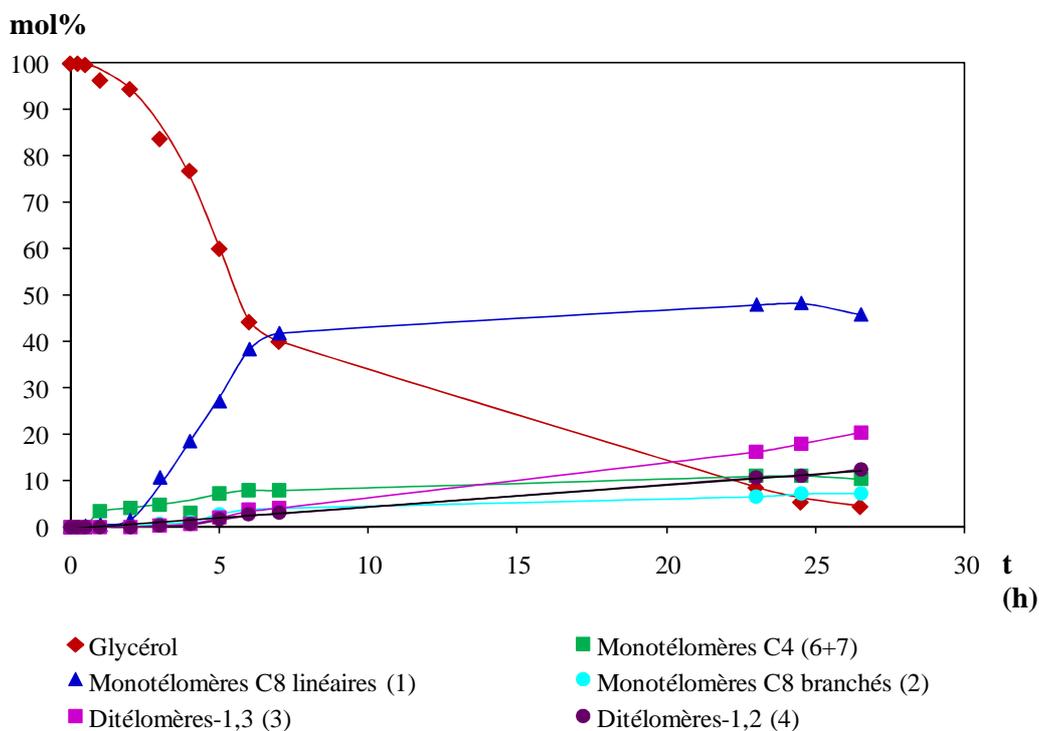


Figure 44 : Suivi cinétique avec le rapport volumique glycérol/NaOH = 1

En comparaison avec le graphe précédent, la période d'induction ici est beaucoup plus courte : dès 1h de réaction la quantité de glycérol chute. La proportion en monotélomères augmente rapidement, bien que la pente des courbes correspondant à la disparition du glycérol et à la formation des monotélomères soit beaucoup moins forte que dans le cas précédent. Ceci traduit une activité globale du système catalytique plus faible. On constate que les monotélomères branchés sont toujours formés en faible proportion et celle-ci reste constante au cours du temps. Aucun tritélomère n'est formé.

L'augmentation du volume de phase aqueuse défavorise la formation des ditélomères, mais pas celle des monotélomères. La proportion de ces derniers reste importante durant une quinzaine d'heures et une diminution est amorcée au bout de 25h de réaction. Les ditélomères augmentent tous deux très progressivement après 5h de réaction. La réaction entre les monotélomères et le butadiène est donc ralentie par la plus grande dilution du milieu. Ceci permet d'expliquer les faibles sélectivités en ditélomères observées lors de la variation de la quantité de phase aqueuse dans le second chapitre.

La présence de soude dans la réaction permet d'avancer celle-ci vers la formation des ditélomères qui sont plus présents que dans le cas où la réaction est réalisée sans soude. Dans ce dernier cas, on observe une sélectivité de 80% en monotélomères. Par ailleurs, la soude est supposée favoriser la nucléophilie du glycérol.

Afin de vérifier le rôle de la soude dans la réaction, le même test a été effectué avec pour phase aqueuse de l'eau pure sans base. Les résultats sont les suivants :

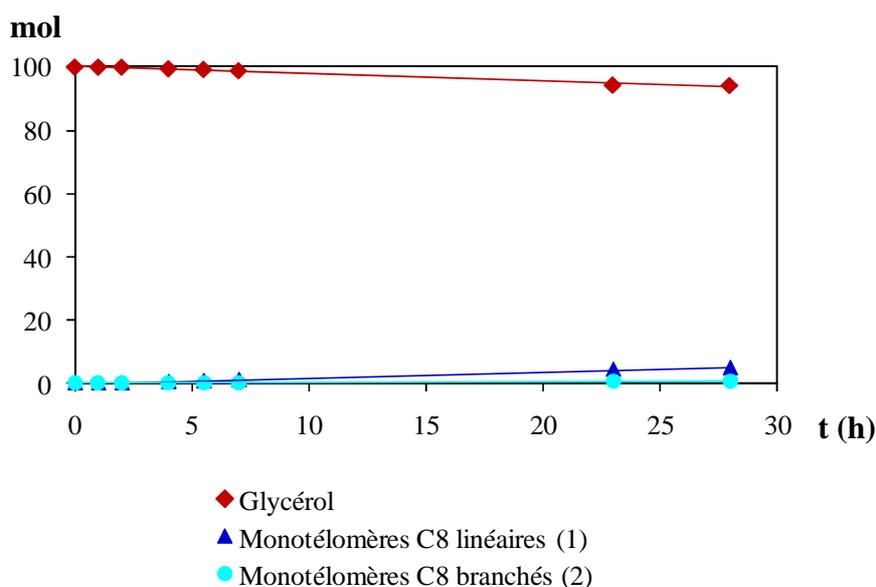


Figure 45 : Suivi cinétique avec le rapport volumique glycérol/eau = 1.

En présence d'eau, la réaction peine énormément à démarrer, la quantité de glycérol au bout de plus de 25h est encore supérieure à 90 mol% en présence d'eau, alors qu'elle est de 5 mol% en présence de soude. La quantité de monotélomères linéaires avoisine les 5 mol% et les autres télomères sont en quantité nulle.

La soude a donc une influence sur la réactivité du glycérol avec le butadiène. Elle permettrait donc bien de favoriser la nucléophilie du polyol. Notons que les faibles activités sont aussi dues à la pression plus faible de butadiène.

4. Cinétique avec un excès de phase aqueuse

Dans le cas suivant, le rapport volumique glycérol/soude de 2,5 est inversé. Le volume de solution de soude est plus grand que celui du glycérol, ce qui devrait ralentir la réaction étant donné les résultats observés avec un volume identique de glycérol et de solution de soude.

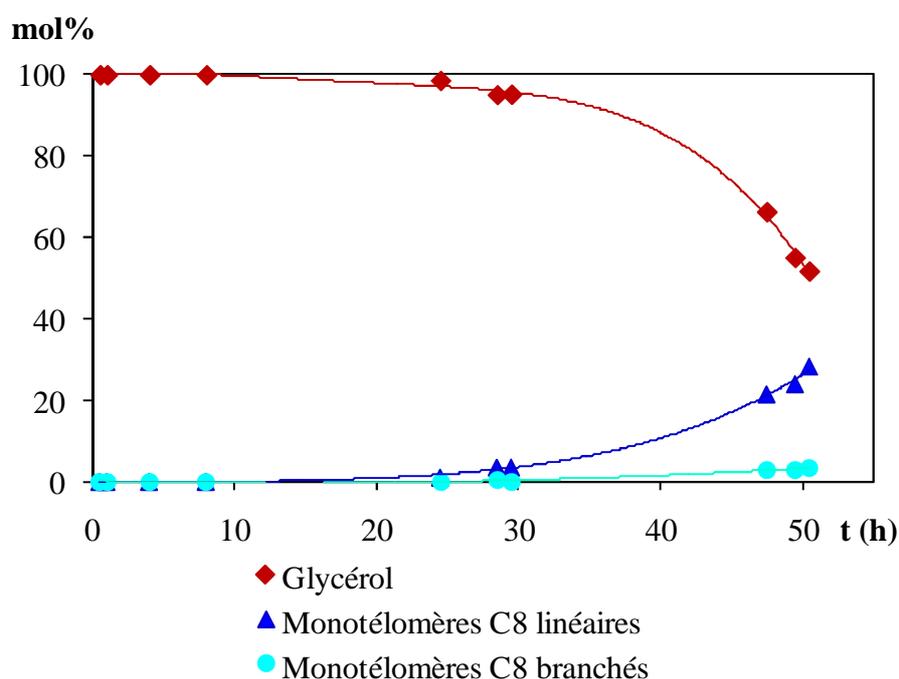


Figure 46 : Cinétique avec le rapport volumique $\text{NaOH/glycérol} = 2,5$.

Comme précédemment avec l'eau sans soude, la réaction démarre après une trentaine d'heures, après quoi la quantité de glycérol diminue et celle en monotélomères linéaires

augmente, la réaction est amorcée. La consommation du glycérol est moins brutale que celle ayant lieu avec une quantité plus faible de solution de soude molaire. En ce qui concerne les ditélomères, ils apparaissent en très petite proportion quelques heures après les monotélomères linéaires avec une évolution très faible au cours du temps. Leur quantité atteint respectivement 4 et 3 mol% pour les ditélomères **3** et **4** au bout de 50h.

Il semble qu'une fois la télomérisation amorcée avec la synthèse des monotélomères linéaires, celle-ci évolue plus rapidement. En effet, l'augmentation de la quantité de monotélomères est de plus en plus importante au cours du temps.

La dilution du milieu empêche la télomérisation de démarrer aussi rapidement que dans les cas précédent. Le butadiène peu soluble dans l'eau aurait des difficultés à se coordonner au complexe de palladium soluble dans l'eau à cause de la présence de la TPPTS.

5. Conclusion

Les études cinétiques nous ont permis de mettre en évidence certains aspects mécanistiques de la réaction de télomérisation. Tout d'abord, les éthers d'octadiényle sont synthétisés de manière consécutive : le ditélomère se forme à partir du monotélomère linéaire et le tritélomère à partir du ditélomère.

Ensuite, la soude influe sur la rapidité de la synthèse des télomères. En effet, sa présence en milieu peu dilué permet une avancée rapide de la réaction avec une conversion du glycérol de 97% avec des sélectivités de 28% en monotélomères et de 60% en ditélomères.

Enfin, la dilution du milieu diminue fortement la réactivité. Ceci serait dû à une plus grande dilution du catalyseur en phase aqueuse qui, étant donné le manque de solubilité du butadiène, aurait du mal à coordonner ce dernier.

La période d'induction mise en évidence dans la première cinétique reste inexplicée. Afin de vérifier s'il s'agit d'un problème de réduction du catalyseur ou un problème de coordination du butadiène sur le complexe palladié, des études RMN ont été réalisées.

II. REDUCTION DU PRECURSEUR CATALYTIQUE PAR LES PHOSPHINES ET FORMATION DU COMPLEXE PALLADIUM ZEROVALENT

La réduction du palladium (II) en palladium (0), dont le mécanisme est mentionné dans le chapitre bibliographique, est observable en RMN du phosphore grâce à la présence de la phosphine qui à la fois réduit et coordonne le palladium.

Afin de suivre l'évolution des complexes pouvant être formés lors de la réduction et de la télomérisation, plusieurs suivis RMN ont été réalisés.

1. Suivi de la réduction du palladium à différentes températures

a. RMN de la TPPTS

Le spectre RMN de la TPPTS utilisée dans les différentes expériences est présenté ci-dessous. On ne note que la présence du signal à -6 ppm qui correspond à la phosphine, l'oxyde ($\delta = 35$ ppm) n'est pas présent.

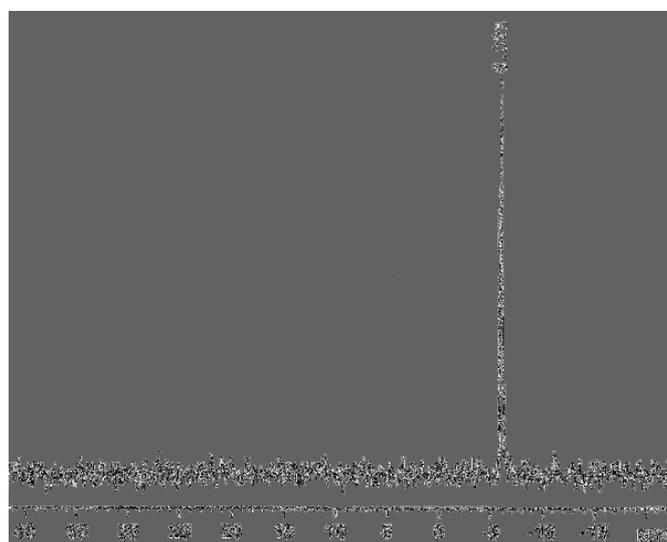


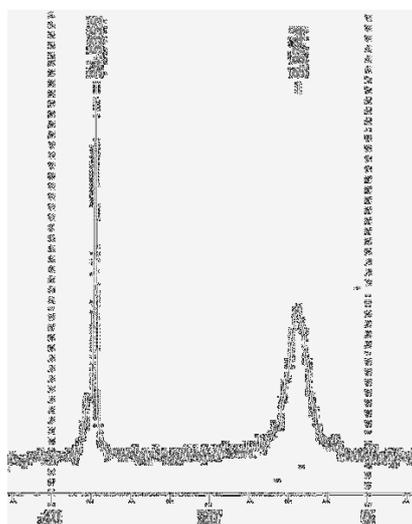
Figure 47 : Spectre RMN ³¹P de la TPPTS.

Plusieurs expériences ont été réalisées afin de déterminer les conditions de réduction du précurseur palladié à température ambiante et à 80°C. Pour cela, nous introduisons dans un tube RMN sous azote $1,78 \cdot 10^{-5}$ moles de Pd(acac)₂, cinq équivalents de TPPTS et un volume

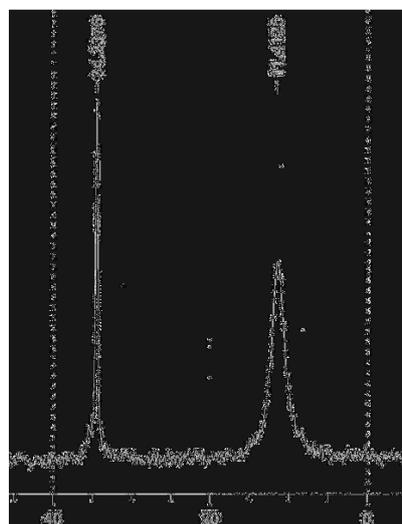
de D₂O de 0,9 mL afin de nous placer dans les mêmes proportions que lors des réactions. Les RMN du phosphore vont nous permettre de suivre l'évolution de la phosphine au cours de la réduction du palladium et de sa coordination.

b. Réduction à température ambiante

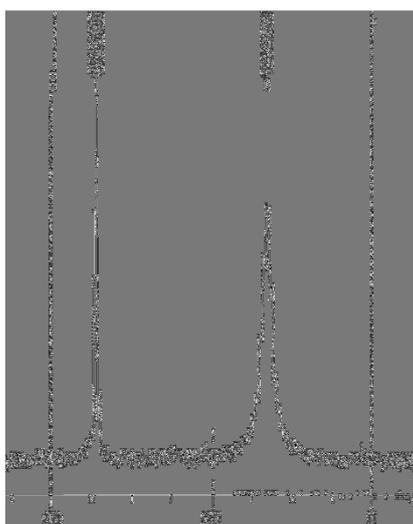
Un suivi d'environ 14 heures à 20°C a tout d'abord été réalisé. Les analyses ont été faites à des intervalles de 15 minutes environ. Le premier spectre présenté a été fait 1 heure après le mélange de la phosphine et du précurseur au palladium. Les spectres suivants témoignent de l'évolution du complexe au cours du temps.



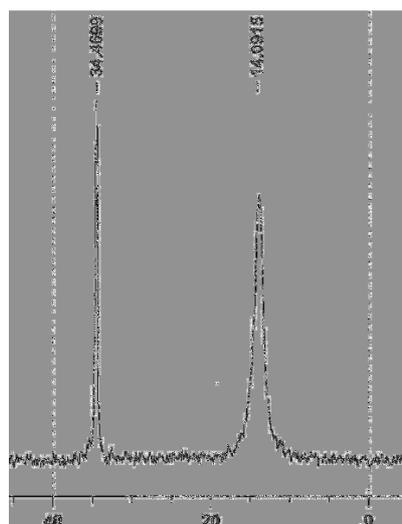
(a) 1h



(b) 2h



(c) 4h



(d) 6h

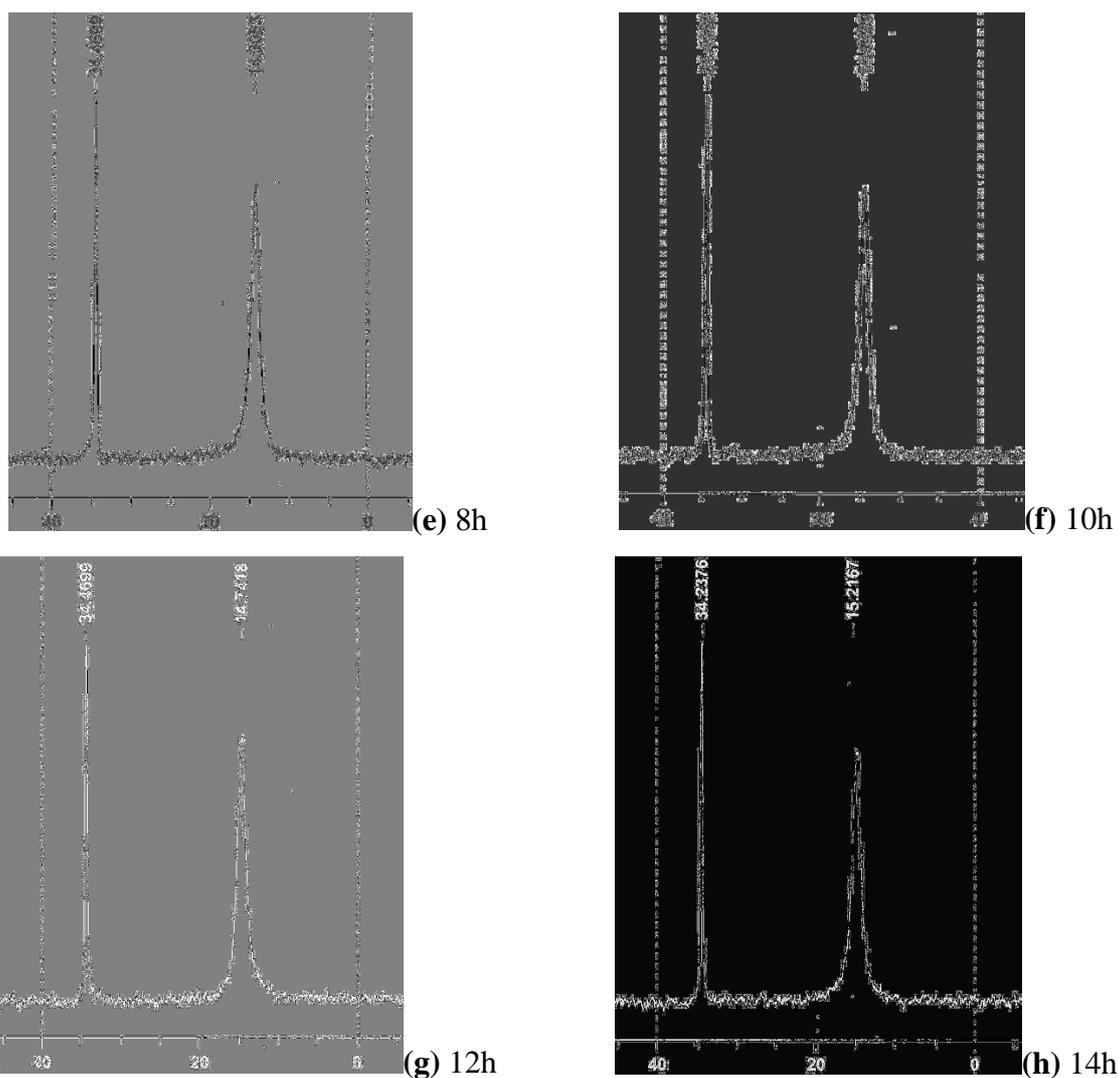


Figure 48 : Suivi RMN ^{31}P de la formation du complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ à température ambiante.

On constate sur les spectres la présence de deux signaux : l'un à environ 34 ppm correspond à l'oxyde de TPPTS, l'autre de déplacement chimique variant en fonction du temps correspondant au complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$. La largeur de ce signal est importante en début d'expérience, cependant il s'affine considérablement au cours du temps.

Binkowski et coll.¹⁰⁰ ont étudié la réduction et la coordination de l'acétate de palladium par la TPPTS. Ils ont observé un pic d'oxyde à 35,7 ppm, et un pic large à 19,5 ppm correspondant au complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$.

¹⁰⁰ C. Binkowski, J. Cabou, H. Bricout, F. Hapiot, E. Monflier ; *J. Mol. Catal., A*, **2004**, 215, 23-32.

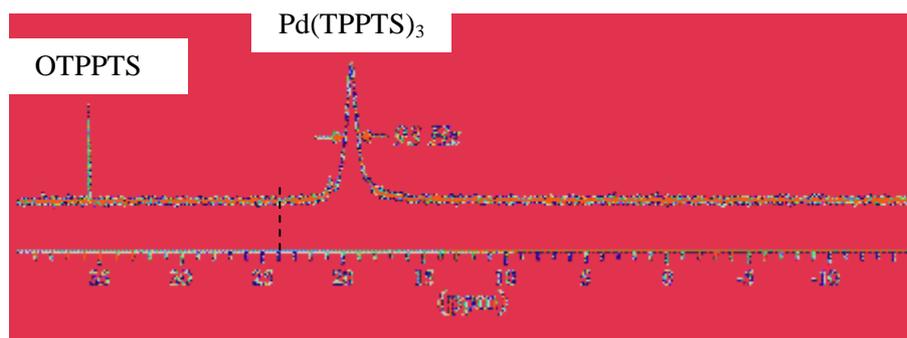


Figure 49 : RMN ^{31}P du mélange $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ et d'un excès de TPPTS de 10%.

La largeur du pic de $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ est expliquée par la présence de l'excès de TPPTS, il s'agit en fait d'un signal moyen dû à l'équilibre entre la TPPTS libre et le complexe, un échange rapide ayant lieu entre ces deux espèces.

Par ailleurs, lors de leurs études sur la carbonylation du bromobenzène en milieu biphasique, Monteil et coll.¹⁰¹⁻¹⁰² ont obtenu le complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ à partir du complexe $[\text{Pd}(\text{Ph})\text{Br}(\text{TPPTS})_2]$. Ce complexe a été analysé à la fois en IR, analyse élémentaire et RMN ^{31}P . Dans ce dernier cas, le déplacement chimique correspondant est $\delta = 24,0$ ppm. Celui-ci correspond à un signal dynamique entre le complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_2$ et une phosphine libre. Par simple ajout de TPPTS, le déplacement chimique du complexe diminue : pour un rapport molaire de TPPTS/Pd de 12,5, le signal apparaît à 3,2 ppm.

La largeur du signal que nous avons observé est donc due à l'excès de TPPTS et à l'échange de celle-ci avec le complexe. Ce qui signifie que, dans notre cas, l'échange est de moins en moins important au cours du temps, ce qui est en accord avec le fait qu'il y a de moins en moins de TPPTS libre.

En outre, l'évolution du déplacement chimique du complexe n'est pas constante au cours du temps. Quelques minutes après avoir fait le mélange phosphine/palladium, le déplacement chimique du complexe est de $\delta = 0,16$ ppm. Par ailleurs, on remarque que celui-ci augmente de moins en moins rapidement : lors des quatre premières heures (spectres (a) à (c)), le déplacement varie de 4,3 ppm, alors que pour les quatre heures suivantes (spectres (c)

¹⁰¹ F. Monteil, P. Kalck ; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 482, 45-51.

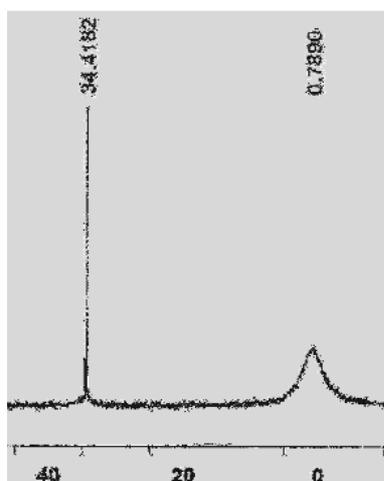
¹⁰² F. Monteil, L. Miquel, R. Queau, P. Kalck ; *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis, Ed. I.T. Horvath and F. Joo*, **1995**, 131-147.

à (e)), la différence des déplacements n'est que de 1,1 ppm. Des spectres (e) à (h), soit une durée de 6h, cette différence atteint 0,9 ppm. Cette variation des déplacements chimiques confirme la stabilité du complexe observé avec la largeur de pic.

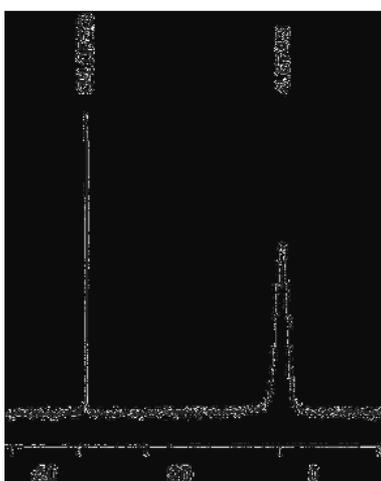
Le déplacement chimique maximal du complexe est de 15,2 ppm, valeur se rapprochant de celle de $\delta = 19,5$ ppm trouvée par Binkowski et coll. avec un excès de 10% en TPPTS. Cependant, cette valeur étant la réponse d'un signal moyen compris entre le déplacement chimique de la TPPTS et celui du complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ ($\delta = 24,0$ ppm), celle-ci peut varier de quelques ppm selon la quantité de phosphine présente dans le milieu.

c. Réduction à 80°C

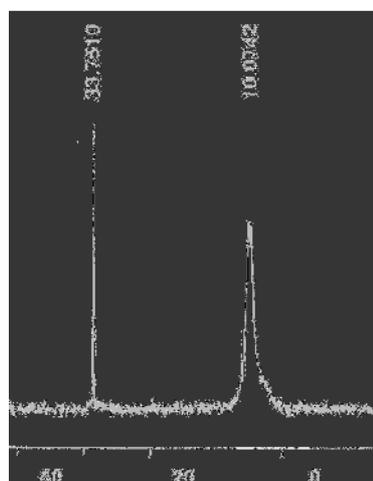
La réduction du catalyseur durant les expériences en autoclave et sous atmosphère de butadiène a lieu à la température de réaction, soit 80°C. Un suivi RMN ^{31}P a été réalisé à 80°C selon le même principe que le suivi réalisé à température ambiante.



(i) T ambiante



(j) 10 min (50°C)



(k) 20 min (80°C)

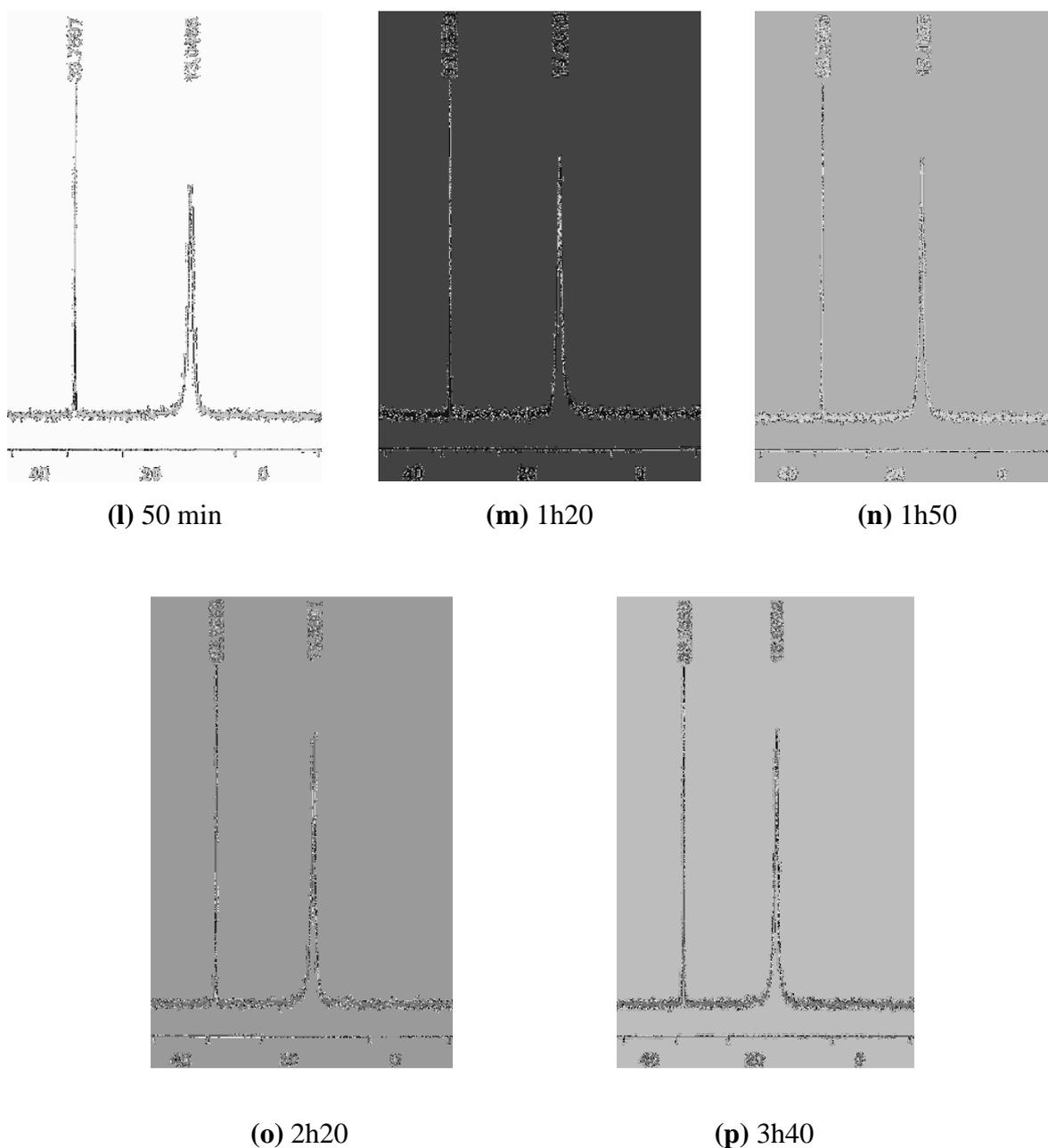


Figure 50 : Suivi RMN ^{31}P de la formation du complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ à 80°C .

A température ambiante, 10 minutes après le mélange palladium et phosphine, le déplacement chimique est de 0,8 ppm (spectre (i)). Un spectre intermédiaire a été fait à 50°C (spectre (j)) après quelques minutes de stabilisation à cette température, le signal observé est à 4,7 ppm, et une fois à 80°C , il atteint 10,1 ppm (spectre (k)). Après 1h50 (spectre (n)), on obtient sensiblement la même valeur de déplacement que celle obtenue après 14h à

température ambiante, celle-ci variant très peu après ce temps. On constate également que le pic s'affine très rapidement après quelques minutes de réaction.

La réduction du palladium s'effectue donc rapidement à 80°C, c'est-à-dire dans des conditions expérimentales de température identiques à celles utilisées dans les réactions de télomérisation effectuées sous atmosphère de butadiène. Il apparaît ainsi que la période d'induction observée ne correspond pas au processus de réduction du palladium.

2. RMN ³¹P sous pression de butadiène

a. Mise en œuvre

Pour réaliser les analyses RMN sous pression de butadiène, on a utilisé un tube en saphir de 5 mm de diamètre équipé d'un système de vanne haute pression. Ce système vissé sur le tube a permis de condenser le butadiène à basse température après y avoir introduit la solution contenant le complexe Pd(TPPTS)₃. Ce type de tube en saphir est capable de supporter une pression de 200 bars et une température allant de -60°C à 200°C.

La solution contenant le complexe Pd(TPPTS)₃ a été obtenue à partir de 1,8.10⁻⁵ mol de Pd(acac)₂ (5,4 mg) et 5 équivalents de TPPTS auxquels on a ajouté dans 0,9 mL de D₂O dégazée. Cette solution a été agitée une nuit à température ambiante.

b. RMN sous pression

Les analyses RMN sous pression de butadiène ont été faites à 400MHz. Elles nous permettent de voir l'influence du butadiène lorsque celui-ci se coordonne sur le complexe catalytique. Le spectre phosphore suivant représente le complexe obtenu à une pression de butadiène de 2 bars (relatif) avec un excédent de butadiène liquide.

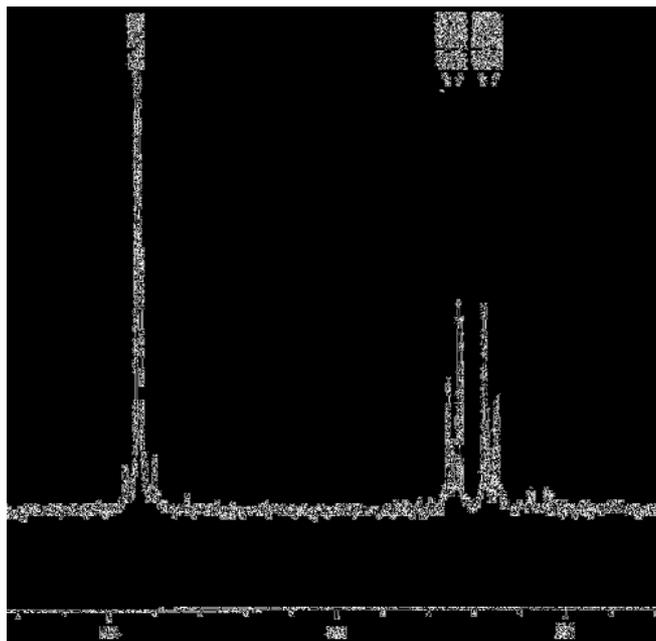


Figure 51 : Spectre RMN ^{31}P sous pression de butadiène.

De manière surprenante, on constate sur le spectre, en plus du pic d'oxyde, un doublet dédoublé à des déplacements chimiques compris entre 27,5 ppm et 26,5 ppm. Le spectre étant découplé du proton, ce multiplet ne peut venir que d'un couplage ^{31}P - ^{31}P . Or, selon le cycle catalytique présenté dans le chapitre I, seul le complexe $\text{Pd}^{\text{II}}(\eta^1, \eta^3\text{-octadiényle})$ pourrait convenir. Mais ce type de complexe ne correspond pas pour le couplage observé qui nécessite deux phosphines.

Pour expliquer le doublet dédoublé, on ne peut invoquer que des complexes comportant deux phosphines non équivalentes. Plusieurs exemples de ce type de complexe ont été recensés sans la littérature.

Kuntz et coll.¹⁰³⁻¹⁰⁴ ont étudié les complexes de palladium obtenus en présence de butadiène dans l'eau. Sous atmosphère de butadiène, celui-ci étant soluble dans l'eau à une concentration de 3,7 mM, il peut réagir avec le complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ à température ambiante et donne des produits différents en fonction du pH du milieu. A pH acide (3 et 5), la complexation est plus rapide qu'à pH 7 ou 9 et conduit aux complexes cationiques suivants :

¹⁰³ E. Kuntz, J.-M. Basset, D. Bouchu, G. Godard, F. Lefebvre, N. Legagneux, C. Lucas, D. Michelet ; *Organometallics*, **2010**, 29, 523-526.

¹⁰⁴ J.M. Basset, D. Bouchu, G. Godard, I. Karamé, E. Kuntz, F. Lefebvre, N. Legagneux, C. Lucas, D. Michelet, J.B. Tommasino ; *Organometallics*, **2008**, 27, 4300-4309.

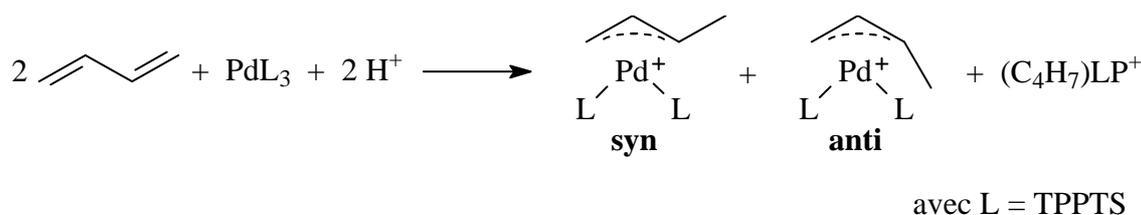


Schéma 30 : Complexes cationiques issus de la coordination du butadiène sur le palladium.

A pH 5, le complexe **syn** est majoritaire par rapport au complexe **anti** avec un ratio de 90/10. En RMN ^{31}P , le complexe **syn** apparaît sous la forme d'un singulet à 27,7 ppm, alors que le complexe **anti** est caractérisé par un doublet dédoublé avec un effet de toit visible à des déplacements de 27,0 ppm et 25,4 ppm et une constante de couplage de 40 Hz. Différents sels de phosphonium formés lors de la réaction ont un signal bien distinct de ceux des complexes cationiques du palladium sous forme de singulet à des déplacements chimiques à 21,4 ppm, 22,2 ppm et 27,1 ppm.

Le complexe **anti** pourrait correspondre au signal obtenu dans notre cas, de même que la valeur du couplage. Cependant, aucun singulet n'est observé aux alentours de 27,7 ppm, le complexe **syn** n'est donc pas présent. Bien que le ratio **syn/anti** varie selon le pH, aucune indication n'est donnée sur l'absence d'un des deux complexes. Le signal observé ne semble donc pas provenir du complexe **anti**. Il est toutefois noté que ces deux complexes donnent accès aux télomères C4 formés minoritairement en début de réaction.

Récemment, Mesnager et coll.⁵⁷ ont étudié l'évolution du complexe $[(\pi\text{-allyl})\text{Pd}(\text{TPPTS})_2]^+\text{Cl}^-$ utilisé pour la télomérisation du butadiène par le méthanol en fonction du ratio phosphine/palladium. Par ailleurs, ils ont proposé un cycle catalytique pour la télomérisation du butadiène par le méthanol avec le complexe $[(\pi\text{-allyl})\text{Pd}(\text{TPPTS})_2]^+\text{Cl}^-$ et différentes phosphines. Il s'avère qu'après l'attaque du nucléophile, dans ce cas le méthanol, un intermédiaire allylique comportant deux phosphines est présenté.

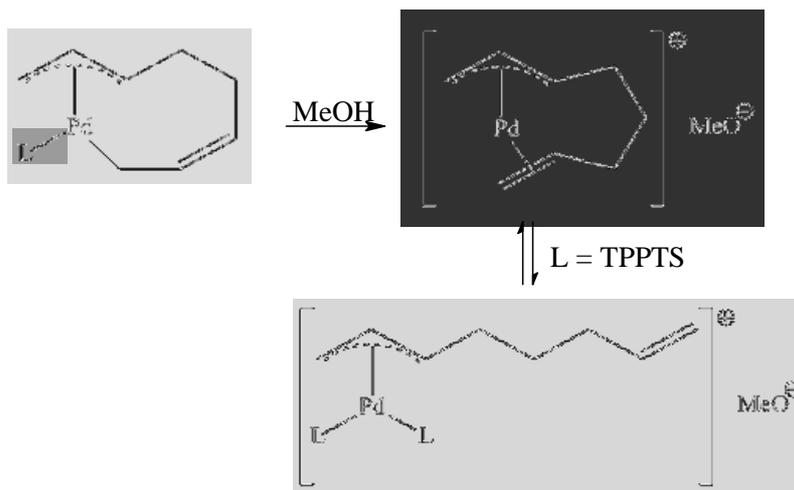


Schéma 31 : Complexes cationiques formés après attaque du méthanol.

Dans notre cas, le glycérol n'est pas présent dans le milieu et ne peut être introduit dans le tube étant donné l'étroitesse de la vanne fermant celui-ci et la viscosité du glycérol. Cependant, étant en présence de D₂O, le contre-cation pourrait provenir de celle-ci.

Ce complexe palladium cationique à chaîne C8 a également été décrit par Vollmüller et coll.¹⁰⁵ et analysé en RMN ³¹P. Il s'avère que le signal correspondant est un doublet dédoublé de type AB avec des déplacements chimiques de δ_A = 24,68 ppm et δ_B = 24,26 ppm. La constante de couplage J_{A-B} est de 41,6 Hz.

Par conséquent, le complexe que nous avons obtenu pourrait être le suivant :

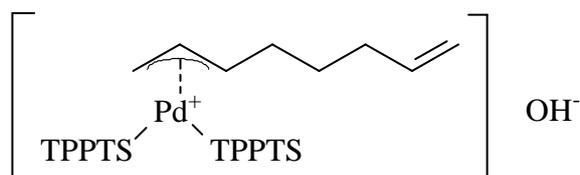


Figure 52 : Complexe (π-allyl)octadiényl palladium.

¹⁰⁵ F. Vollmüller, J. Krause, S. Klein, W. Mägerlein, M. Beller ; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 8, 1825-1832.

Après dégazage du butadiène du tube RMN, un autre spectre a été réalisé pour observer une éventuelle évolution du complexe. Le spectre obtenu est identique à celui obtenu à 2 bars de pression, ce qui atteste de la stabilité de ce complexe en solution.

Nous avons analysé l'évolution de ce dernier en présence de glycérol.

3. Evolution du complexe en présence de glycérol

La réduction du catalyseur a été effectuée dans le D₂O sous atmosphère de butadiène à 80°C et une pression de 1 bar grâce au montage utilisé pour les cinétiques. Des échantillons ont été prélevés pour les analyses RMN du phosphore. Les spectres suivants témoignent de l'évolution de la réduction et la formation du complexe à différents temps. Après 20h, le glycérol a été ajouté, le spectre étant réalisé 1h après.



(q) 3h



(r) 6h



(s) 20h *

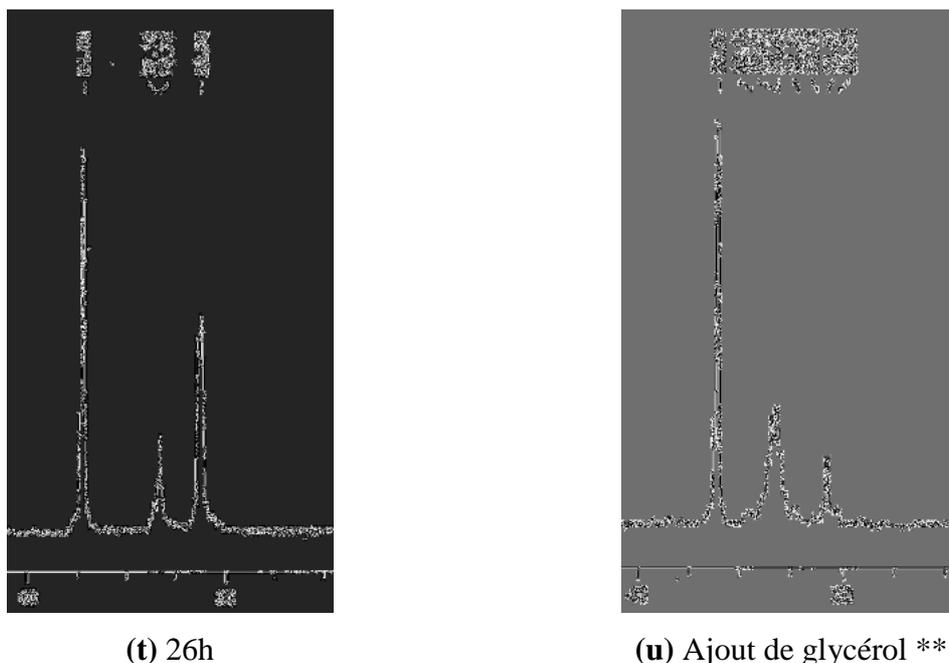


Figure 53 : Suivi RMN ^{31}P de la formation du complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ sous atmosphère de butadiène et après ajout du glycérol.

Pour tous ces spectres, le pic de l'oxyde de TPPTS à $\delta = 34$ ppm sert de référence. Pour les spectres (s) et (u), celui-ci varie de 2 ppm. Par conséquent, les déplacements des pics étant proches, une correction s'impose : il faut retrancher 2 ppm pour le spectre (s)(*) et en ajouter 2 pour le spectre (u) (**).

Après 3h sous 1 bar de butadiène à 80°C (spectre (q)), on retrouve le pic de $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ à $\delta = 16,1$ ppm déjà observé lors des deux premières expériences. Sur le spectre (r), on constate que le singulet a un déplacement de $\delta = 18,3$ ppm, alors qu'il atteint un déplacement chimique de 22,5 ppm au bout de 20h à 80°C sous atmosphère de butadiène (spectre (s)).

Cette dernière valeur est très proche de celle observée par Monteil et coll.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ qui ont synthétisé le complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$. Dans ce cas, le déplacement chimique correspondant est $\delta = 24,0$ ppm.

On en déduit donc que la réduction du palladium n'était donc totale lors des deux premiers suivis RMN réalisés à température ambiante et à 80°C . Par ailleurs, sur le spectre (t),

on remarque l'apparition d'autres pics à $\delta = 26,7$ ppm et $\delta = 27,1$ ppm, alors que l'intensité du signal correspondant au complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ diminue.

Après 20h, on observe l'apparition de deux autres pics : l'un à 37,7 ppm juste après le pic d'oxyde et l'autre à 29,1 ppm. En accord avec le cycle catalytique proposé par Benn et coll.¹⁰⁶, le signal à 37,7 ppm pourrait correspondre au complexe (1) et celui à 29,1 ppm au complexe (2) :

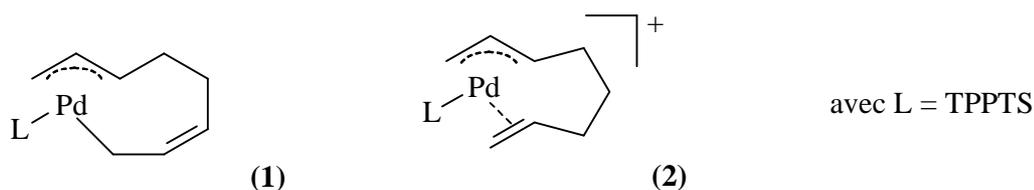


Figure 54 : Complexes (1) et (2) correspondant aux pics à 37,7 ppm et 29,1 ppm sur le spectre (s).

Cette présomption est confirmée par le fait que le pic à 37,7 ppm disparaît sur le spectre (t). En revanche, un autre pic apparaît à 26,7 ppm résultant d'un complexe formé en équilibre avec le complexe (2). Plusieurs complexes peuvent correspondre à ce signal :

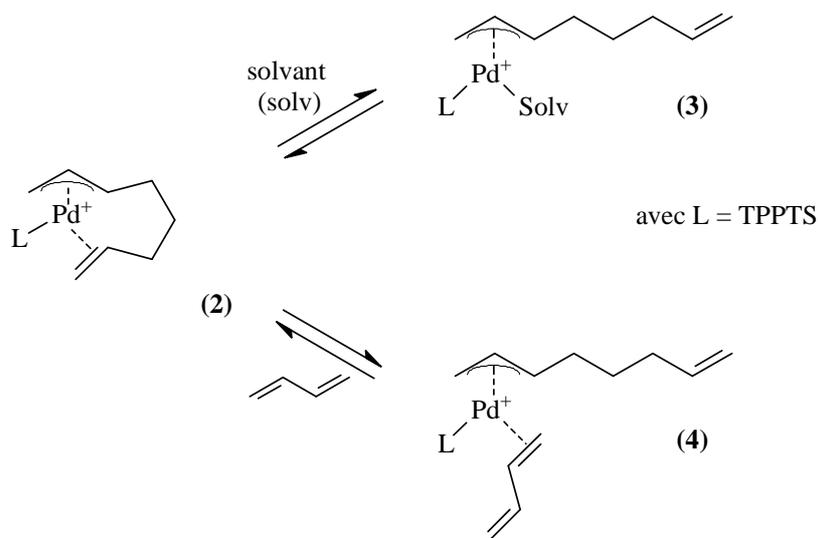


Schéma 32 : Equilibres pouvant avoir lieu avec le complexe (2).

¹⁰⁶ R. Benn, P.W. Jolly, R. Mynott, B. Raspe, G. Schenker, K.P. Schick, G. Schroth ; *Organometallics*, **1985**, 4, 1945-1953.

Dans le cas d'un équilibre en présence d'une autre phosphine, il s'agirait du complexe obtenu lors de la RMN sous pression de butadiène (figure 55). Or aucun doublet dédoublé n'apparaît sur le spectre (t). La RMN ^{31}P réalisée sous atmosphère de butadiène et celle réalisée sous pression de butadiène (où le butadiène est liquide) donne donc accès à des complexes différents. Ceux-ci se forment donc selon les conditions utilisées.

Après l'ajout de glycérol, on observe un doublet mal résolu à 26,9 ppm et 26,4 ppm qui correspond à la superposition de deux signaux correspondant aux complexes portant le nucléophile avant la formation des télomères.

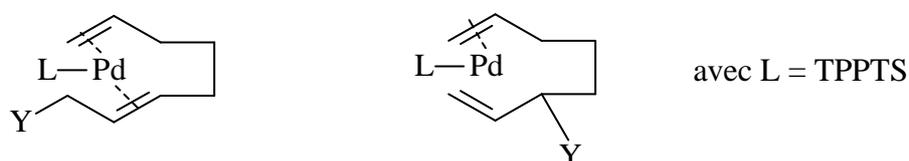


Figure 55 : Intermédiaires de réaction comportant la phosphine L et le nucléophile HY

4. Conclusion

Les expériences RMN nous ont permis d'observer l'intermédiaire obtenu avant coordination du butadiène et ceux obtenus après ajout de butadiène et de glycérol. Le complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ a un déplacement chimique variant selon le nombre de phosphines présentes.

L'ajout de butadiène donne accès à plusieurs types de complexes selon les conditions mises en œuvre pour la réalisation des tubes et notamment à des complexes cationiques pour les analyses RMN sous pression en présence de butadiène liquide. Une succession d'intermédiaires a pu être identifiée en présence de butadiène gazeux et à plus haute température. L'ajout de glycérol provoque l'apparition d'autres complexes.

CHAPITRE IV :

TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LE GLYCEROL EN MILIEU ORGANIQUE : SYNTHESE DES ETHERS DE BUTENYLE

Les éthers de butényle sont les télomères obtenus minoritairement dans la réaction de télomérisation. Etant peu décrits dans la littérature contrairement aux éthers d'octadiényle, nous nous sommes intéressés à leur synthèse sélective catalysée par différents métaux. Cependant, tous les exemples recensés témoignent d'éthers de monoalcools.

Notre objectif premier était de faire des éthers de glycérol à chaînes C4, mais nous avons d'abord effectué la réaction de télomérisation sur divers monoalcools avant de chercher à généraliser les résultats avec le glycérol, leur réactivité semblant plus grande que celle de ce dernier.

I. CATALYSE AU RHODIUM

1. Avec les alcools simples

Une synthèse d'éthers de butényle a été décrite par K.C. Dewhirst⁶³ en 1966 par télomérisation de l'isoprène ou du butadiène par l'éthanol. Elle met en œuvre, comme catalyseur, le trichlorure de rhodium seul sans aucun ligand associé, celui-ci étant dissous dans l'alcool pur.

Nous avons testés quatre alcools en présence de rhodium et de butadiène dans les conditions décrites dans la littérature. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Entrée	Alcool	Conversion (%)	Sélectivités (%)					Rdt C4 (%)
			C4 branché	C4 linéaire	Dimères cycliques	Octatriènes	C8	
68	MeOH	100	85	12	0	0	3	97
69	EtOH	72	82	11	3	2	2	67
70	<i>i</i> PrOH	17	52	17	0	10	25	12
71	<i>t</i> BuOH	10	0	0	17	83	0	0

Conditions : Alcool = 10 mL ; but = 11,1 mmol ; but/Rh = 60 ; T = 60°C ; t = 17h.

Tableau 36 : Conversion et sélectivités obtenues par catalyse au rhodium avec différents alcools simples.

Les produits obtenus sont les éthers de butényle, ainsi que les éthers d'octadiényle et les dimères linéaires (octa-1,3,7-triènes) et cycliques du butadiène. La conversion est calculée

par rapport au butadiène celui-ci étant en défaut, la réaction est effectuée en milieu alcoolique pur.

Dans le cas du méthanol, la conversion du butadiène est élevée, avec une sélectivité en éthers de butényle de 97% et un rapport télomères branchés/linéaires de 7. Les 3% restants correspondent aux télomères à chaîne C8. Avec l'éthanol, ce rapport branché/linéaire est également de 7, mais la conversion est plus faible (72%). On note la présence de 5% de dimères de butadiène et 2% d'éthers d'octadiényle.

Dans les mêmes conditions, Dewhirst avait obtenu, avec l'éthanol, une conversion du butadiène de 53% avec des sélectivités de 86% en C4 branchés et 14% en C4 linéaires. Les sélectivités obtenues sont identiques, mais notre conversion est plus élevée de 19%. Nous n'avons pas eu de trace du *trans*-2-éthoxy-3-méthylidène-5-heptène que Dewhirst avait obtenu en très petite quantité (négligée lors du calcul des sélectivités).

Avec l'*isopropanol*, la conversion du butadiène et la sélectivité en télomères C4 sont plus faibles qu'avec les alcools primaires, respectivement 17% et 69%. Les télomères C8 ont une sélectivité de 25%, nettement plus élevée que celle obtenue avec le méthanol et l'éthanol.

En ce qui concerne le *tert*-butanol, aucun télomère n'est obtenu, seuls les dimères du butadiène sont synthétisés.

On remarque que la réactivité du rhodium diminue avec le nombre de carbones pour les alcools primaires, et également avec la classe de l'alcool, un alcool tertiaire ne réagissant pas avec le butadiène pour donner des télomères.

2. Avec le glycérol

Le choix d'un solvant a été nécessaire pour réaliser la réaction avec le glycérol, celui-ci étant trop visqueux, il ne peut être utilisé seul. Cependant, le glycérol est soluble dans peu de solvant organique à part les alcools, le choix s'est donc porté sur le *tert*-butanol étant donné qu'il ne réagit pas dans la réaction de télomérisation.

Entrée	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		6 + 7	1	2
72	7	100	0	0

Conditions : t BuOH = 10 mL, gly = 7,4 mmol, but = 11,1 mmol, but/Rh = 60.

Tableau 37 : Conversion et sélectivités obtenues par catalyse au rhodium avec le glycérol.

Ce tableau ne prend pas en compte les octatriènes formés en minorité lors de cette réaction. Le glycérol étant le réactif en défaut dans ce cas, la conversion est calculée par rapport à celui-ci.

La sélectivité en éthers de butényle de glycérol est de 100%, mais avec une conversion très faible de 7%. Aucun éther d'octadiényle n'est formé ici.

Le manque de réactivité du catalyseur au rhodium avec le glycérol peut être dû au fait qu'il s'agisse d'un polyol. Par ailleurs, le chlorure de rhodium parfaitement soluble dans les alcools simples, ne l'est pas dans le cas du glycérol. En effet, le milieu réactionnel est opaque et non limpide comme le montrent les photos ci-après.

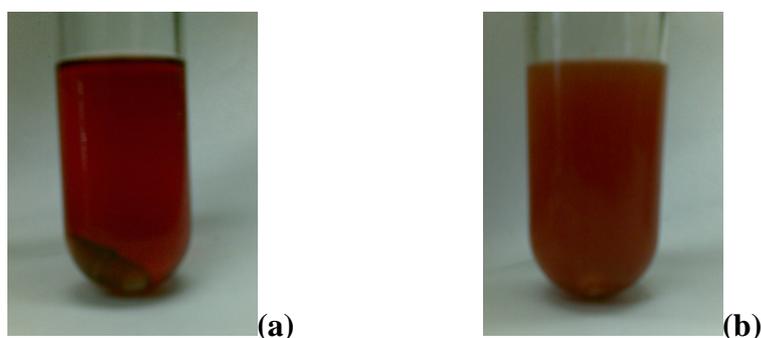


Figure 56 : (a) RhCl₃ dissout dans t BuOH - (b) RhCl₃ dissout dans le mélange glycérol + t BuOH.

La catalyse au rhodium semble peu adaptée pour la synthèse d'éthers de butényle de glycérol. En effet, la réactivité du catalyseur est très faible malgré la quantité importante utilisée.

3. Mécanisme

Dewhirst⁷⁶ a proposé plusieurs complexes susceptibles de donner les produits de la télomérisation et pouvant être obtenus selon les conditions expérimentales à partir du trichlorure de rhodium et des diènes en présence d'éthanol. Tous ces complexes dérivent d'un seul complexe formé grâce à l'oxydation de l'éthanol en éthanal.

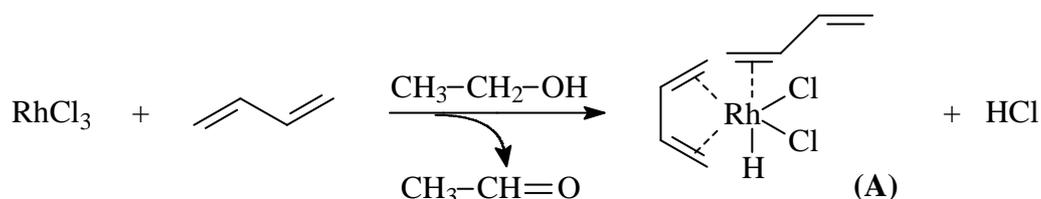


Schéma 33 : Formation du complexe au rhodium après l'oxydation de l'éthanol.

A une température de réaction relativement basse, proche de la température ambiante, le complexe **(A)** peut coordonner une deuxième entité butadiène après l'élimination de HCl.

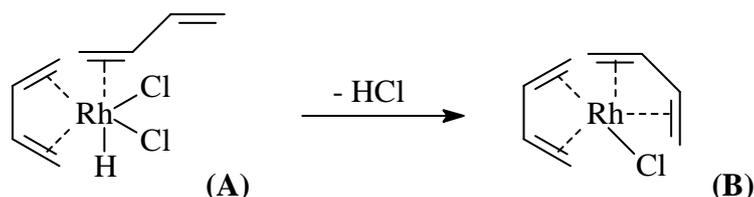


Schéma 34 : Formation du complexe à température ambiante.

A des températures de réaction plus élevées, le complexe **(A)** donne accès en deux étapes à un complexe bimétallique de rhodium **(D)**.

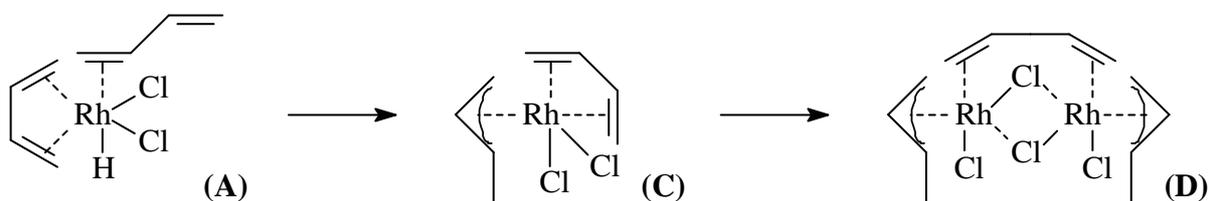


Schéma 35 : Formation du complexe bimétallique à température plus élevée.

Powell et coll.¹⁰⁷ ont également obtenu le complexe (**D**). Ce type de complexe avait déjà été décrit par Cramer¹⁰⁸ avec quatre molécules d'éthylène remplaçant les deux diènes. Les complexes (**C**) et (**D**) peuvent tous deux conduire à des éthers de butényle.

Avec un excès de butadiène par rapport à l'alcool, le complexe (**A**) peut conduire à des complexes pouvant mener à des éthers d'octadiényle (**F**).

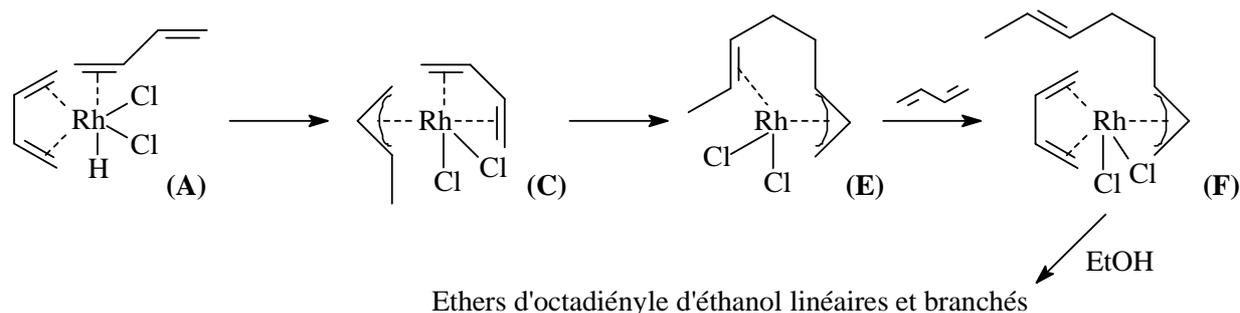


Schéma 36 : Formation des complexes conduisant aux éthers d'octadiényle en présence d'un excès de butadiène et à température élevée.

Dans notre cas, les réactions ont été réalisées avec un défaut de butadiène par rapport à l'alcool, ce qui explique la faible sélectivité en télomères C8 obtenue avec le méthanol et l'éthanol. Par conséquent, la température de réaction étant de 60°C, les complexes pouvant conduire sélectivement aux télomères C4 après attaque de l'alcoolate sur les groupements allyles sont les complexes (**C**) et (**D**). Les dimères du butadiène, en quantité très faible voire nulle pour le méthanol et l'éthanol doivent être issus du complexe (**F**).

Par ailleurs, les conversions obtenues pour l'*isopropanol* et le *tert*-butanol (respectivement 17% et 10%) peuvent s'expliquer par la difficulté, voire l'impossibilité pour le *tert*-butanol, de s'oxyder en cétone, contrairement aux alcools primaires qui s'oxydent plus facilement en aldéhydes grâce à la température à laquelle se déroule la réaction. En outre, le *tert*-butanol ne pouvant s'oxyder en cétone, aucun télomère n'est synthétisé, seuls des octatriènes sont présents.

¹⁰⁷ J. Powell, B.L. Shaw ; *Chem. Comm.*, **1966**, 249, 323-325.

¹⁰⁸ R. Cramer ; *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 722-723.

II. CATALYSE AU NICKEL

Lors d'études effectuées au laboratoire sur la dimérisation du butadiène en milieu alcoolique et en présence de nickel et de ligands chiraux bis(aminophosphines), il avait été constaté que dans certains cas, de grandes sélectivités d'éthers de butényle étaient obtenues avec de bonnes conversions du butadiène¹⁰⁹. Nous avons donc exploré cette piste afin de synthétiser des télomères C4 de glycérol.

1. Synthèse des ligands bis(aminophosphines)

Ces ligands sont obtenus par phosphinylation des précurseurs diamines dans l'éther diéthylique à température ambiante en présence de triéthylamine¹¹⁰.

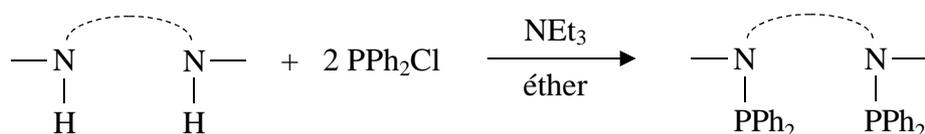


Schéma 37 : Synthèse des ligands bis(aminophosphines).

Deux ligands ont été synthétisés pour la catalyse au nickel : l'un à partir d'une diamine symétrique, l'autre chiral à partir d'une diamine chirale dérivée de la proline.

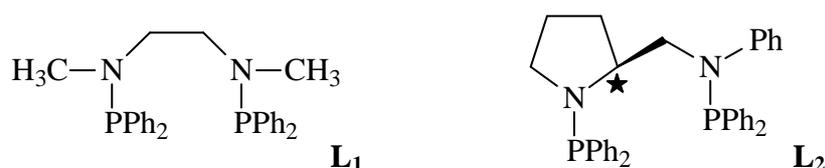


Figure 57 : Ligands de type diaminophosphine synthétisés pour la catalyse au nickel.

On peut penser qu'en utilisant le ligand chiral **L₂** on pourrait avoir des énantiomères. Cependant, nous n'avons pas essayé de déterminer d'excès énantiomériques, le but de notre travail étant juste de synthétiser sélectivement les éthers de butényle.

¹⁰⁹ Thèse Isabelle Margottin-Suisse ; Université des Sciences et Technologies de Lille, **1994**, n° d'ordre : 1274.

¹¹⁰ I. Suisse, H. Bricout, A. Mortreux ; *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 3, 413-416.

Un ligand analogue au ligand **L**₁, avec des substituants phényles à la place des méthyles a fait l'objet de tentatives de synthèse à température ambiante et à 0°C selon la procédure décrite par Balakrishna et coll.¹¹¹. Cependant, celui-ci s'oxyde inévitablement et n'a donc pas pu être synthétisé suffisamment pur.

2. Catalyse avec les alcools simples

Comme précédemment avec le rhodium, quatre alcools simples ont été testés avec les complexes catalytiques au nickel : le méthanol, l'éthanol, l'*isopropanol* et le *tertiobutanol*.

Le précurseur au nickel utilisé est l'acétylacétonate de nickel, réduit *in situ* par le borohydrure de sodium.

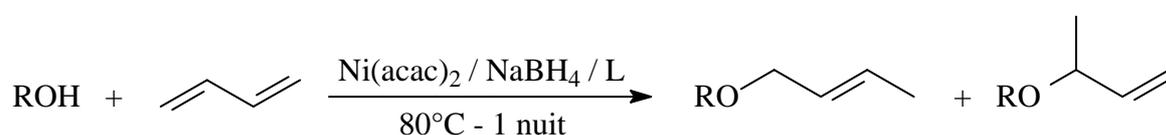


Schéma 38 : Réaction de télomérisation du butadiène par les alcools en présence de nickel.

Un excès en phosphine de 1,5 par rapport au nickel a été pris étant donné la réaction qu'il peut y avoir entre le ligand et l'alcool. En effet, il a été observé au laboratoire qu'à 80°C, la dissolution de la bis(aminophosphine) dans l'éthanol pouvait conduire à un échange intermoléculaire entre le ligand et l'alcool.

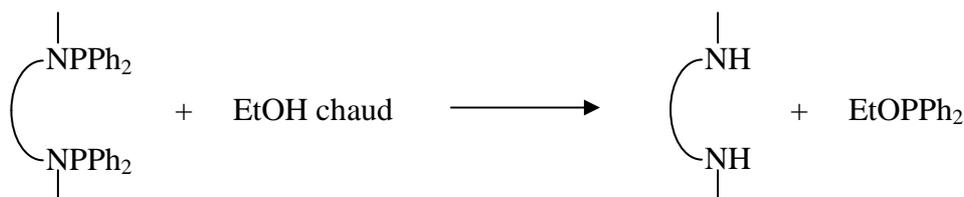


Schéma 39 : Echange intermoléculaire entre une bis(aminophosphine) et l'éthanol.

Cet échange a pu être mis en évidence par RMN ³¹P grâce au déplacement chimique de l'espèce EtOPPh₂ à δ = 113,0 ppm. Afin de nous assurer que cet échange ne perturbe pas la chélation du ligand sur le nickel, nous avons réalisé une RMN du phosphore sur un échantillon contenant le ligand **L**₂, le précurseur au nickel et le borohydrure de sodium dans l'éthanol, le tout étant chauffé à 80°C pendant dix minutes. On observe un signal à 110,8 ppm

¹¹¹ M.S. Balakrishna, R.M. Abhayankar, J.T. Mague ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1407-1412.

correspondant à l'espèce EtOPPh₂ peu intense qui justifie l'excès de phosphine de 1,5 par rapport au nickel.

Le tableau suivant présente les résultats de la catalyse.

Entrée	Alcool	Ligand	Conversion (%)	Sélectivités (%)				Rdt C4 (%)
				C4 branché	C4 linéaire	Octatriènes	C8	
73	MeOH	L ₁	29	61	6	34	3	20
74		L ₂	15	61	9	35	0	10
75	EtOH	L ₁	86	50	8	23	19	50
76		L ₂	100	65	22	5	8	87
77	<i>i</i> PrOH	L ₁	100	28	19	35	21	47
78		L ₂	29	11	6	70	16	5
79	<i>t</i> BuOH	L ₁	8	19	13	49	21	3
80		L ₂	23	11	8	81	2	4

Conditions : Alcool = 10 mL, but = 11,1 mmol, but/Ni = 80, Ni:NaBH₄:ligand = 1:1:1,5 ;
T = 80°C ; t = 1 nuit.

Tableau 38 : Conversion et sélectivités obtenues par catalyse au nickel avec plusieurs alcools simples.

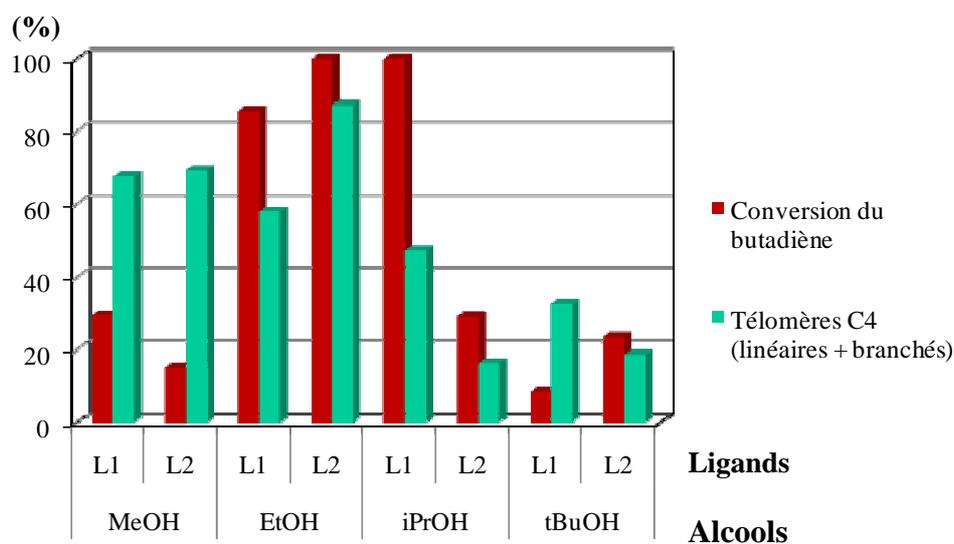


Figure 58 : Conversion et sélectivités en télomères C4 obtenues par catalyse au nickel avec plusieurs alcools.

On peut constater que les résultats varient beaucoup selon les alcools et les ligands. Les dimères cycliques du butadiène sont présents en très faibles quantités (< 0,5%), par conséquent, ils n'ont pas été répertoriés. Avec l'éthanol, on observe des conversions élevées (86% et 100%) avec les deux ligands bis(aminophosphines). La sélectivité en télomères C4 est plus basse avec le ligand L₁ (58%) qu'avec le ligand chiral L₂ (87%). Ce dernier permet à la fois de meilleures conversions et sélectivités en C4 en présence d'éthanol.

De manière surprenante, les conversions avec le méthanol sont beaucoup plus faibles (29% et 15%). Les sélectivités sont cependant proches des 70% quel que soit le ligand utilisé. Cette faible conversion par rapport à l'éthanol peut être expliquée par une réaction entre le méthanol et le borohydrure de sodium. En effet, plusieurs exemples dans la littérature témoignent de cette réaction notamment avec le méthanol¹¹²⁻¹¹³.



Schéma 40 : Réaction entre le méthanol et le borohydrure de sodium.

L'agent réducteur NaBH₄ est soluble dans le méthanol et l'éthanol. Il réagit rapidement avec le méthanol et beaucoup plus lentement avec l'éthanol. En effet, la production d'hydrogène est totale en présence de méthanol après 24 minutes à 60°C, alors qu'elle est inférieure à 2% en présence d'éthanol.

En ce qui concerne l'*isopropanol*, on obtient une conversion de 100% avec le ligand symétrique L₁, alors qu'elle est de 29% avec le ligand chiral L₂. Par ailleurs, le rendement en C4 est de 47% avec le ligand L₁ et de 5% avec le ligand L₂. Les télomères C8 ont des sélectivités inférieures aux octatriènes, mais elles ne sont pas négligeables (21% et 16%). La bis(aminophosphine) symétrique semble permettre une meilleure réactivité de l'alcool secondaire. Pour un alcool tertiaire tel que le *tertiobutanol*, les conversions sont faibles, et on obtient avec les deux ligands une majorité d'octatriènes en quantité variable (49% et 81%). La sélectivité de télomères C4 est de 8% avec le ligand L₁ et de 23% avec le ligand L₂.

¹¹² C.F. Lo, K. Karan, B.R. Davis ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 5478-5484.

¹¹³ H.C. Brown ; *J. Chem. Educ.*, **1961**, 38, 4, 173-179.

Afin de déterminer le rôle de la liaison N – P dans la synthèse d'éthers de butényle, deux phosphines bidentées sans fonction aminophosphine ont été testées pour la télorérisation du butadiène par l'éthanol : la diphénylphosphinobutane (DPPB) et la diphénylphosphinoéthane (DPPE).

Entrée	Ligand	Conversion	Sélectivités					Rdt C4 (%)
			C4 branché	C4 linéaire	Dimères cycliques	Octatriènes	C8	
81	DPPB	94	56	37	6	1	1	87
82	DPPE	0	-	-	-	-	-	0

Conditions : EtOH = 10 mL, but = 11,1 mmol, but/Ni = 80, Ni:NaBH₄:ligand = 1:1:1,5.

Tableau 39 : Conversion et sélectivités obtenues par catalyse au nickel avec l'éthanol et les phosphines bidentées sans fonction aminophosphine.

Une conversion de 94% est obtenue avec la DPPB avec une sélectivité en télomères C4 de 93%. On remarque ici une forte proportion de C4 linéaires par rapport au télomère C4 branchés plus importante que celle obtenue avec les bis(aminophosphines). Le rapport branché/linéaire est de 1,5 avec la DPPB alors qu'il est supérieur ou égal à 3 avec les bis(aminophosphines). Par ailleurs, on a une sélectivité de 6% en vinylcyclohexène et de 1% en octa-1,3,7-triènes.

En ce qui concerne la DPPE, la conversion du butadiène est nulle. Cette différence de réactivité pourrait être expliquée par la taille du cycle de chélation. En effet, celui-ci pour la DPPB, ainsi que pour les aminophosphines L₁ et L₂ est un cycle à 7 chaînons, alors que dans le cas de la DPPE, il est à 5. Les phosphines bidentées formant des pinces chélatantes sur le nickel, le cycle de chélation de 7 semble être plus efficace que celui à 5 pour la synthèse d'éthers de butényle.

Ces trois systèmes catalytiques ont été testés avec le glycérol.

3. Catalyse avec le glycérol

Comme précédemment, le glycérol a été dissous dans le *tertiobutanol* malgré la réactivité de celui-ci. Quel que soit le ligand utilisé (bis(aminophosphines) et DPPB), la réactivité du glycérol est nulle.

Le manque de réactivité du glycérol en présence de rhodium et de nickel ne permet donc pas la synthèse d'éthers de butényle, malgré la sélectivité importante obtenue avec l'éthanol.

4. Mécanisme

Commereuc et Chauvin⁶⁴ ont proposé un mécanisme faisant intervenir deux cycles catalytiques afin d'expliquer la formation des éthers de butényle et d'octadiényle, valables à la fois avec les catalyseurs au nickel et au palladium. Nous avons appliqué ce mécanisme à notre complexe catalytique Ni(acac)₂/bis(aminophosphine) ou diphosphine.

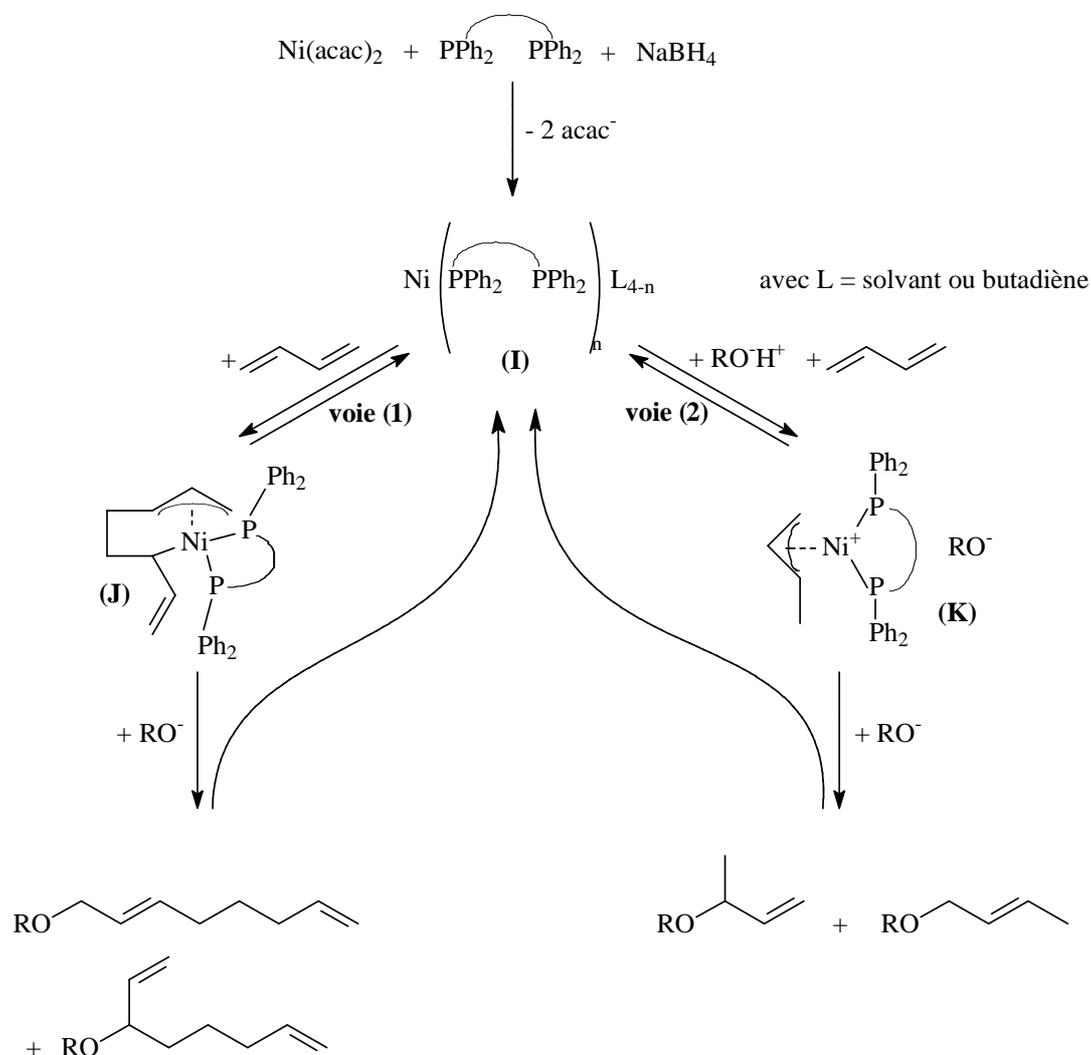


Schéma 41 : Cycles catalytiques au nickel permettant la formation des éthers d'octadiényle et de butényle.

Ce mécanisme présente de grandes similitudes avec le mécanisme proposé dans le chapitre bibliographique. Par ailleurs, le complexe (**K**) est similaire aux complexes **syn** et **anti** du palladium énoncé dans le chapitre III. En présence de la phosphine bidentée chélatant le nickel, la voie (**2**) est favorisée par rapport à la voie (**1**). En effet, la coordination du ligand dans la voie (**1**) donne un complexe plus encombré stériquement que celui obtenu dans la voie (**2**).

Par ailleurs, la formation du complexe conduisant aux C4 est issue de la protonation du complexe (**I**). Or, d'après Baker et coll.¹¹⁴, la présence d'un excès d'alcool favorise cette protonation du nickel et ainsi le complexe (**K**).

III. CATALYSE AU PALLADIUM

Nous avons vu dans le chapitre II que les réactions de télomérisation en présence de palladium conduisaient principalement aux éthers d'octadiényle, bien que des éthers de butényle soient formés au début de la réaction. Cependant, selon le précurseur catalytique et le ligand utilisé, la sélectivité peut être orientée vers les télomères à chaîne C4. Ainsi, Patrini et coll.⁶⁶ ont obtenu des éthers de butényle de méthanol en présence du précurseur [Pd(allyl)Cl]₂ et de la tri-*n*-butylphosphine. On rappelle ces conditions :

- MeOH = 1,11 mol ;
- Butadiène = 11,1 mmol ;
- But / Pd = 100 (avec Pd = [Pd(allyl)Cl]₂) ;
- P / Pd = 6 avec (P = PBu₃).

Etant donné le nombre important d'expériences que nous avons réalisées avec le palladium pour la synthèse d'éthers d'octadiényle, nous n'avons pas testé au préalable les différents alcools simples comme nous l'avons fait avec le rhodium et le nickel. Par ailleurs, les télomères C4 linéaires et branchés du glycérol ne sont pas différenciés étant donné qu'ils ne sont pas séparés par chromatographie en phase gaz.

¹¹⁴ R. Baker, A. H. Cook, T. N. Smith ; *J. C. S., Perkin Trans II*, **1974**, 1517.

Plusieurs montages ont été utilisés. En effet, la quantité de butadiène étant très faible, les réactions ont été faites dans un autoclave de 60 mL, soit avec la totalité du butadiène chargé, soit sous atmosphère de butadiène.

1. Expériences avec la totalité du butadiène chargé au début de la réaction

Dans la littérature, les expériences sont réalisées en milieu alcoolique pur très dilué. En effet, Patrini et coll. ont réalisé la télomérisation du butadiène par le méthanol en présence de 45 mL de méthanol avec 1 mL de butadiène liquide. Dans notre cas, étant donné la viscosité du glycérol et la quantité importante pour avoir une dilution identique, il est impossible d'effectuer les réactions dans le glycérol pur. Par conséquent, le glycérol est encore une fois dissous dans le *tert*-butanol, puisque ce dernier ne réagit pas lors de la réaction de télomérisation en présence de palladium.

a. Influence du rapport molaire butadiène/glycérol

Nous avons observé pour la synthèse des éthers d'octadiényle que la quantité de butadiène était un paramètre influençant la sélectivité des télomères. Nous avons donc employé plusieurs rapports molaires butadiène/glycérol en présence du complexe catalytique $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2/n\text{PBU}_3$.

Entrées	But/Gly	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rdt C4 (%)
			<u>6</u> + <u>7</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	
83	0,2	6	46	46	8	0	0	0	3
84	1	4	42	58	0	0	0	0	2
85	3	59	36	40	15	5	3	0	21

Conditions : réactif en défaut/Pd = 100 ; P/Pd = 12 ; T = 80°C ; t = 1h ; *t*BuOH = 4 mL.

Tableau 40 : Conversion et sélectivités obtenues par catalyse au palladium avec le glycérol en fonction du rapport butadiène/glycérol.

La conversion est calculée ici par rapport au glycérol, même quand celui-ci est en excès par rapport au butadiène. En effet, l'analyse en chromatographie phase gaz des télomères de glycérol se faisant à haute température, il n'est pas possible de calculer la

conversion du butadiène étant donné que les dimères de celui-ci ne sont pas séparés du solvant. Au maximum, cette conversion peut atteindre 10% pour l'entrée 86 et 50% pour l'entrée 84.

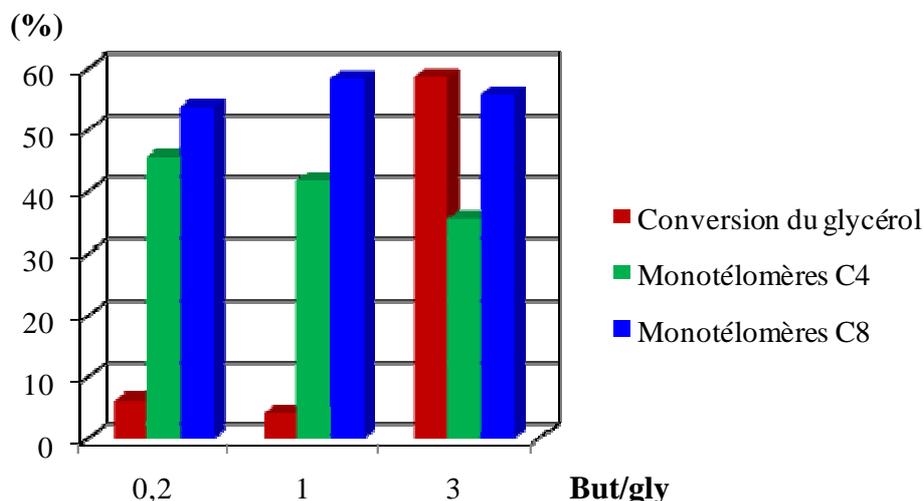


Figure 59 : Conversion et sélectivités en télorèmes C4 et C8 obtenues en fonction du rapport butadiène/glycérol.

Les conversions sont très faibles pour un rapport butadiène/glycérol inférieur ou égal à 1 étant donné que le glycérol est en excès par rapport au butadiène. Pour un excès de butadiène de 3, celle-ci atteint 59% avec des sélectivités de 36% en C4 et de 55% en monotélorèmes C8. On note la présence de 8% de ditélorèmes C8 dans le brut réactionnel. Par ailleurs, on constate que plus on ajoute de butadiène, plus la sélectivité en C4 diminue, ce qui est en accord avec la littérature.

b. Influence de la dilution du milieu

Pour augmenter la dilution du milieu réactionnel, la quantité de glycérol a été diminuée et le volume de *tert*-butanol augmenté. Le rapport volumique ^tBuOH/glycérol est donc passé de 2 à 21.

Nous avons étudié l'influence de la quantité de phosphines présentes par rapport à celle du palladium. Avec une dilution du glycérol de 21, on s'attend à ce que la réactivité soit moins importante.

Entrées	P/Pd	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)					Rdt C4 (%)	
			<u>6 + 7</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>		<u>5</u>
86	4	28	92	7	1	0	0	0	25
87	6	28	49	38	9	2	2	0	14
88	12	9	59	33	6	0	0	0	5

Conditions : but = 11,1 mmol; but/Pd = 100; but/gly = 1,5 ; t = 2h ; T = 80°C ; ^tBuOH = 10 mL.

Tableau 41 : Conversion et sélectivités obtenues par catalyse au palladium avec le glycérol en milieu dilué en fonction du rapport P/Pd.

Conformément à nos attentes, la conversion du glycérol dans ces 3 cas ne dépasse pas 30%. Mais de manière surprenante, cette dernière est plus importante avec les rapports P/Pd les plus faibles, contrairement à ce que l'on avait observé en milieu plus concentré.

Au niveau des sélectivités en télomères C4, elle est de 92% avec un rapport P/Pd de 4 et chute à 49% avec deux phosphines en plus, au profit des monotélomères C8. Pour le rapport P/Pd de 12, les éthers de butényle représentent une sélectivité de 59% expliquée par la faible conversion de glycérol.

Les faibles conversions sont donc dues à l'insuffisance du butadiène dans le milieu. Pour pallier ce problème, les expériences suivantes ont été effectuées en autoclave sous atmosphère de butadiène à une pression de 1 bar.

2. Expériences sous « atmosphère de butadiène »

a. Influence du temps de réaction

Travailler sous atmosphère de butadiène permet d'avoir une alimentation continue du gaz en petite quantité. Cependant, afin de ne pas aller vers les télomères C8, nous avons comme précédemment étudié l'influence du temps avec ce montage lors de trois expériences à des temps de réaction différents sans effectuer de prélèvement.

Entrées	t(h)	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)					Rdt C4 (%)	
			<u>6 + 7</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>		<u>5</u>
89	1h	18	57	35	6	2	1	0	10
90	2h	84	23	32	19	15	9	3	19
91	3h	78	13	20	26	21	13	6	10

Conditions : $P_{\text{but}} = 1 \text{ bar}$; $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2 = 5,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; gly = 54,3 mmol ; P/Pd = 12 ; T = 80°C ; $t\text{BuOH} = 4 \text{ mL}$.

Tableau 42 : Conversion et sélectivités obtenues par catalyse au palladium avec le glycérol en fonction du temps.

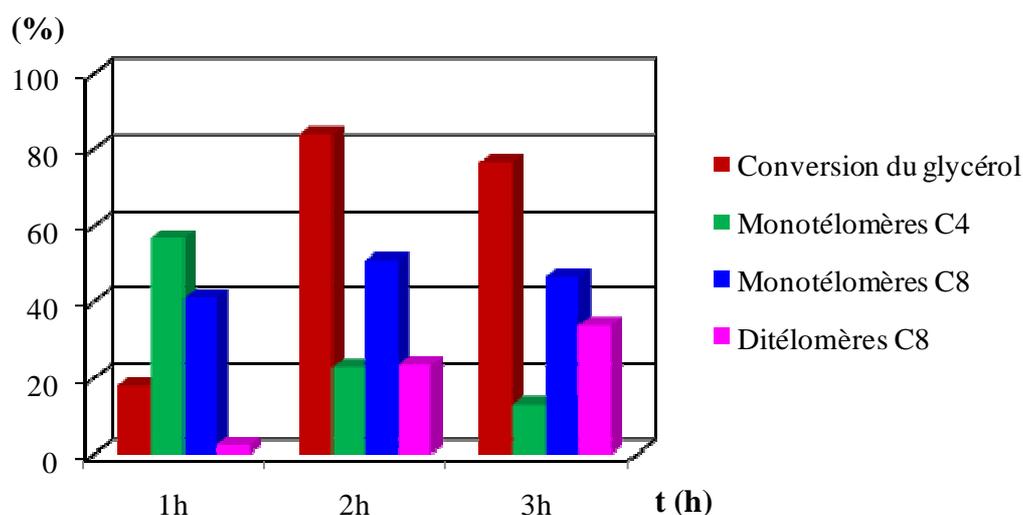


Figure 60 : Conversion et sélectivités en télomères C4 et C8 en fonction du temps de réaction.

Après une heure de réaction sous un bar de butadiène, la conversion est faible (18%), mais atteint environ 80% en fin de réaction. La sélectivité en C4 chute avec le temps au profit des télomères C8 et plus particulièrement des ditélomères C8. La réaction est très avancée après 3h de réaction, les sélectivités en monotélomères C8 et en ditélomères sont respectivement de 46% et 34%.

Afin de comparer le système catalytique utilisé en milieu biphasique avec la TPPTS et celui homogène utilisé ci-après, un suivi cinétique sous atmosphère de butadiène a été réalisé à l'aide du réacteur en verre décrit dans le chapitre III. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

- $P_{\text{but}} = 1 \text{ bar}$;

- $[Pd(allyl)Cl]_2 = 5,55 \cdot 10^{-4}$ mol ;
- $PBu_3 / Pd = 12$;
- gly = 54,3 mmol ;
- $tBuOH = 4$ mL ;
- $T = 80^\circ C$.

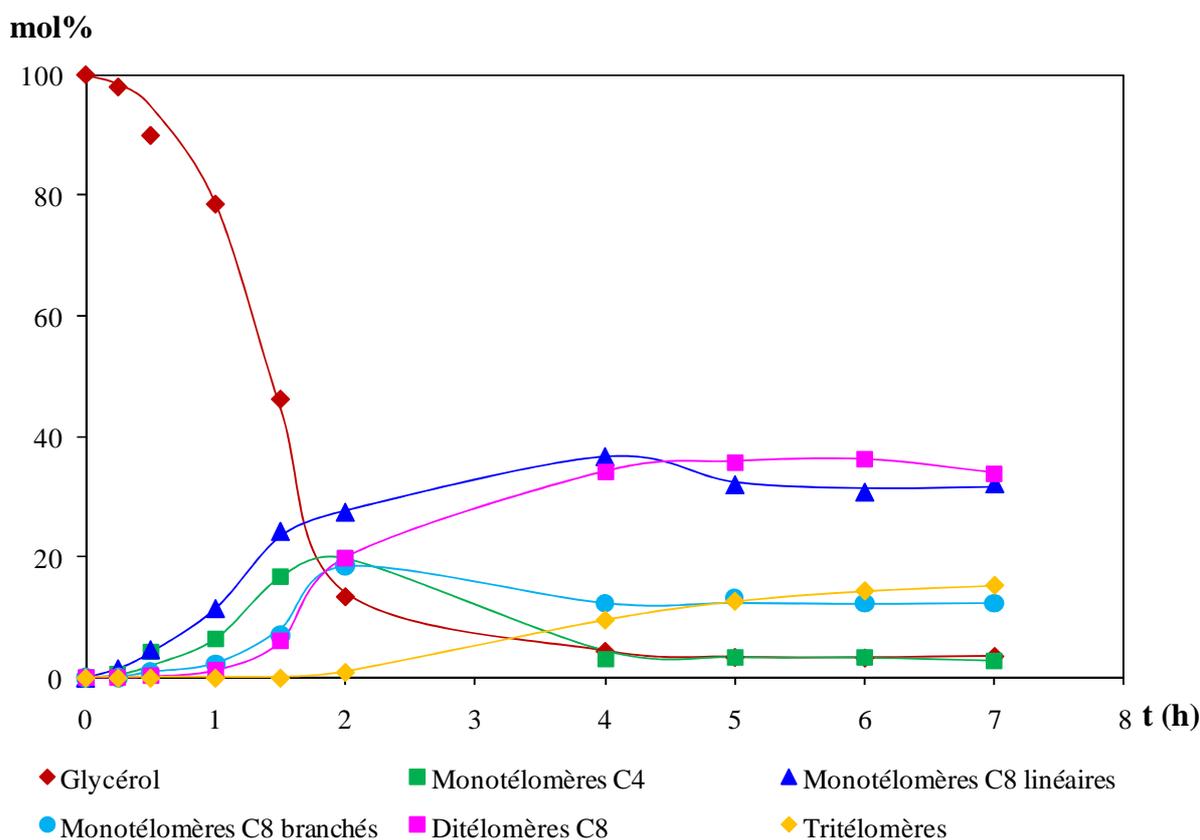


Figure 61 : Cinétique effectuée avec le $[Pd(allyl)Cl]_2$ et la phosphine PBu_3 .

La quantité de glycérol chute dès le début de la réaction, le monotéloromère C8 linéaire est rapidement synthétisé, ainsi que les monotéloromères C4. La proportion de ces derniers passe par un maximum (~ 20 mol%) à environ 2h de réaction, puis leur proportion diminue progressivement pendant 2h pour rester ensuite constante jusqu'à la fin de la réaction. La baisse de la quantité d'éthers de butényle de glycérol observée peut être expliquée par l'éventuelle réaction du composé linéaire (le composé C4 branché par analogie avec le téloromère C8 branché ne doit pas réagir) pour donner des téloromères hybrides (avec une ou deux chaînes C8). Ces téloromères n'ont pas été identifiés, mais il est apparu sur les chromatogrammes des pics d'intensité très faible. De plus, il est également possible que les

éthers de butényle ne se forment plus ou très peu alors que les éthers d'octadiényle sont encore synthétisés : les monotélomères C8 linéaires atteignent une quantité maximale de 35 mol% après 4h de réaction qui diminue très progressivement par la suite. Les monotélomères C8 branchés et les ditélomères sont synthétisés rapidement après 1h de réaction. Cependant, la proportion de monotélomères branchés diminue lentement après 2h, alors que celle en ditélomères continue à augmenter. On constate par ailleurs, que des tritélomères C8 sont synthétisés à partir de 2h et atteignent une quantité de 15 mol% à 7h de réaction.

Comme pour la synthèse des éthers d'octadiényle, les C4 sont formés en début de réaction, puis leur quantité diminue progressivement. Cependant avec le précurseur catalytique $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ et la phosphine PBu_3 , la sélectivité maximale de télomères C4 est de 39% et la conversion du glycérol à ce temps de réaction de 2h est de 46%. Il apparaît donc que les complexes **syn** et **anti** décrits au chapitre suivant ne sont pas stables dans le temps et que le complexe σ,π -allyl conduisant aux C8 est favorisé après quelques heures de réaction.

Par ailleurs, on constate qu'aucune période d'induction n'est présente avec le complexe $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2/\text{PBu}_3$. Le graphe ci-après compare les conversions et sélectivités en C4 obtenues en présence des complexes catalytiques $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{TPPTS}$ (C8) utilisé en milieu biphasique et $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2/\text{PBu}_3$ (C4) utilisé en milieu homogène lors de la réaction sous atmosphère de butadiène.

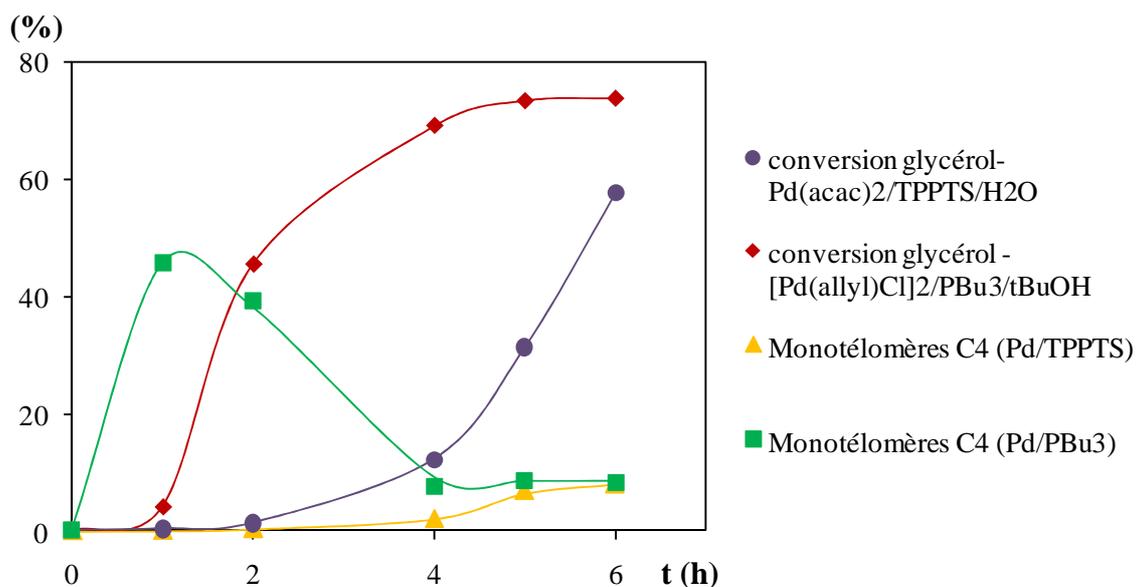


Figure 62 : Evolution de la conversion du glycérol en fonction du complexe utilisé.

L'évolution de la conversion du glycérol avec le complexe Pd(acac)₂/TPPTS est celle de l'expérience réalisée dans le chapitre 3 (figure 45). La conversion du glycérol dans le cas de la formation des télomères C4 augmente rapidement après 1h de réaction, alors que dans le cas de la formation des télomères C8, elle augmente après 4h. En outre, la comparaison des pentes des deux courbes met en évidence que l'augmentation est plus lente dans le cas du complexe Pd(acac)₂/TPPTS conduisant aux télomères C8.

Le système catalytique [Pd(allyl)Cl]₂ associé à PBu₃ est très réactif, il conduit dans les expériences ci-dessus à des éthers d'octadiényle en des temps de réaction relativement courts. Par la suite, nous effectuerons les tests avec une durée de 2h afin d'essayer d'optimiser la conversion et la sélectivité en éthers de butényle.

b. Influence du rapport P/Pd

Deux rapports molaires phosphine / palladium ont été testés : l'un de 6 et l'autre de 12.

Entrées	P/Pd	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)						Rdt C4 (%)
			<u>6</u> + <u>7</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	
92	6	48	36	43	12	5	4	0	17
93	12	84	23	32	19	15	9	3	19

Conditions : P_{but} = 1 bar ; [Pd(allyl)Cl]₂ = 5,55.10⁻⁴ mol ; gly = 54,3 mmol ; t = 2h ; T = 80°C ; ^tBuOH = 4 mL.

Tableau 43 : Conversion et sélectivités obtenues par catalyse au palladium avec le glycérol sous atmosphère de butadiène en fonction du rapport P/Pd.

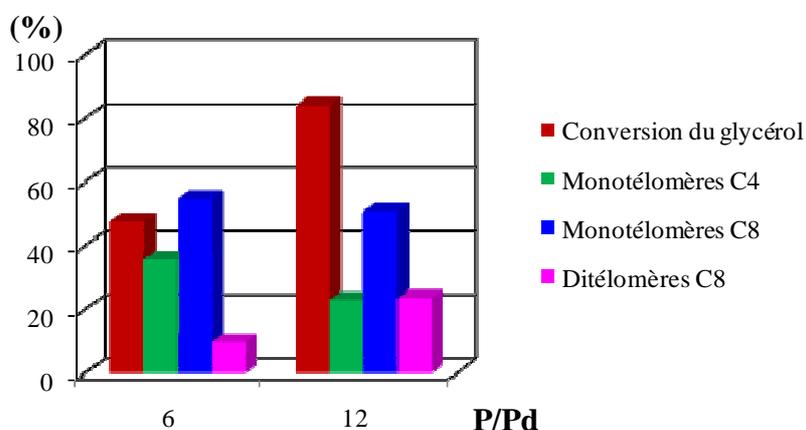


Figure 63 : Conversion et sélectivités en télomères C4 et C8 en fonction du rapport P/Pd.

De manière surprenante, c'est avec un excès de phosphines de 12 que la conversion est la plus élevée : 84% contre 48% pour un rapport P/Pd de 6. Cependant, la sélectivité en télomères C4 diminue avec une quantité plus importante de PBu₃ (36% à 23%). La réaction est plus avancée dans ce dernier cas comme l'atteste la sélectivité en ditélomères de 24%.

Le rapport P/Pd de 12 est plus avantageux pour obtenir une conversion élevée mais conduit à une baisse de sélectivité en éthers de butényle. Pour le paragraphe suivant, nous avons gardé ce rapport égal à 6.

c. Influence du solvant

Le glycérol n'est soluble que dans très peu de solvants organiques. Comme nous l'avons déjà vu, les alcools tertiaires constituent de bons solvants pour le glycérol étant donné qu'ils ne réagissent pas lors de la télomérisation. Nous avons aussi testé un autre alcool que le *tert*iobutanol : l'alcool *tert*ioamylique.

Entrées	Solvant	Glycérol conv.(%)	Sélectivités (%)					Rdt C4 (%)	
			<u>6</u> + <u>7</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>		<u>5</u>
94	tBuOH	48	36	43	12	5	4	0	17
95	alcool <i>tert</i> - amylique	86	8	30	18	21	15	9	7

Conditions : P_{but} = 1 bar ; [Pd(allyl)Cl]₂ = 5,55.10⁻⁴ mol ; P/Pd = 6 ; gly = 54,3 mmol; t = 2h ;
T = 80°C ; solvant = 4 mL.

Tableau 44 : Conversion et sélectivités obtenues par catalyse au palladium avec le glycérol en fonction du solvant alcoolique.

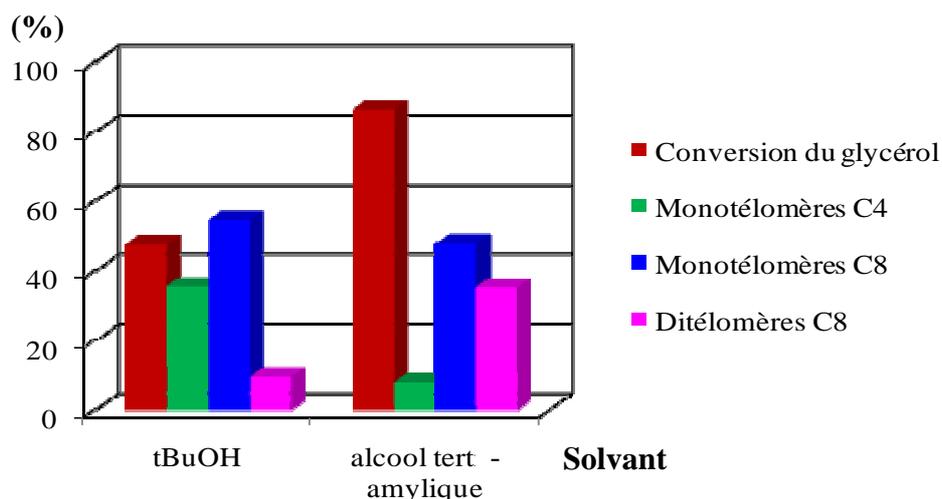


Figure 64 : Conversion et des sélectivités en télomères C4 et C8 en fonction du solvant.

La conversion du glycérol, en utilisant l'alcool *tert*-amylique à la place du *tert*-butanol est pratiquement doublée. Comme précédemment, la sélectivité en éthers de butényle chute dans ce cas (8%), au bénéfice des ditélomères qui sont formés en grande quantité (36%).

Jusqu'à présent, la meilleure sélectivité obtenue est de 36% avec une conversion du glycérol de 59% (entrée 85). Cependant, la dilution du milieu réactionnel n'est pas très importante.

3. Mécanisme

Le mécanisme au palladium est identique à celui obtenu avec le nickel, sauf qu'il met en œuvre des phosphines monodentées à la place des phosphines bidentées. Comme nous l'avons vu aussi dans le chapitre III, le complexe au palladium permettant la synthèse des télomères C4 est un palladium cationique ayant deux conformations différentes¹¹⁰⁻¹¹¹.



Figure 65 : Complexes catalytiques du palladium menant à la synthèse d'éthers de butényle.

V. CONCLUSION

La réaction de télomérisation dégénérée du butadiène par le glycérol en présence de rhodium et de nickel ne donne aucun télomère C4 ou C8 malgré les bons résultats obtenus avec l'éthanol. Des éthers de butényle de glycérol sont obtenus en présence du complexe catalytique $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2/n\text{-PBu}_3$ en milieu dilué avec une sélectivité de 92% et une conversion du butadiène de 28%.

On a pu constater, dans le chapitre II, que les éthers de butényle à base glycérol sont formés en quantité non négligeable quand la conversion en glycérol est faible. Ainsi, certains rendements, du même ordre de grandeur que ceux de ce chapitre, ont été obtenus avec des proportions de palladium beaucoup moins importantes ($\text{but}/\text{Pd}(\text{acac})_2 = 12500$ et $\text{but}/\text{Pd} = 100$ avec $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$).

CHAPITRE V :

CARACTERISATIONS DU MONOTELOMERE C8 LINEAIRE DE GLYCEROL

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les caractéristiques physiques du monotélomère linéaire de glycérol étant donné son utilité en tant que détergent potentiel. Ses caractéristiques seront comparées à celles de son homologue saturé : l'éther d'octyle déjà décrit dans la littérature¹¹⁵.

I. SOLUBILITE

1. Appareillage

La solubilité du composé dans l'eau a été mesurée par rétrodiffusion de la lumière dans le milieu mesurée par une sonde à transmission. Une lampe à halogène de tungstène (Ocean Optics HL-2000-FSHA) alimente les fibres optiques de cette sonde. Le signal de rétrodiffusion capté par la fibre centrale est envoyé à un spectromètre. Le spectromètre USB-2000+ est connecté à un ordinateur via un câble USB-2. Le signal est traité par un programme à un débit de deux données par seconde. L'appareil permet d'effectuer un balayage spectral entre 500 et 800 nm.

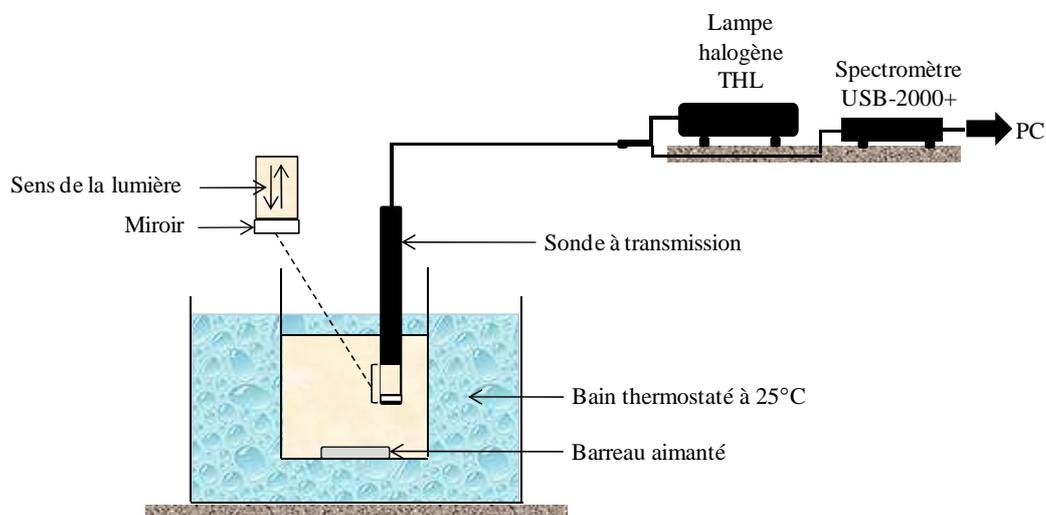


Schéma 42 : Montage utilisé pour la mesure de solubilité.

¹¹⁵ S. Bachir-Lesage, M.P. Savelli, G. Goethals, P. Martin, P. Villa, P. Godé ; *J. Comm. Esp. 1 Deterg.*, **2000**, 223-231.

La transmission est mesurée pour plusieurs concentrations du produit donné dans l'eau. La courbe représentant l'évolution de la transmission en fonction de cette concentration présente une cassure correspondant à la solubilité du composé dans l'eau.

2. Mesures

La solubilité de l'éther d'octadiényle obtenu par catalyse a été estimée dans un premier temps par ajout d'eau ultrapure à une quantité précise de monotéromères linéaires jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Cette estimation a été faite à l'œil nu et on obtient une solubilité d'environ 40 mM.

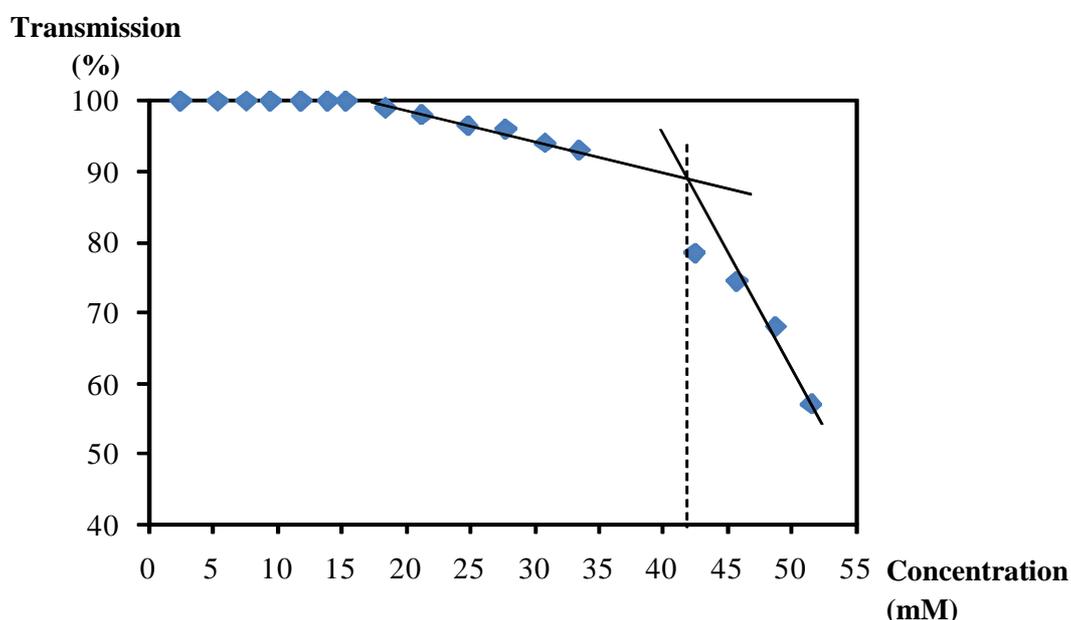


Figure 66 : Détermination de la solubilité à 25°C du monotéromère linéaire du glycérol par rétrodiffusion de lumière.

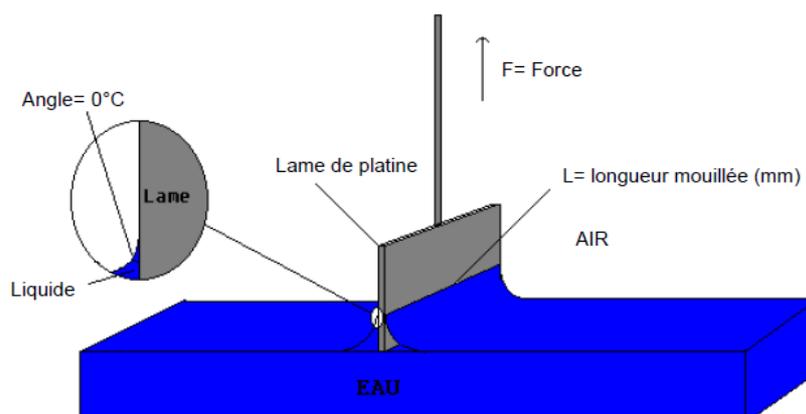
L'intersection des deux droites se fait à une concentration de 41,8 mM. Cette valeur est proche de l'estimation précédente. La solubilité de l'éther d'octadiényle est donc beaucoup plus importante que celle de l'octyl éther. En effet, la solubilité du composé saturé a été déterminée par Bachir-Lesage et coll.¹²² : elle est de 5,7 mM à 25°C. Elle a été déterminée par ajout d'eau distillée et désionisée dans une quantité précise de tensioactifs avec de l'eau distillée et désionisée, la solution étant agitée après chaque ajout.

Cette meilleure solubilité est attribuée aux doubles liaisons présentes sur la chaîne à 8 carbones du monotélomère.

II. TENSIOMETRIE

1. Appareillage

Les mesures de tensions superficielles ont été réalisées par la méthode de plaque de Wilhelmy grâce à un tensiomètre automatique Sigma 70 (Instruments KSV). Cette méthode consiste à plonger une plaque de platine dans une solution et permet de mesurer la force verticale exercée sur la plaque. Celle-ci est suspendue à une électrobalance qui permet de mesurer le poids du ménisque proportionnelle à la valeur de la tension superficielle du système étudié.



*Schéma 43 : Méthode de la plaque de Wilhelmy*¹¹⁶.

Un volume de 20 mL d'eau ultrapure (Fresenius Kabi, $\gamma = 72,0 \text{ mN.m}^{-1}$ à $25,0^\circ\text{C}$) est introduit dans un petit cristalliseur contenant un barreau aimanté. Une solution concentrée est préparée en dissolvant la quantité nécessaire du télomère dans de l'eau ultrapure, puis mise dans une seringue. L'addition de petites quantités de solution concentrée à l'eau pure du cristalliseur permet de mesurer la tension de surface en fonction des différentes concentrations. Après chaque ajout, la solution est agitée, puis reposée pendant 30 secondes.

¹¹⁶ Thèse Céline Damez ; Université de Reims Champagne-Ardennes, 2006.

La tension superficielle à l'équilibre est mesurée pour chaque concentration, toutes les valeurs de tensions superficielles sont les valeurs moyennes d'au moins trois mesures.

2. Mesures

Les CMC sont déterminées par mesure de la tension superficielle de l'eau dans laquelle est dissous le monotéromère. Comme nous l'avons vu précédemment, cette tension diminue en fonction de la concentration du téromère jusqu'à saturation de la surface et formation de micelles. A ce moment, la tension superficielle ne variera plus. Le graphe suivant représente la variation de la tension interfaciale de l'eau avec l'air en fonction de la concentration en monotéromère et de celle en son analogue saturé pour comparaison.

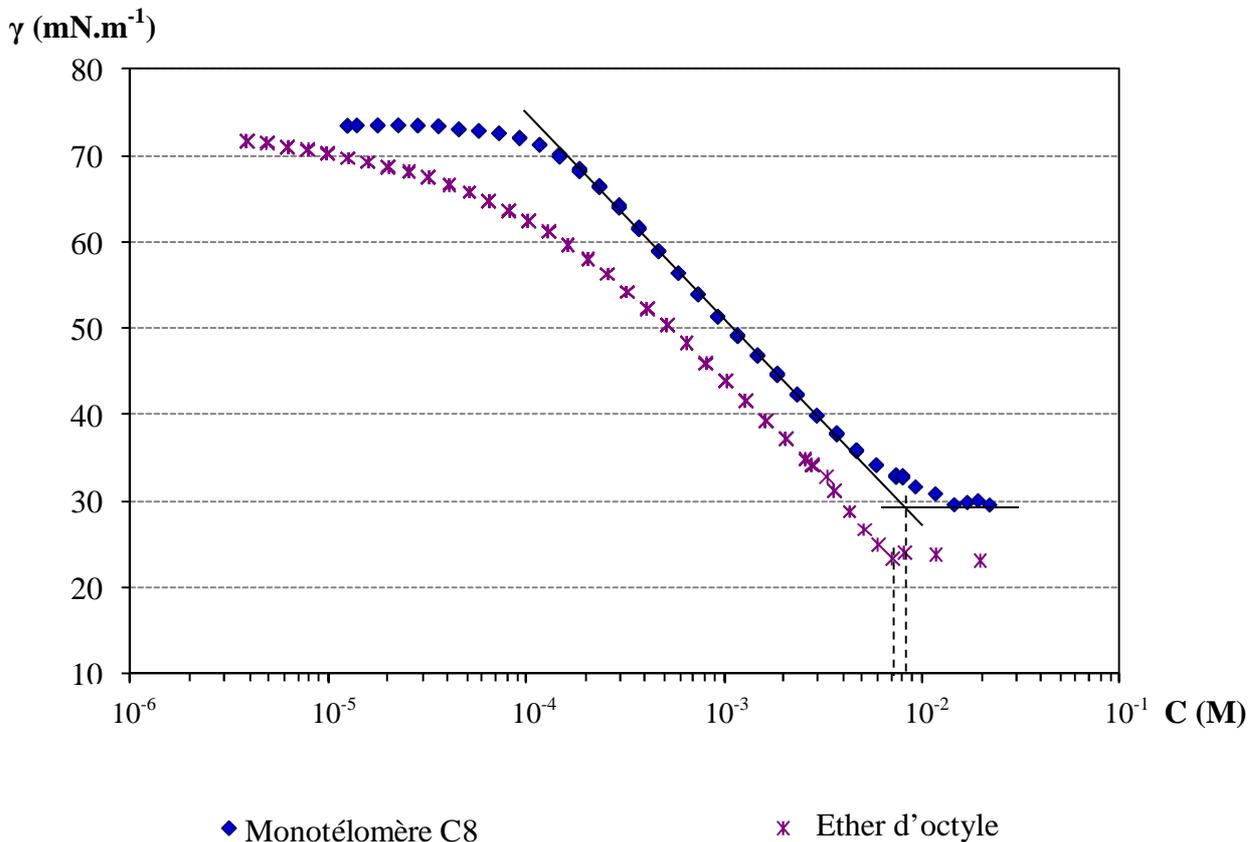


Figure 67 : Détermination des CMC du monotéromère de glycérol et de son homologue saturé dans l'eau.

La courbe représentant la tension superficielle en fonction de la concentration du monotélomère linéaire de glycérol présente une cassure, on a donc une CMC à 8,3 mM pour une tension de surface $\gamma = 29,6 \text{ mN.m}^{-1}$. Le monotélomère présente donc des propriétés tensioactives.

Pour le mono-octyl de glycérol, on a une CMC à 7,1 mM à une tension $\gamma = 23,4 \text{ mN.m}^{-1}$. Cette valeur de CMC est identique à celle obtenue par Bachir-Lesage et coll.¹²². En comparant les valeurs obtenues pour les deux composés, on constate une faible différence de concentrations à la CMC et de tensions. Seulement 1 mM diffère des deux concentrations et la différence de tension n'est que de 5 mN.m^{-1} . La formation d'objets à partir du monotélomère ne semble pas être plus difficile que celle d'objets à partir du composé saturé. Cependant, on constate que la CMC est supérieure à la limite de solubilité, la cassure obtenue sur le graphe est probablement due à l'insolubilité du composé.

Ce graphe témoigne de la formation de tensioactifs pour les composés saturé et insaturé. Cependant, nous n'avons pas d'information sur le type et les caractéristiques des objets qu'ils peuvent former.

III. CARACTERISATIONS DES OBJETS FORMES

1. Taille des objets

a. Appareillage

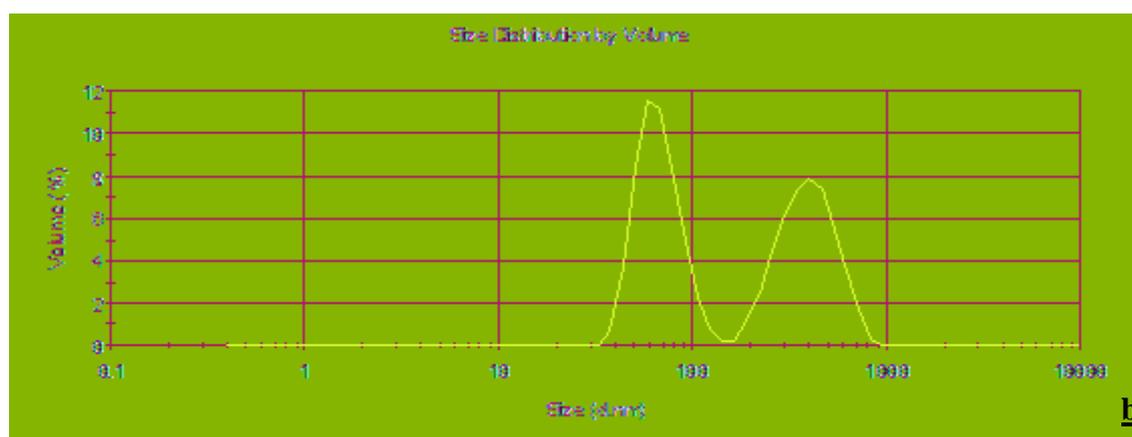
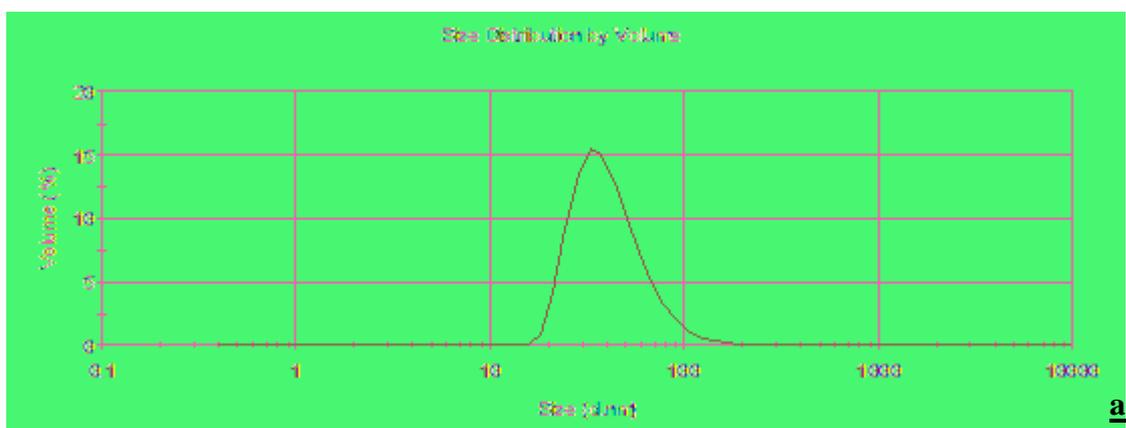
La taille des objets formés par les produits tensioactifs a été déterminée par diffusion dynamique de lumière à l'aide d'un spectromètre corrélateur de photons équipé d'un laser rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Les solutions de tensioactifs ont été préparées à des concentrations de 10 mM et filtrées grâce à un filtre millipore ($0,2 \mu\text{m}$) afin d'éliminer les poussières et autres particules. Les cuves utilisées ont été rincées préalablement avec la solution filtrée, puis remplies avec ces mêmes solutions.

Les mesures ont été faites à une température de 25°C et à un angle fixe de 173°C . La taille des particules est dérivée d'une déconvolution de la mesure de l'intensité liée à l'échantillon par un algorithme inclus dans le logiciel Malvern. Les tailles moyennes obtenues

et les indices de polydispersité (IP) sont calculés par un logiciel également produit par Malvern. Une faible valeur d'IP ($< 0,1$) indique une distribution de taille unimodale, alors qu'un indice de 0,1 indique une grande polydispersité des valeurs de taille des objets formés. Les mesures obtenues sont des valeurs moyennes calculées à partir de trois séries de mesures effectuées.

b. Mesures

Différentes solutions à des concentrations supérieures à la CMC ont été faites. On s'est placé à une concentration de 10 mM pour les deux composés à chaîne C8, malgré la solubilité du produit saturé inférieure à cette concentration. Les graphes suivants ont été obtenus :



*Figure 68 : a. Taille des objets pour le monotéromère linéaire pour une solution à 10 mM.
b. Taille des objets pour le composé saturé pour une solution à 10mM.*

Les valeurs obtenues sont des moyennes de plusieurs mesures. Pour le monotélomère linéaire, la taille des objets est de 36 nm, alors que pour le composé saturé, on constate deux types de population : un de taille moyenne 49 nm, un autre de 378 nm. A la suite de plusieurs mesures, on a pu constater que la solution préparée n'est pas stable. En effet, la concentration de cette solution est supérieure à la solubilité du composé. Afin de définir si cette solution est instable à toutes les concentrations, on s'est placé à la CMC pour refaire une série de mesures, soit à 7,1 mM.

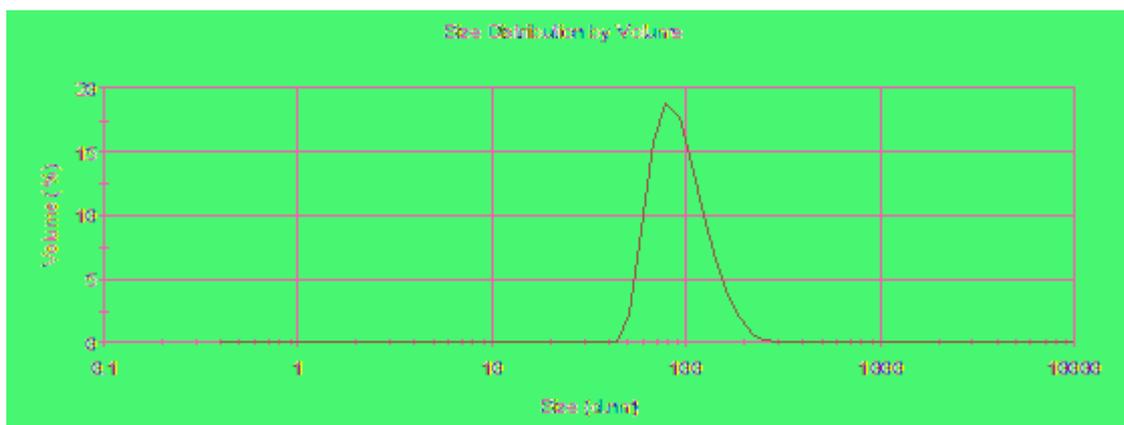


Figure 69 : Taille des objets pour le composé saturé pour une solution à la CMC.

A cette concentration, on ne distingue plus qu'un seul type de population de la taille de 79 nm. La solution est donc stable à la CMC, l'instabilité observée à 10 mM étant due au manque de solubilité du composé à cette concentration.

La taille des objets formés à partir des deux composés est différente de plus de 40 nm. Les objets obtenus à partir du monotélomère de glycérol sont plus petits que ceux formés à partir du composé saturé. Les doubles liaisons semblent encore une fois jouer sur le type d'objets formés.

2. Indice de polydispersité (IP)

L'indice de polydispersité permet de déterminer si la taille des objets formés est la même pour chaque objet ou si la valeur obtenue est une moyenne de plusieurs objets de taille variante.

Les indices correspondant aux tailles obtenues dans le paragraphe précédent sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

Solution (concentration)	Taille des objets (nm)	Indice de polydispersité
Ether d'octadiényle (10 mM)	36	0,169
Ether d'octyle (7 mM)	79	0,078

Tableau 45 : Indices de polydispersité obtenus pour les différents objets.

On constate que pour les objets du composé octadiényle l'indice est supérieur à 0,1, on a donc un échantillon polydispersé. Au contraire, les objets obtenus à partir du composé octyle sont monodispersés, l'indice étant inférieur à 0,1.

IV. CONCLUSION

Ces différentes analyses ont permis de comparer le monotélomère linéaire de glycérol et son analogue saturé. On a constaté que, malgré leurs structures proches, ces deux composés possèdent des caractéristiques différentes. Ainsi le monotélomère est plus soluble dans l'eau, forme des objets plus petits que l'éther d'octyle et ces objets sont polydispersés. Seule la CMC ne semble pas subir d'influence.

CONCLUSION

Ce travail a permis de définir les conditions optimales qui permettent de synthétiser sélectivement les éthers d'octadiényle de glycérol (mono-, di- et tritélomères) avec des conversions élevées. Les principaux éléments influençant les sélectivités sont la présence ou non de base pour les monotélomères, ainsi que le type de cette base et la phosphine utilisés.

Par ailleurs, des études cinétiques et RMN ont permis d'éclaircir en détails l'ordre de formation des télomères à chaîne C8, et le cycle catalytique de la réaction de télomérisation au travers de complexes palladiés identifiés selon les conditions mises en œuvre.

La synthèse sélective des éthers de butényle à base de glycérol a présenté de nombreuses difficultés à être synthétisés de façon sélective. En effet, plusieurs métaux ont été testés sans succès avec le glycérol, mais donnant des résultats satisfaisants avec des alcools tels que le méthanol et l'éthanol. Le métal le plus approprié pour la synthèse de télomères C4 du glycérol s'est avéré être le palladium, qui associé à la *n*-tributylphosphine et avec une faible quantité de butadiène ainsi qu'une dilution du milieu importante a permis l'obtention non négligeable d'éthers de butényle de glycérol. D'autres phosphines associées au palladium peuvent être testées telles que la triéthylphosphine qui n'a pu être utilisée dans notre travail.

Il a en outre été démontré que le monotélomère C8 linéaire présentait des caractéristiques tensioactives. Une analyse en microscopie (cryo-TEM) pourrait permettre d'identifier le type d'objets formés par les monotélomères à la CMC. Par ailleurs les ditélomères C8 pourraient eux aussi présenter des propriétés tensioactives en les rendant solubles dans l'eau par réaction de la fonction alcool libre avec une sulfone. Enfin, le tritélomère pourrait être oxydé pour former un triacide présentant des propriétés séquestrantes analogues à l'acide citrique.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PRODUITS UTILISES

Le butadiène (99%) provient de Linde Gas France et le glycérol (99,5%) de Sigma Aldrich, de même que l'acétylacétonate de palladium et de nickel et le borohydrure de sodium. La TPPTS a été synthétisée selon un protocole issu de la littérature¹¹⁷ et les autres phosphines sont soit commerciales (STREM) ou soit de généreux dons de l'UCCS Lens.

II. MONTAGES UTILISES

1. L'autoclave

L'autoclave utilisé est en acier inoxydable et équipé d'une cuve à double enveloppe de 60 mL (le volume exact est de 66 mL). Il est équipé d'un manomètre indiquant la pression relative. Ce réacteur permet de réaliser des réactions à des pressions élevées.



Figure 20 : Autoclave utilisé.

2. Le réacteur sous atmosphère de butadiène

Ce réacteur en verre est utilisé pour les réactions à basse pression de butadiène gazeux (1 bar). Il est équipé d'un système permettant d'être relié directement à la bouteille de butadiène dont la pression est réglée à l'aide d'un manomètre, ainsi que d'un rotaflow permettant de faire le vide et de mettre le réacteur sous azote, et d'une entrée fermée par un septum. Ce dernier permet de faire des prélèvements à l'aide d'une seringue afin de pouvoir suivre l'évolution de la réaction.

¹¹⁷ S. Hida, P.J. Roman Jr., A.A. Bowden, J.D. Atwood ; *J. Coord. Chem.*, **1998**, 43, 4, 345 – 348.

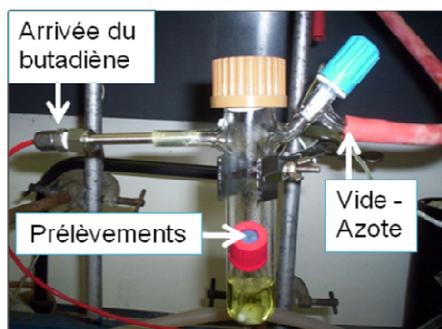


Figure 41 : Réacteur en verre utilisé sous atmosphère de butadiène.

III. PROCEDURES EXPERIMENTALES

1. Expériences en autoclave

Dans une expérience classique de télomérisation, le précurseur catalytique $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0,018 mmol) et le ligand phosphinylé (0,089 mmol) sont introduits dans un autoclave en acier inoxydable de 60 mL qui est ensuite mis sous atmosphère d'azote. Le glycérol (29 mmol) est dissous dans une solution aqueuse de soude à 1 mol.L^{-1} (0,9 mL) et dégazé par bullage d'azote. Ensuite la solution de glycérol est transférée dans l'autoclave. Ce dernier est refroidi à -20°C . Un volume précis de butadiène est condensé dans un tube de Schlenk à l'aide d'un bain acétone/azote liquide, et transféré dans l'autoclave lui-même refroidi aussi à -20°C . Finalement, le réacteur est chauffé à la température voulue et le milieu est agité magnétiquement (à environ 1000 rpm) pendant 2h30. Après la réaction, l'autoclave est refroidi et l'excès de butadiène est dégazé. Le brut est ensuite homogénéisé par addition de méthanol. Les conversions et les sélectivités sont calculées à partir de l'analyse chromatographique du mélange homogène.

2. Expériences en réacteur en verre sous atmosphère de butadiène

Pour ces expériences, le précurseur catalytique $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0,018 mmol) et la phosphine (0,089 mmol) sont introduits dans le réacteur en verre et mis sous azote. Le glycérol (29 mmol) dissout dans une solution aqueuse de soude à 1 mol.L^{-1} est dégazé par bullage d'azote et ensuite ajouté aux solides. Le réacteur est mis sous azote puis sous vide et enfin rempli avec le butadiène gazeux à une pression de 1 bar. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 80°C et agité magnétiquement pendant que la pression du butadiène est gardée constante pendant

toute la réaction grâce à un manomètre. La cinétique de la réaction est suivie par chromatographie en phase gaz selon la procédure décrite dans le paragraphe ci-dessus.

3. Obtention de l'éther d'octyle de glycérol

a. Par hydrogénation catalytique du monotélomère linéaire de glycérol

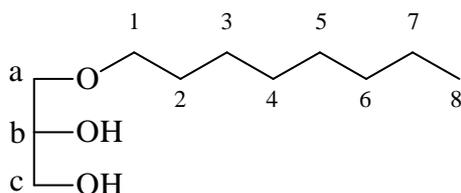
L'éther d'octyle est obtenu par hydrogénation sur Pd/C 5% (STREM) du monotélomère linéaire. L'autoclave est chargé à 30 bars de pression en hydrogène et chauffé à 80°C pendant quatre heures sous agitation magnétique. Après la réaction, le brut est filtré sur célite afin d'éliminer le catalyseur.

b. Par synthèse à partir du 1,2-isopropylidène de glycérol

Cette synthèse a été inspirée par Queste et coll.³⁵. Dans un ballon contenant 10 mL du mélange toluène/DMSO (80/20), on introduit le 1,2-*isopropylidène* de glycérol (1 g ; 7,5 mmol) et la potasse (2,5 équivalents par rapport à l'*isopropylidène*), le tout est agité à température ambiante pendant une heure. Un équivalent de 1-bromooctane par rapport à l'*isopropylidène* est ajouté dans le ballon, et le milieu est agité pendant une nuit. La déprotection du cétal est effectuée à l'aide d'acide chlorhydrique à 36% dilué dans de l'eau sous agitation pendant 4h. Le brut est décanté et la phase organique est neutralisée. Le rendement de la réaction est de 75%.

Le glycérol restant (obtenu par déprotection du cétal) est éliminé par extraction à l'éther dans lequel il n'est pas soluble. La phase organique est ensuite évaporée sur rampe afin d'éliminer le bromooctane, le toluène et les autres impuretés présentes.

L'obtention du monotélomère C4 linéaire par synthèse se fait par le protocole exposé ci-dessus. Le bromooctane est remplacé dans ce cas par le 1-bromobut-2-ène.

c. Analyses RMN

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 0,81$ ppm (t, 3H_8 , 6,1 Hz) ; $\delta = 1,23$ ppm (s, 2H_4 , 2H_5 , 2H_6) ; $\delta = 1,37$ ppm (m, 2H_7) ; $\delta = 1,43$ ppm (m, 2H_3) ; $\delta = 1,52$ ppm (m, 2H_2) ; $\delta = 3,37$ ppm (t, 2H_1 , $J = 6,6$ Hz) ; $\delta = 3,39$ ppm – $3,82$ ppm (m, 2H_a , H_b , 2H_c).

$^{13}\text{C NMR DEPT 135}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 14,0$ ppm (C_8) ; $\delta = 22,6$ ppm (C_7) ; $\delta = 29,1$ ppm (C_3) ; $\delta = 29,3$ ppm (C_5) ; $\delta = 29,5$ ppm (C_4) ; $\delta = 30,1$ ppm (C_2) ; $\delta = 31,7$ ppm (C_6) ; $\delta = 63,9$ ppm (C_c) ; $\delta = 70,8$ ppm (C_b) ; $\delta = 71,6$ ppm (C_a) ; $\delta = 72,1$ ppm (C_1).

IV. DEMARCHE ANALYTIQUE**1. Chromatographie en phase gaz****a. Pour les éthers d'octadiényle**

Les analyses chromatographiques en phase gaz ont été menées à l'aide d'un chromatographe Chrompack 9001 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne DB-wax à motif polyéthylène glycol dont les caractéristiques et les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- longueur*diamètre : 30m*0.320mm
- épaisseur de phase : 0.50 μm
- gaz vecteur azote (50 kPa)
- température injecteur et détecteur : 240°C
- température du four : 220°C

b. Pour les éthers de butényle

La colonne utilisée est une colonne capillaire CP Sil 5 CB 30m montée sur un chromatographe Varian 3900 :

- longueur*diamètre : 30m*0.320mm
- épaisseur de phase : 0.25µm
- gaz vecteur azote (0,5 bar)
- température injecteur et détecteur : 250°C
- température du four : 50°C-150°C, 10°C/min

2. Séparation des produits par chromatographie liquide

a. HPLC

Le système Varian Prostar analytique/semi-préparatif équipé d'un détecteur UV ($\lambda = 220$ nm) a permis d'obtenir en petites quantités les différents éthers d'octadiényle, et notamment d'avoir séparé les deux ditélomères avec pour éluant du méthanol pur :

√ Colonne HPLC analytique : Microsorb 60-8 C18 Chromsep HPLC, 4.6×250 mm.

√ Colonne HPLC semi-préparative : Microsorb 60-8 C18 Dynamax HPLC, 21.4×250 mm.

b. Colonne de silice

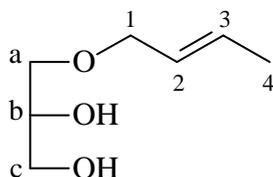
La chromatographie liquide avec silice a permis une séparation des télomères en plus grande quantité. L'éluant utilisé est un mélange éther de pétrole/éther diéthylique dont les proportions varient selon les polarités des télomères. Ainsi, les tritélomères, non retenus par la silice, sont obtenus en premier avec un éluant éther de pétrole/éther diéthylique 1/1, de même que les ditélomères qui sont les seconds produits élués. Les monotélomères fortement retenus par la silice sont élués en dernier avec de l'éther diéthylique pur. Pour les éthers de butényle, ils sont purifiés à l'aide d'un éluant éther de pétrole/éther diéthylique 1/4 afin de les séparer des éthers d'octadiényle.

V. CARACTERISATIONS RMN DES TELOMERES

Les différentes analyses RMN ont été réalisées avec un spectromètre Bruker AC 300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz) et référencées par rapport au TMS.

1. Ethers de butényle

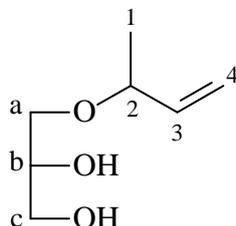
√ Monotéromère linéaire **1** :



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1,69$ ppm (d, 3H_4 , $J = 6,9$ Hz) ; $\delta = 3,40 - 3,92$ ppm (m, 2H_a , H_b , 2H_c) ; $\delta = 4,0$ ppm (d, 2H_1 , $J = 6,5$ Hz) ; $\delta = 5,63$ ppm (m, H_3 , $J = 15,3$ Hz, *Htrans*) ; $\delta = 5,83$ ppm (m, H_2 , $J = 6,6$ Hz).

$^{13}\text{C NMR DEPT 135}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 17,0$ ppm (C_4) ; $\delta = 62,8$ ppm (C_c) ; $\delta = 70,5$ ppm (C_b) ; $\delta = 70,6$ ppm (C_a) ; $\delta = 72,2$ ppm (C_1) ; $\delta = 126,1$ ppm (C_3) ; $\delta = 132,2$ ppm (C_2).

√ Monotéromère branché **2** :

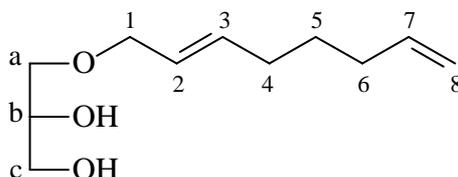


$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1,43$ ppm (d, 3H_1) ; $\delta = 3,09 - 3,88$ ppm (m, 2H_a , H_b , 2H_c) ; $\delta = 3,96$ ppm (m, H_2 , $J = 6,6$ Hz) ; $\delta = 5,05$ ppm (dd, 2H_4 , $J = 10,67$ Hz : *Hcis*, $J = 17,53$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,71$ ppm (m, H_3 , $J = 6,9$ Hz).

$^{13}\text{C NMR DEPT 135}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 24,8$ ppm (C_1) ; $\delta = 64,1$ ppm (C_c) ; $\delta = 70,0$ ppm (C_a , $\text{CH}_2\text{-O-CH}$) ; $\delta = 70,9$ ppm (C_b , CH-OH) ; $\delta = 82,1$ ppm (C_2) ; $\delta = 115,0$ ppm (C_4) ; $\delta = 138,8$ ppm (C_3).

2. Ethers d'octadiényle

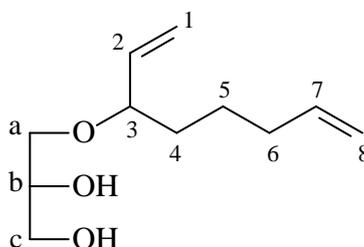
√ Monotélomère linéaire **3** :



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1,45$ ppm (t, 2H_5 , $J = 7,4$ Hz) ; $\delta = 2,04$ ppm (q, 2H_4 , 2H_6 , $J = 6,6$ Hz) ; $\delta = 3,41 - 3,82$ ppm (m, 2H_a , H_b , 2H_c) ; $\delta = 4,03$ ppm (d, 2H_1 , $J = 6,1$ Hz) ; $\delta = 4,93$ ppm (dd, 2H_8 , $J = 10,4$ Hz : *Hcis*, $J = 17,8$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,52$ ppm (m, H_2 , $J = 15,5$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,63$ ppm (m, H_3) ; $\delta = 5,76$ ppm (m, H_7).

$^{13}\text{C NMR DEPT 135}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 28,5$ ppm (C_5) ; $\delta = 31,8$ ppm (C_4) ; $\delta = 33,1$ ppm (C_6) ; $\delta = 64,5$ ppm (C_c) ; $\delta = 70,0$ ppm (C_b) ; $\delta = 70,7$ ppm (C_a) ; $\delta = 72,3$ ppm (C_1) ; $\delta = 114,5$ ppm (C_8) ; $\delta = 126,1$ ppm (C_3) ; $\delta = 134,9$ ppm (C_2) ; $\delta = 138,5$ ppm (C_7).

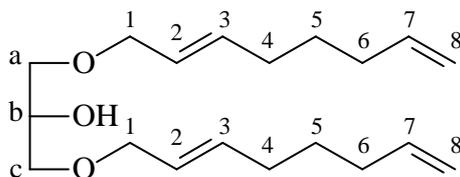
√ Monotélomère branché **4** :



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1,45$ ppm (q, 2H_5 , $J = 7,3$ Hz) ; $\delta = 2,06$ ppm (q, 2H_4 , 2H_6 , $J = 6,6$ Hz) ; $\delta = 3,26 - 3,66$ ppm (m, 2H_a , H_b , 2H_c) ; $\delta = 3,96$ ppm (d, H_3 , $J = 5,2$ Hz) ; $\delta = 4,97$ ppm (dd, 2H_8 , $J = 10,2$ Hz : *Hcis*, $J = 18,6$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,20$ ppm (dd, 2H_1 , $J = 14,1$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,57$ ppm (m, H_2) ; $\delta = 5,78$ ppm (m, H_7).

$^{13}\text{C NMR DEPT 135}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 28,5$ ppm (C_5) ; $\delta = 31,7$ ppm (C_4) ; $\delta = 34,0$ ppm (C_6) ; $\delta = 69,7$ ppm (C_b , CH-OH) ; $\delta = 71,0$ ppm (C_c) ; $\delta = 72,6$ ppm (C_a) ; $\delta = 81,8$ ppm (C_3) ; $\delta = 114,7$ ppm (C_8) ; $\delta = 117,3$ ppm (C_1) ; $\delta = 134,7$ ppm (C_2) ; $\delta = 138,8$ ppm (C_7).

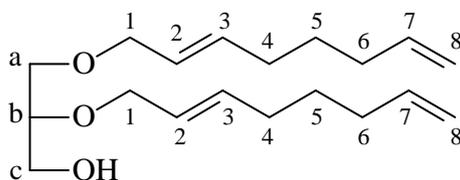
√ Ditélomère 5 :



1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 1,48$ ppm (t, $4H_5$, $J = 7,4$ Hz) ; $\delta = 2,06$ ppm (q, $4H_4$, $4H_6$, $CH_2-CH=CH_2$), $J = 6,7$ Hz) ; $\delta = 3,40 - 3,52$ ppm (m, $2H_a$, H_b , $2H_c$) ; $\delta = 3,96$ ppm (d, $4H_1$, $J = 6,0$ Hz) ; $\delta = 4,97$ ppm (dd, $4H_8$, $J = 10,6$ Hz : *Hcis*, $J = 17,8$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,57$ ppm (m, $2H_2$, $J = 15,5$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,66$ ppm (m, $2H_3$) ; $\delta = 5,79$ ppm (m, $2H_7$).

^{13}C NMR DEPT 135 (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 28,6$ ppm ($2C_5$) ; $\delta = 32,0$ ppm ($2C_4$) ; $\delta = 33,5$ ppm ($2C_6$) ; $\delta = 69,2$ ppm (C_b) ; $\delta = 70,7$ ppm (C_a , C_c) ; $\delta = 72,3$ ppm ($2C_1$) ; $\delta = 114,7$ ppm ($2C_8$) ; $\delta = 126,7$ ppm ($2C_3$) ; $\delta = 134,7$ ppm ($2C_2$) ; $\delta = 138,7$ ppm ($2C_7$).

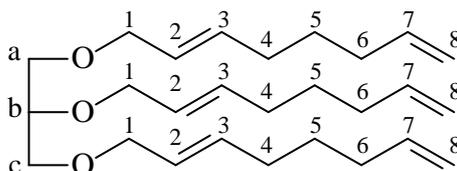
√ Ditélomère 6 :



1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 1,49$ ppm (t, $4H_5$, $J = 7,5$ Hz) ; $\delta = 2,07$ ppm (q, $4H_4$, $4H_6$, $J = 6,7$ Hz) ; $\delta = 3,41 - 3,77$ ppm (m, $2H_a$, H_b , $2H_c$) ; $\delta = 3,96$ ppm (d, $4H_1$, $J = 5,8$ Hz) ; $\delta = 4,98$ ppm (dd, $4H_8$, $J = 10,2$ Hz : *Hcis*, $J = 17,6$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,57$ ppm (m, $2H_2$, $J = 15,5$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,69$ ppm (m, $2H_3$) ; $\delta = 5,79$ ppm (m, $2H_7$).

^{13}C NMR DEPT 135 (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 28,3$ ppm ($2C_5$) ; $\delta = 31,6$ ppm ($2C_4$) ; $\delta = 33,8$ ppm ($2C_6$) ; $\delta = 63,0$ ppm (C_c) ; $\delta = 70,1$ ppm (C_a) ; $\delta = 72,3$ ppm ($2C_1$) ; $\delta = 77,8$ ppm (C_b) ; $\delta = 115,3$ ppm ($2C_8$) ; $\delta = 126,4$ ppm ($2C_3$) ; $\delta = 134,4$ ppm ($2C_2$) ; $\delta = 139,0$ ppm ($2C_7$).

√ Tritélomère **7**:



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1,50$ ppm (t, 6H_5 , $J = 7,4$ Hz) ; $\delta = 2,07$ ppm (q, 6H_4 , 6H_6 , $J = 6,7$ Hz) ; $\delta = 3,52$ ppm (m, 2H_a , H_b , 2H_c , $J = 4,6$ Hz) ; $\delta = 3,96$ ppm (d, 6H_1 , $J = 6,0$ Hz) ; $\delta = 4,98$ ppm (dd, 6H_8 , $J = 10,1$ Hz : *Hcis*, $J = 17,6$ Hz : *Htrans*) ; $\delta = 5,58$ ppm (m, 3H_2 , $J = 15,5$ Hz) ; $\delta = 5,67$ ppm (m, 3H_3) ; $\delta = 5,79$ ppm (m, 3H_7).

$^{13}\text{C NMR DEPT 135}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 28,3$ ppm (3C_5) ; $\delta = 31,8$ ppm (3C_4) ; $\delta = 33,4$ ppm (3C_6) ; $\delta = 69,9$ ppm & $\delta = 71,1$ ppm (C_a , C_c) ; $\delta = 72,2$ ppm (3C_1) ; $\delta = 76,8$ ppm (C_b) ; $\delta = 114,7$ ppm (3C_8) ; $\delta = 127,1$ ppm (3C_3) ; $\delta = 134,2$ ppm (3C_2) ; $\delta = 138,6$ ppm (3C_7).

VI. SYNTHÈSE DES LIGANDS BIS(AMINOPHOSPHINES)

1. Synthèse des ligands à partir de la N, N'-diméthyléthylène diamine et de la (S)-(anilinoéthyl)pyrrolidine

Dans un premier Schlenk sous azote, 1,6 g (7,2 mmol) de chlorodiphénylphosphine (PPh_2Cl) sont introduits avec 10 mL d'éther diéthylique anhydre. Dans un second Schlenk sous azote, 0,4 mL (3,7 mmol) de N,N'-diméthyléthylènediamine, 1,6 mL de triéthylamine et 10 mL d'éther diéthylique anhydre sont mélangés. Ensuite, le PPh_2Cl est introduit dans le second Schlenk sous vive agitation à l'aide d'une canule. Un précipité blanc se forme immédiatement. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante une nuit.

La bis-(diaminophosphine) dissoute dans l'éther est ensuite filtrée et traitée sous azote sur colonne d'alumine basique. L'éther est alors évaporé sous rampe jusqu'à obtention d'un solide blanc qui est ensuite séché pendant une nuit.

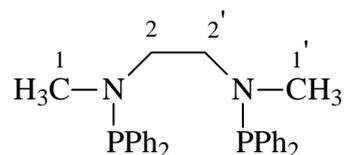
Les rendements de réaction atteignent 60%

Le mode opératoire est le même pour la phosphine chirale synthétisée à partir de la (S)-(anilinoéthyl)pyrrolidine.

2. Caractérisation RMN des ligands

Le réactif chlorure de diphénylphosphine a un signal à $\delta = 82,1$ ppm en RMN du phosphore.

√ Ligand **L₁** :

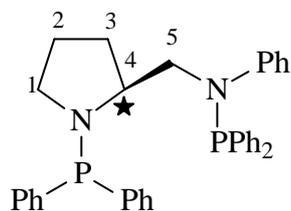


$RMN^{31}P$: 64,7 ppm.

RMN^1H : $\delta = 2,19$ ppm (d, 6H, H₁, H_{1'}) ; $\delta = 2,50$ ppm (d, 4H, H₂, H_{2'}) ; $\delta = 7,28$ ppm à 7,41 ppm (m, 20H, 2 PPh₂).

$RMN^{13}C$: $\delta = 40,3$ ppm (C₁, C_{1'}) ; $\delta = 55,8$ ppm (C₂, C_{2'}) ; $\delta = 128,9$ ppm et 130,7 ppm (24C, 2 PPh₂).

√ Ligand **L₂** :



$RMN^{31}P$: 44,3 ppm, 64,4 ppm.

RMN^1H : $\delta = 1,39$ ppm à 1,60 ppm (m, 4H, 2H₂, 2H₃) ; $\delta = 2,89$ ppm à 3,20 ppm (m, 4H, 2H₁, H₄, 1H₅) ; $\delta = 3,23$ ppm à 3,28 ppm (m, 1H₅) ; $\delta = 6,67$ ppm à 7,78 ppm (m, 25H, 2 PPh₂ + Ph).

$RMN^{13}C$: $\delta = 26,0$ ppm (C₂) ; $\delta = 31,5$ ppm (C₃) ; $\delta = 59,3$ ppm (C₁, C₅) ; $\delta = 62,8$ ppm (C₄) ; $\delta = 115,0$ à 147,2 ppm (7 singulets : 2 PPh₂ + Ph).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ N. Noiret, T. Benvegna, D. Plusquellec ; *Actualité Chimique*, **2002**, 11-12, 70-75.
- ² V. Nardello-Rataj, L. Ho Tan Tai ; *Formulations des détergents, Techniques de l'ingénieur*, J 2 280.
- ³ A.M. Schwartz, J.W. Perry ; *Surface Active Agents, vol.1, Intersciences Publishers, Inc. N.Y., 1949.*
- ⁴ a. W.C. Griffin ; *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1949**, 1, 311.
b. W.C. Griffin ; *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1954**, 5, 249.
- ⁵ L. Marcou; *Phénomènes d'interface-agents de surface*, Ed. Technip., **1989**, 281.
- ⁶ P.J. Flory ; *Principles of Polymer Chemistry*, **1953**.
- ⁷ G. Jakobi, A. Lohr ; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Vol. A8, 348.
- ⁸ M. Hellsten ; *Tenside Detergents*, **1986**, 23 (6), 337.
- ⁹ P. Le Perchec ; *Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection*, Nathan, CNRS Editions, **1994**.
- ¹⁰ M. Pagliaro, M. Rossi ; *The Future of Glycerol, New Uses of a Versatile Raw Material*, RSC Publishing, **2008**, ISBN 978-0-85404-124-4.
- ¹¹ A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner ; *Green Chem.*, **2008**, 10, 13-30.
- ¹² G. Gelbard, F. Vielfaure-Joly ; *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2743.
- ¹³ M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina ; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 4434-4440.
- ¹⁴ *US Pat.*, 4 381 407, **1983**.
- ¹⁵ J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua ; *Energy Fuels*, **2007**, 21, 1782-1791.
- ¹⁶ P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro ; *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 481-484.
- ¹⁷ X. Zhao, L. Liu, H. Dai, C. Ma, X. Tan, R. Yu ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113, 3376-3381.
- ¹⁸ F. Jérôme, G. Kharchafi, I. Adam, J. Barrault ; *Green Chem.*, **2004**, 6, 72-74.
- ¹⁹ J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart ; *Catal. Today*, **2002**, 75, 177-181.
- ²⁰ A. Corma, S.B.A. Hamid, S. Iborra, A. Velty ; *J. Catal.*, **2005**, 234, 340-347.
- ²¹ F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari ; *Catal. Today*, **1991**, 11, 173.
- ²² C.S. Chang, P.L. Wu ; *J. Biotechnol.*, **2007**, 127, 694-702.

- ²³ C.S. Chang, P.L. Wu ; *J. Mol. Catal. B*, **2009**, 61, 177-122.
- ²⁴ J. Barrault, F. Jérôme, Y. Pouilloux ; *Lipid Technol.*, **2005**, 17, 131-135.
- ²⁵ J.M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault ; *Appl. Catal., A*, **2002**, 227, 181-190.
- ²⁶ J. Barrault, Y. Pouilloux, C. Vanove, K. Cottin, S. Abro, J.M. Clacens ; *Catalysis in Organic Reactions*, Ed. F.E. Herkes, Marcel Decker, New Orleans, LA, USA, **1998**, 13-23.
- ²⁷ J. Barrault, J.M. Clacens, Y. Pouilloux ; *Top. Catal.*, **2004**, 27, 137-142.
- ²⁸ *Eur. Pat.* ; 1 316 577 A1, **2002**.
- ²⁹ V. Plasman, T. Caulier, N. Boulos ; *Plastic Additives and Compounding*, **March/April 2005**, 7, 2, 30-33.
- ³⁰ Z.Y. Ding, A.Y. Hao, Z.N. Wang ; *Fuel*, **2007**, 86, 597-602.
- ³¹ A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt ; *Macromolecules*, **1999**, 32, 4240-4246.
- ³² A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, H. Frey; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 3552-3555.
- ³³ S. Queste, P. Bauduin, D. Touraud, W. Kunz, J.M. Aubry, *Green Chem.*, **2006**, 8, 822-830.
- ³⁴ *Ger. Pat.*, 4 222 183 A1, **1995**.
- ³⁵ A. Behr, L. Obendorf ; *Eng. Life, Sci.*, **2003**, 2, 185-189.
- ³⁶ A. Behr, L. Obendorf ; *Chem.-Ing.-Tech.*, **2001**, 73, 1463-1467.
- ³⁷ A.M. Ruppert, A.N. Parvulescu, M. Arias, P.J.C. Hausoul, P.C.A. Bruijninx, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Wechuysen ; *J. Catal.*, **2009**, 268, 251-259.
- ³⁸ K. Klepacova, D. Mravec, E. Hajekova, M. Bajus, *Pet. Coal*, **2003**, 45, 54-57.
- ³⁹ K. Klepacova, D. Mravec, M. Bajus, *Appl. Catal., A*, **2005**, 294, 141-147.
- ⁴⁰ K. Klepacova, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus ; *Appl. Catal., A*, **2007**, 328, 1-13.
- ⁴¹ F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi ; *Appl. Catal., A*, **2009**, 367, 77-83.
- ⁴² K.E. Atkins, W.E. Walker, R.M. Manyik ; *J.C.S. Chem. Commun.*, **1971**, 330.
- ⁴³ S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara; *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 26, 2451.
- ⁴⁴ D. Rose, H. Lepper; *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 49, 473.
- ⁴⁵ A. Behr, T. Beckmann, P. Schwach ; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3097-3102.
- ⁴⁶ S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1968**, 41, 454.
- ⁴⁷ 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.
- ⁴⁸ Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 605.
- ⁴⁹ C. Amatore, A. Jutand, M.A. M'Barki; *Organometallics*, **1992**, 11, 3009.
- ⁵⁰ E.J. Smutny ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 6793-6794.

- ⁵¹ P. Heimbach, P.W. Jolly, G. Wilke ; *Adv. In Organomet. Chem., Acad. Press., N.Y.*, **1970**, 25, 125.
- ⁵² S. Takahashi, H. Yamasaki, N. Hagihara ; *Mem. Inst. Sc. Ind. Res., Osaka Univ.*, **1968**, 25, 125.
- ⁵³ A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 2–19.
- ⁵⁴ Mitsubishi Chemical Industries Ltd., FR 1 604 269, **1968**.
- ⁵⁵ J. Beger, H. Reichel ; *J. Prakt. Chem.*, **1973**, 315, 1067.
- ⁵⁶ R. Palkovits, A.N. Parvulescu, P.J.C. Hausoul, C.A. Kruithof, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen ; *Green Chem.*, **2009**, 11, 1155-1160.
- ⁵⁷ J. Mesnager, E. Kuntz, C. Pinel ; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2513-2518.
- ⁵⁸ L. Magna, Y. Chauvin, G.P. Niccolai, J.M. Basset ; *Organometallics*, **2003**, 22, 4418-4425.
- ⁵⁹ R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M.S. Viciu, S.P. Nolan, M. Beller ; *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10,3891-3900.
- ⁶⁰ R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller ; *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4737-4744.
- ⁶¹ J. Mesnager, P. Lammel, E. Jeanneau, C. Pinel ; *Appl. Catal., A*, **2009**, 368, 22-28.
- ⁶² F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A.M. Raspolli Galetti, G. Sbrana ; *J. Mol. Catal., A*, **1999**, 140, 139-155.
- ⁶³ K.C. Dewhirst, Shell Development Company ; *The reaction of Rhodium Trichloride with Dienes*, **1967**, vol. 32, 1297-1300.
- ⁶⁴ D. Commereuc, Y. Chauvin ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1974**, n°3-4, 652-656.
- ⁶⁵ J. Beger, Ch. Duschek, H. Füllbier, W. Gaube ; *J. Prakt. Chemie.*, **1974**, Band 316, Heft 1, S. 26-42.
- ⁶⁶ R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, A.M. Raspolli Galetti, G. Sbrana ; *J. Mol. Catal. A*, **1998**, 129, 179-189.
- ⁶⁷ D. Medema, R. Van Helden ; *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, **1971**, 90, 324.
- ⁶⁸ *Fr. Pat. 2079319*, **1971**, Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.
- ⁶⁹ P. Grenouillet, D. Neibecker, J.Poirier, I. Tkatchenko ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21 (10), 767.
- ⁷⁰ M. Camargo, P. Dani, J. Dupont, R.F. de Souza, M. Pfeffer, I. Tkatchenko ; *J. Mol. Catal., A*, **1996**, 109, 127-131.

- ⁷¹ F. Bouachir, P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, I. Tkatchenko ; *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 569, 203-215.
- ⁷² L.D. Zakharin, V.V. Guseva, D.D. Sulaimankulova, G.M. Korneva ; *Zh. Org. Khim.*, **1988**, 24 (1), 119.
- ⁷³ Henkel ; *Int. Pat. WO 90/13531*, **1990**.
- ⁷⁴ Henkel ; *Int. Pat. WO 92/01702*, **1992**.
- ⁷⁵ I. Pennequin, A. Mortreux, F. Petit, J. Mentech, B. Thiriet ; *Fr. Patent*, **1992**, 2 693 188.
- ⁷⁶ I. Pennequin, J. Meyer, I. Suisse, A. Mortreux ; *J. Mol. Catal., A*, **1997**, 120, 139-142.
- ⁷⁷ V. Desvergnès-Breuil, C. Pinel, P. Gallezot ; *Green Chem.*, **2001**, 3, 175-177.
- ⁷⁸ C. Hadad, C. Damez, S. Bouquillon, B. Estrine, F. Hénin, J. Muzart, I. Pezron, L. Komnunjer ; *Carbohydr. Res.*, **2006**, 341, 1938-1944.
- ⁷⁹ A. Bessmetnykh, F. Hénin, J. Muzart ; *J. Mol. Catal.*, **2005**, 238, 199-206.
- ⁸⁰ B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart ; *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2914-2922.
- ⁸¹ C. Damez, B. Estrine, A. Bessmetnykh, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart ; *J. Mol. Catal., A*, **2006**, 244, 93-98.
- ⁸² J. Mesnager, C. Quetier, A. Lambin, F. Rataboul, C. Pinel ; *Chem. Sus. Chem.*, **2010**, DOI : 10.1002 / cssc. 200900167.
- ⁸³ A. Behr, M. Urschey ; *J. Mol. Catal., A*, **2003**, 197, 101-113.
- ⁸⁴ U.M. Dzhemilev, R.V. Kunakova, N.Z. Baibulatova, G.A. Tolstikov, A.A. Panasenko ; *J. Org. Chem. U.S.S.R.*, **1980**, 16, 999.
- ⁸⁵ A. Behr, M. Urschey ; *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 1242-1246.
- ⁸⁶ R. Palkovits, I. Nieddu, C.A. Kruithof, R.J.M. Klein Gebbink, B. Weckhuysen ; *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 29, **8995-9005**.
- ⁸⁷ R. Palkovits, C.A. Kruithof, I. Nieddu, R.J.M. Klein Gebbink, B. Weckhuysen ; *DGKM Conference, Berlin*, **2008**, ISBN 978-3-936418-81-1.
- ⁸⁸ R. Palkovits, A.N. Parvulescu, P.J.C. Hausoul, C.A. Kruithof, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen ; *Green Chem.*, **2009**, 11, 1155-1160.
- ⁸⁹ A. Behr, J. Leschinski, C. Awungacha, S. Simic, T. Knoth ; *Chem. Sus. Chem.*, **2009**, 2, 71-76.
- ⁹⁰ Y. Tokitoh, N. Yoshimura (Kuraray Co., Ltd.) ; *US Pat. 5 057 631*, **1991**.
- ⁹¹ E. Monflier, P. Bourdauducq, J.L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux ; *J. Mol. Catal., A*, **1995**, 97, 29-33.
- ⁹² E. Monflier, P. Bourdauducq, J.L. Couturier, J. Kervennal, I. Suisse, A. Mortreux ; *Catal. Lett.*, **1995**, 34, 201-212.

- ⁹³ E. Monflier, P. Bourdauducq, J.L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux ; *Appl. Catal., A*, **1995**, 131, 167-178.
- ⁹⁴ T. Prinz, B. Driessen-Hölscher ; *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 7, 2069-2076.
- ⁹⁵ C.A. Tolman ; *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313-348.
- ⁹⁶ F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon* Vol. 36, No. 3, **1998**, 159-175.
- ⁹⁷ F. Benvenuti, C. Carlini, A.M. Raspolli Galetti, G. Sbrana, M. Marchionna, R. Patrini ; *J. Mol. Catal., A*, **1999**, 137, 49-63.
- ⁹⁸ B. Estrine, R. Solder, C. Damez, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart ; *Green Chem.*, **2003**, 5, 686-689.
- ⁹⁹ B.I. Lee, K.H. Lee, J.S. Lee ; *J. Mol. Catal. A*, **2000**, 156, 283-287.
- ¹⁰⁰ C. Binkowski, J. Cabou, H. Bricout, F. Hapiot, E. Monflier ; *J. Mol. Catal., A*, **2004**, 215, 23-32.
- ¹⁰¹ F. Monteil, P. Kalck ; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 482, 45-51.
- ¹⁰² F. Monteil, L. Miquel, R. Queau, P. Kalck ; *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis, Ed. I.T. Horvath and F. Joo*, **1995**, 131-147.
- ¹⁰³ E. Kuntz, J.-M. Basset, D. Bouchu, G. Godard, F. Lefebvre, N. Legagneux, C. Lucas, D. Michelet ; *Organometallics*, **2010**, 29, 523-526.
- ¹⁰⁴ J.M. Basset, D. Bouchu, G. Godard, I. Karamé, E. Kuntz, F. Lefebvre, N. Legagneux, C. Lucas, D. Michelet, J.B. Tommasino ; *Organometallics*, **2008**, 27, 4300-4309.
- ¹⁰⁵ F. Vollmüller, J. Krause, S. Klein, W. Mägerlein, M. Beller ; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 8, 1825-1832.
- ¹⁰⁶ R. Benn, P.W. Jolly, R. Mynott, B. Rasper, G. Schenker, K.P. Schick, G. Schroth ; *Organometallics*, **1985**, 4, 1945-1953.
- ¹⁰⁷ J. Powell, B.L. Shaw ; *Chem. Comm.*, **1966**, 249, 323-325.
- ¹⁰⁸ R. Cramer ; *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 722-723.
- ¹⁰⁹ Thèse Isabelle Margottin-Suisse ; Université des Sciences et Technologies de Lille, **1994**, n° d'ordre : 1274.
- ¹¹⁰ I. Suisse, H. Bricout, A. Mortreux ; *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 3, 413-416.
- ¹¹¹ M.S. Balakrishna, R.M. Abhayankar, J.T. Mague ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1407-1412.
- ¹¹² C.F. Lo, K. Karan, B.R. Davis ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 5478-5484.
- ¹¹³ H.C. Brown ; *J. Chem. Educ.*, **1961**, 38, 4, 173-179.
- ¹¹⁴ R. Baker, A. H. Cook, T. N. Smith ; *J. C. S., Perkin Trans II*, **1974**, 1517.

¹¹⁵ S. Bachir-Lesage, M.P. Savelli, G. Goethals, P. Martin, P. Villa, P. Godé ; *J. Comm. Esp. 1 Deterg.*, **2000**, 223-231.

¹¹⁶ Thèse Céline Damez ; Université de Reims Champagne-Ardenne, **2006**.

¹¹⁷ S. Hida, P.J. Roman Jr., A.A. Bowden, J.D. Atwood ; *J. Coord. Chem.*, **1998**, 43, 4, 345 – 348.

ANNEXE

PUBLICATION



Telomerisation of 1,3-butadiene with glycerol under aqueous biphasic conditions: Influence of the reaction conditions on the products distribution

Sandra Bigot, Jonathan Lai, Isabelle Suisse, Mathieu Sauthier, André Mortreux, Yves Castanet*

Université de Lille Nord de France, Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR CNRS 8181, ENSCL, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 January 2010

Received in revised form 31 March 2010

Accepted 20 April 2010

Available online 28 April 2010

Keywords:

Telomerisation

Glycerol

Butadiene

Palladium catalysis

Octadienyl ethers

ABSTRACT

The palladium-catalyzed telomerisation of butadiene with glycerol has been studied under aqueous biphasic conditions both in the presence of a liquid phase of butadiene and under gaseous atmosphere of butadiene. In this last case, gaseous butadiene was continuously added during the whole reaction time keeping constant its pressure. Most of the products formed have been fully characterized. The influence of various experimental parameters has been checked with the aim to obtain high activities and selectivities either into mono-, di- or tritelomers.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The concept of green chemistry is incontestably attaining growing importance and the development of green processes based in particular on renewable feedstock becomes a major challenge in chemistry today. In this context important aspects are the best overall atom economy for the synthesis of the targeted products and the use of catalytic reactions allowing smooth conditions and high selectivity [1].

On the other hand, the growth in the production of biodiesel as a fuel additive as well in the EU and US, has induced an important increase in the glycerol production as the main co-product of biodiesel manufacturing. For example, it has been anticipated that by 2010 more than 1 Mt of additional glycerol could enter in the European market [2]. Therefore new technologies for the conversion of glycerol into value added products are highly attractive.

In this regard, we have focused our attention on the telomerisation of butadiene with glycerol in the line of our previous works on the telomerisation of saccharose [3].

Telomerisation refers to the reaction in which two molecules of 1,3-dienes are catalytically dimerised in the presence of a nucleophile (telogen) containing an acidic active hydrogen HZ (HZ = ROH, RCOOH, H₂O) to give functionalised octa-2,7-dienes [4]. Different transition metals such as Ni [5], Pt [6] or Pd [7] can catalyze this reaction, among them palladium is the most used (Scheme 1).

For example, when the substrates are an alcohol and the buta-1,3-diene, octa-2,7-dienyl ethers are obtained with 100% atom efficiency if a proper choice of the reaction conditions allows to suppress unwanted parallel reactions in particular dimerisation of butadiene without addition of a nucleophile [8].

Applied to glycerol with three OH functions, the telomerisation can give mono-, di- or tri-ethers (see Scheme 2). However, due to the fact that the reaction leads to linear or branched telomers as well as compounds with combinations of mixed linear and branched octadienyl chains, numerous products can be obtained which can have different applications. For instance linear mono- or diethers after hydrogenation and eventually sulfonation can furnish potential detergents, emulsifiers as well as reactive diluters and defoamers [9].

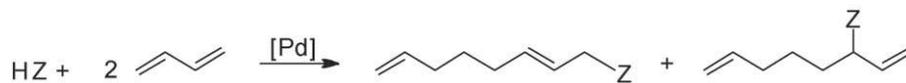
In these conditions, the objective of this work was to determine the optimal reaction conditions giving the best selectivities into each telomer using, in a context of green chemistry, water as solvent.

Several reports described the telomerisation of butadiene with various polyols, principally carbohydrate derivatives [10] but at the beginning of this research only very few publications dealing with the butadiene/glycerol telomerisation could be found in literature. However during the last two years several reports have been published principally by Behr and co-workers [8c,11] and Weckhuysen and co-workers [12].

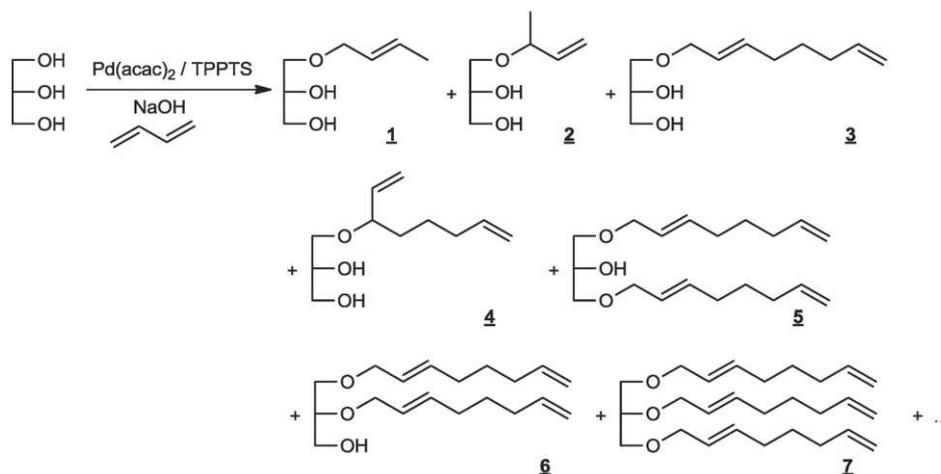
The works of Behr et al. were focused on the selective synthesis of the monotelomer using water as solvent and Pd/TPPTS as catalyst. The authors showed that this system compared with a classical one based on Pd/PPh₃ in an organic solvent, allows an easy

* Corresponding author. Fax: +33 3 20 43 65 85.

E-mail address: yves.castanet@enscl-lille.fr (Y. Castanet).



Scheme 1. Telomerisation of butadiene.



Scheme 2. Telomerisation of butadiene with glycerol.

separation between the ethers formed and the aqueous phase that contains the catalyst. In addition, due to the low solubility of the monotelomer into water, high selectivities into this compound are obtained. On the other hand, owing to the low solubility of butadiene in the water-glycerol phase, mass-transport limitation occurs and moderate activities are observed. However, in the case of glycerol not only mono- but also diethers could be target molecules [13].

Weckhuysen et al. described that the use of methoxy functionalised triphenylphosphine ligands and more particularly tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (TOMPP) associated with palladium gives a new very highly active catalytic system toward the butadiene-glycerol telomerisation in the absence of solvent. Detailed investigations on the influence of the experimental conditions on the catalytic performances were reported. However, in this case, separation of the catalytic system from telomers mixture remains a problem.

Furthermore, each group introduced the totality of the butadiene in the autoclave before the beginning of the reaction. Under these circumstances, due to the low solubility of butadiene with glycerol, water or their mixtures, two liquid phases are present that makes the determination of the conversion and selectivities during the course of the reaction difficult.

These different considerations prompted us to explore more extensively than in the previous works, the influence of various parameters on the selectivity of the reaction under aqueous biphasic conditions. In particular, we searched to determinate conditions that lead to the maximum of selectivity not only into the monotelomers but also the di- or tritelomers. In addition, different experiments were carried out with gaseous butadiene keeping constant its pressure and the results were compared with those obtained from runs in which the totality of butadiene was loaded at the beginning of the reaction.

2. Experimental

2.1. Materials

TPPTS [14], TPPMS [14], DPPBTS [15], TTPTS [16], TXPTS [16] were prepared according to literature methods. Butadiene was pur-

chased from Linde Gas France. Other chemicals were obtained from Aldrich or Strem Chemicals except isosorbide and were used without purification. Isosorbide was a gift from the Company Roquette Freres (Lestrem, France).

2.2. Apparatus

The different NMR spectra were recorded on a Brüker AC 300 spectrometer (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz) and referenced to TMS.

GC analyses were carried out on a Chrompack CP 9001 apparatus equipped with a flame ionization detector and a DB-wax column (30 m \times 0.32 mm id). Isosorbide was chosen as internal standard for GC analysis. The response factors of the major compounds toward isosorbide were experimentally established.

Preparative HPLC was carried out on a Varian Prostar apparatus equipped with a Microsorb 60-8 C18 Dynamax column (21.4 mm \times 250 mm) and an UV detector. A mixture of methanol/water (80/20) or pure methanol were used as solvent to separate butenyl ethers (**1–2**) or mono-, di- or tritelomers respectively.

All experiments were performed under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. Experiments conducted under batch conditions were carried out in a 60 mL stainless steel autoclave with all butadiene introduced in liquid form at low temperature at the beginning of the reaction. Semi batch reactions were performed in a 50 mL glass reactor connected to a butadiene cylinder via a backpressure regulator in order to keep constant the butadiene pressure. A rubber septum connected to the reactor allows taking aliquot samples during the reaction course, which are analyzed by gaseous chromatography.

2.3. Experimental procedure for telomerisation of butadiene in autoclave

In a typical telomerisation experiment, the catalyst Pd(acac)₂ (5.4 mg; 0.018 mmol) and the phosphine ligand (0.089 mmol) were introduced in a 60 mL stainless steel autoclave, which was bolted and flushed with nitrogen. Glycerol (29 mmol) was dissolved in soda aqueous solution (1 M) and degassed under nitrogen flow. Then the glycerol solution was transferred in the autoclave. The

latter was cooled down to -20°C . A precise volume of butadiene was condensed in a Schlenk tube with an acetone–dry ice mixture and transferred into the autoclave. Finally the reactor was heated to the chosen temperature and vigorously stirred (at a rate of about 1000 rpm) with a magnetic stirrer during 2 h 30 min. After the reaction, the system was cooled and excess of gaseous butadiene was vented. The crude was homogenized by methanol addition and a precise quantity of isosorbide was added (0.5 g) as standard. Conversion and selectivities were calculated from the GC analysis of the homogeneous mixture.

An initial study on the effect of the agitation on the activity had showed that for stirring rates higher than 500 rpm, the stirring had practically no influence on the results. Thus under the conditions used, the overall kinetic is governed by the chemical reaction and not by the interfacial diffusion.

2.4. Experimental procedure for telomerisation in the glass reactor

For these experiments, the catalyst $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0.018 mmol) and the phosphine ligand (0.089 mmol) were introduced in a glass reactor and flushed under nitrogen. The glycerol (29 mmol) dissolved in a soda aqueous solution (1 M) was degassed and then added to the powders. The reactor was flushed with nitrogen, put under vacuum and filled with 1 bar of butadiene. The reactor was then heated to 80°C and magnetically stirred while the pressure of the atmosphere of butadiene was kept constant during the overall experiment through a backpressure regulator (butadiene being introduced in the gas phase). The kinetic of the reaction was followed by GC analysis according to the above-mentioned procedure.

2.5. NMR spectral data of the isolated compounds

2.5.1. Butenylethers

Linear monobutenylether 1: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.69$ ppm (d, 3H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $J = 6.9$ Hz); $\delta = 3.40$ – 3.92 ppm (m, 5H, glycerol protons); $\delta = 4.0$ ppm (d, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$, $J = 6.5$ Hz); $\delta = 5.63$ ppm (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $J = 15.3$ Hz, *Htrans*); $\delta = 5.83$ ppm (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 6.6$ Hz).

^{13}C NMR DEPT 135 (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.0$ ppm (CH_3); $\delta = 62.8$ ppm (CH_2 , CH_2-OH); $\delta = 70.5$ ppm (CH , $\text{CH}-\text{OH}$); $\delta = 70.6$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$); $\delta = 72.2$ ppm (CH_2 , $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$); $\delta = 126.1$ ppm (CH , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$); $\delta = 132.2$ ppm (CH , $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$).

Branched monobutenylether 2: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43$ ppm (d, 3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$); $\delta = 3.09$ – 3.88 ppm (m, 5H, glycerol protons); $\delta = 3.96$ ppm (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}$, $J = 6.6$ Hz); $\delta = 5.05$ ppm (dd, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.67$ Hz: *Hcis*, $J = 17.53$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.71$ ppm (m, 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 6.9$ Hz).

^{13}C NMR DEPT 135 (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.8$ ppm (CH_3 , $\text{CH}-\text{CH}_3$); $\delta = 64.1$ ppm (CH_2 , CH_2-OH); $\delta = 70.0$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}$); $\delta = 70.9$ ppm (CH , $\text{CH}-\text{OH}$); $\delta = 82.1$ ppm (CH , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}$); $\delta = 115.0$ ppm (CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 138.8$ ppm (CH , $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$).

2.5.2. Octadienylethers

Linear monotelomer 3: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ ppm (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J = 7.4$ Hz); $\delta = 2.04$ ppm (q, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{(2)}$, $J = 6.6$ Hz); $\delta = 3.41$ – 3.82 ppm (m, 5H, glycerol protons); $\delta = 4.03$ ppm (d, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 6.1$ Hz); $\delta = 4.93$ ppm (dd, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.4$ Hz: *Hcis*, $J = 17.8$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.52$ ppm (m, 1H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15.5$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.63$ ppm (m, 1H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 5.76$ ppm (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C NMR DEPT 135 (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.5$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); $\delta = 31.8$ ppm (CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$); $\delta = 33.1$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 64.5$ ppm (CH_2 , CH_2-OH); $\delta = 70.0$ ppm (CH , $\text{CH}-\text{OH}$); $\delta = 70.7$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$); $\delta = 72.3$ ppm (CH_2 ,

$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$); $\delta = 114.5$ ppm (CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 126.1$ ppm (CH , $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 134.9$ ppm (CH , $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 138.5$ ppm (CH , $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Branched monotelomer 4: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ ppm (q, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J = 7.3$ Hz); $\delta = 2.06$ ppm (q, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 6.6$ Hz); $\delta = 3.26$ – 3.66 ppm (m, 5H, glycerol protons); $\delta = 3.96$ ppm (d, 1H, $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$, $J = 5.2$ Hz); $\delta = 4.97$ ppm (d-d, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.2$ Hz: *Hcis*, $J = 18.6$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.20$ ppm (dd, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}$, $J = 14.1$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.57$ ppm (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}$); $\delta = 5.78$ ppm (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C NMR DEPT 135 (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.5$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); $\delta = 31.7$ ppm (CH_2 , $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$); $\delta = 34.0$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 69.7$ ppm (CH , $\text{CH}-\text{OH}$); $\delta = 71.0$ ppm (CH_2 , CH_2-OH); $\delta = 72.6$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}$); $\delta = 81.8$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$); $\delta = 114.7$ ppm (CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 117.3$ ppm (CH , $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 134.7$ ppm (CH , $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 138.8$ ppm (CH , $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Ditelomer 5: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.48$ ppm (t, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J = 7.4$ Hz); $\delta = 2.06$ ppm (q, 8H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{(2)}$, $J = 6.7$ Hz); $\delta = 3.40$ – 3.52 ppm (m, 5H, glycerol protons); $\delta = 3.96$ ppm (d, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 6.0$ Hz); $\delta = 4.97$ ppm (dd, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.6$ Hz: *Hcis*, $J = 17.8$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.57$ ppm (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15.5$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.66$ ppm (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 5.79$ ppm (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C NMR DEPT 135 (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.6$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); $\delta = 32.0$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$); $\delta = 33.5$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 69.2$ ppm (CH , $\text{CH}-\text{OH}$); $\delta = 70.7$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$); $\delta = 72.3$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$); $\delta = 114.7$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 126.7$ ppm (2CH, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 134.7$ ppm (2CH, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 138.7$ ppm (2CH, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Ditelomer 6: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.49$ ppm (t, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J = 7.5$ Hz); $\delta = 2.07$ ppm (q, 8H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{(2)}$, $J = 6.7$ Hz); $\delta = 3.41$ – 3.77 ppm (m, 5H, glycerol protons); $\delta = 3.96$ ppm (d, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 5.8$ Hz); $\delta = 4.98$ ppm (dd, 4H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.2$ Hz: *Hcis*, $J = 17.6$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.57$ ppm (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15.5$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.69$ ppm (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 5.79$ ppm (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C NMR DEPT 135 (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.3$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); $\delta = 31.6$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$); $\delta = 33.8$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 63.0$ ppm (CH , CH_2-OH); $\delta = 70.1$ ppm (CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$); $\delta = 72.3$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$); $\delta = 77.8$ ppm (1CH, $\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$); $\delta = 115.3$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 126.4$ ppm (2 CH , $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 134.4$ ppm (2CH, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 139.0$ ppm (2 CH , $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Tritelomer 7: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50$ ppm (t, 6 H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $J = 7.4$ Hz); $\delta = 2.07$ ppm (q, 12H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_{(2)}$, $J = 6.7$ Hz); $\delta = 3.52$ ppm (m, 5H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}$, $J = 4.6$ Hz); $\delta = 3.96$ ppm (d, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 6.0$ Hz); $\delta = 4.98$ ppm (dd, 6H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10.1$ Hz: *Hcis*, $J = 17.6$ Hz: *Htrans*); $\delta = 5.58$ ppm (m, 3H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15.5$ Hz); $\delta = 5.67$ ppm (m, 3H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 5.79$ ppm (m, 3H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C NMR DEPT 135 (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.3$ ppm (3 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); $\delta = 31.8$ ppm (3 CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$); $\delta = 33.4$ ppm (3 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 69.9$ ppm and $\delta = 71.1$ ppm (2 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$); $\delta = 72.2$ ppm (3 CH_2 , $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$); $\delta = 76.8$ ppm (CH , $\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$); $\delta = 114.7$ ppm (3 CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}_2$); $\delta = 127.1$ ppm (3CH, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 134.2$ ppm (3CH, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); $\delta = 138.6$ ppm (3CH, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

3. Results and discussion

With the aim to identify the main part of the products formed during the reaction, preliminary experiments were carried out in

an autoclave with an excess of butadiene. Inspired by our previous works, glycerol was dissolved in a solution of NaOH in water (1 M) in the presence of a catalytic system based on Pd-TPPTS. After reaction, GC analysis of the crude after addition of methanol, showed a complex mixture. Subsequent distillation under vacuum allowed to separate the solvent, butadiene dimers and glycerol from the glycerol ethers. This last fraction was subjected to preparative HPLC followed by NMR spectroscopy analyses of the different fractions obtained. That allowed us to identify as main products (numbered according to their retention time): mono linear and branched ethers with a C4 chain (**1** and **2**) (which were not separated by GC analysis under the standard conditions used), mono linear and branched C8 telomers (**3** and **4** respectively), 1,2- and 1,3-linear ditelomers (**5** and **6**) and linear tritelomer (**7**) (see Scheme 2). Traces of others products such as octadienols or mixed linear-branched di- and tritelomers were also found. However, these compounds represent less than 1–2% of the mixture of products. Thus, for clarity, they will not appear in the different tables. In the same way, dimers of butadiene which are also formed in very low quantities (on the whole their percentage does not exceed 5%) will not be mentioned in the tables.

At this stage, we studied the influence of various parameters on the glycerol conversion and selectivity into these different telomers under batch conditions (*i.e.* after that the totality of butadiene was charged in the autoclave before reaction).

3.1. Influence of the reaction time

The influence of the reaction time was investigated with an excess of butadiene that was calculated considering that the three OH functions of glycerol were able to react (7.5 equivalents of butadiene per glycerol). Under these conditions, the reaction course should not be limited by a possible lack of butadiene at the end of the reaction. On the other hand, as butadiene and the glycerol–water mixture are not soluble, the butadiene phase can act as a solvent and extract the telomers which are formed during the course of the reaction. The efficiency of this extraction depends on the volume of the butadiene phase, quantity that can therefore have an influence on the selectivity (the mass transfer impedes the reaction between mono- or diethers in the organic phase and the catalyst in the aqueous phase). Table 1 shows that after 1 h of reaction, the glycerol conversion reached 23% with a selectivity into monotelomers up to 81%. Compounds **1** and **2** were the main by-products. Interestingly, at this low reaction time, among the monotelomers, the linear one is largely favoured with a linear/branched (l/b) ratio close to 7. When increasing the reaction time, the conversion of glycerol increased rapidly and reached 91% conversion after 1.5 h. At the same time, the selectivity into the linear monotelomer **3** largely decreased at the benefit of ditelomers **5** and **6**. On the other hand branched mono telomer was less reactive and the l/b ratio dropped to about 2 after 15 h. Finally, even at high reaction time, tritelomer **7** was only obtained in very low quantity. We chose then a reaction time of 2.5 h for further experiments that

corresponds to an enough high glycerol conversion in a reasonable time.

3.2. Influence of the catalyst precursor

Pd(OAc)₂ or Pd(acac)₂ are standard catalyst precursors for telomerisation reaction of dienes with alcohols. Used under the same conditions (after addition of 5 equivalents of TPPTS and for the same reaction time of 2.5 h), they led to a glycerol conversion of 74% and 93% respectively. On the other hand, PdCl₂ or PdCl₂(PhCN)₂ were found much less efficient. Thus Pd(acac)₂, which was the most active, has been chosen as precursor for the following experiments.

3.3. Influence of the temperature

The influence of the reaction temperature was studied at a constant butadiene/glycerol ratio of 7.5 and at a fixed reaction time of 2.5 h. As it appears in Table 2, the reaction did not occur to a considerable extent at 60 °C since the conversion of glycerol reached only 10%. At 70 °C, the activity markedly increased and a conversion up to 92% was observed. Further increases of the temperature did not lead to a notable change in the glycerol conversion. However, with regard on the products distribution, the amount of linear monotelomer **3** regularly dropped for a temperature going from 60 to 100 °C and then increased at 120 °C whereas the amount of ditelomers **5** and **6** evolved in the opposite sense. This behaviour is probably in connection with the fact that at 120 °C the stability of the catalytic system reached its limits thus partial decomposition of the catalyst explains a lower extent of reaction. A similar trend has been previously reported [12b].

3.4. Influence of the butadiene to glycerol ratio

As above-mentioned, the ratio butadiene/glycerol can affect the activity and selectivity of the reaction. This effect was studied at a constant reaction time of 2.5 h. Table 3 shows that the glycerol conversion increases with increasing the butadiene/glycerol ratio, passes through a maximum for a ratio in the range 7.5–10 and then slightly decreases. However, the influence of the butadiene/glycerol ratio is much more marked on the products distribution. Indeed, as expected, the highest selectivities into the monotelomers are obtained for the lowest ratios but as the selectivities into these compounds decrease to the benefit of ditelomers and then increase again for higher ratios, one can deduce that the overall reaction progress follows the same way (*i.e.* increases and then decreases with increasing the butadiene/glycerol ratio).

3.5. Influence of the quantity of the aqueous phase and effect of the base addition

In telomerisation reaction with alcohols or polyols, bases are often used as additives [3,10]. It is currently accepted that they act by enhancing the nucleophilicity of the substrate. The influ-

Table 1
Influence of the reaction time on the telomerisation of butadiene with glycerol.

Entry no.	t (h)	Glycerol conv. (%)	Selectivity (%)					
			1+2	3	4	5	6	7
1	1	23	11	70	11	5	3	0
2	1.5	91	7	44	10	23	15	1
3	2.5	93	6	37	10	28	17	2
4	6	96	5	28	8	34	21	3
5	15	98	3	19	9	39	23	6

Conditions: glycerol = 29 mmol (2.76 g), butadiene = 225 mmol (12.15 g), H₂O = 50.0 mmol (0.9 g), Pd(acac)₂ = 1.8 × 10⁻² mmol, TPPTS = 8.9 × 10⁻² mmol, NaOH = 0.9 mmol (1 M in water), T = 80 °C. Each entry corresponds to separate experiments.

Table 2
Influence of the temperature on the telomerisation of butadiene with glycerol.

Entry no.	Temperature (°C)	Conv. (%)	Selectivity (%)						
			<u>1+2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	
1	60	10	15	74	10	1	0	0	
2	70	92	7	44	9	24	15	1	
3	80	93	6	37	9	28	17	2	
4	100	90	6	24	10	35	23	1	
5	120	90	7	33	10	28	19	3	

Conditions: glycerol = 30 mmol (2.76 g), butadiene = 225 mmol, H₂O = 50.0 mmol (0.9 g), Pd(acac)₂ = 1.8 × 10⁻² mmol, TPPTS = 8.9 × 10⁻² mmol, NaOH (1 M) = 0.9 mmol, 2 h 30 min.

Table 3
Influence of the butadiene to glycerol ratio on the telomerisation of butadiene with glycerol.

Entry no.	But./gly.	Glycerol conv. (%)	Selectivity (%)						
			<u>1+2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	
1	2.5	86	7	58	10	15	10	0	
2	5	89	5	50	10	20	14	1	
3	7.5	93	6	37	10	28	17	2	
4	10	93	5	38	9	28	18	2	
5	12.5	92	7	40	10	25	16	1	
6	15	92	7	43	8	20	21	0	

Conditions: glycerol = 30 mmol (2.76 g), H₂O = 50.0 mmol (0.9 g), Pd(acac)₂ = 1.8 × 10⁻² mmol, TPPTS = 8.9 × 10⁻² mmol, NaOH = 0.9 mmol (1 M), 2 h 30 min, T = 80 °C.

ence of the quantity of the aqueous phase in conjunction with the base concentration was studied (Table 4). Finally, the efficiency of various bases was also tested (Table 5). The first experiments were performed using NaOH as base. The comparison of experiments (entries 2 vs 4 and 3 vs 5, Table 4) carried out with and without base but under identical other experimental conditions, shows that the presence of a base induced, as expected, much higher activities. Furthermore, at low butadiene/glycerol ratios the difference of reactivity was much more marked (entries 3 and 5 vs 2 and 4, Table 4). At constant soda concentration, the activity decreased slightly with the volume of the aqueous phase and then more markedly when the volume of water was close or superior to the one of glycerol (see Table 4, entries 4, 8, 11, 12). For example with a water/glycerol (v/v) ratio of 1.6, the glycerol conversion reached only 67% (entry 11) instead of 92% with a ratio of 0.8 (entry 8) and the conversion dropped much more for a ratio of 2.4 (only 11% conversion see entry 12). This behaviour is in accordance with an enhancement of the mass transfer limitation that occurs at high water content in addition to a lower concentration of glycerol and catalyst in the aqueous phase. On the other hand, the concentration of the base up to 0.5 M seems to have only a slight effect on the glycerol conversion and on the products distribution.

Table 4
Influence of the quantity of the aqueous phase and NaOH concentration on the telomerisation of butadiene with glycerol.

Entry no.	Vol. of H ₂ O mL (base conc.)	But./gly.	Water/gly (v/v)	Conv. (%)	Selectivity (%)						
					<u>1+2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	
1 ^a	0.9 (1 M)	2.5	0.4	0	–	–	–	–	–	–	
2	0.9 (0)	7.5	0.4	75	10	70	11	5	3	0	
3	0.9 (0)	2.5	0.4	24	11	75	12	1	1	0	
4	0.9 (1 M)	7.5	0.4	93	6	37	9	28	17	2	
5	0.9 (1 M)	2.5	0.4	86	7	58	10	15	10	0	
6	0.9 (0.5 M)	7.5	0.4	93	6	41	9	27	15	2	
7	0.9 (2 M)	7.5	0.4	92	6	36	9	28	18	3	
8	1.8 (1 M)	7.5	0.8	92	8	44	10	23	15	1	
9 ^b	1.8 (1 M)	2.5	0.8	32	11	61	11	11	7	0	
10	2.5 (0)	7.5	1.1	56	12	68	14	4	3	0	
11	3.6 (1 M)	7.5	1.6	67	14	55	12	11	8	0	
12	5.3 (1 M)	7.5	2.4	11	12	68	14	4	3	0	

Conditions: glycerol = 30 mmol, Pd(acac)₂ = 1.8 × 10⁻² mmol, TPPTS = 8.9 × 10⁻² mmol, T = 2 h 30 min, T = 80 °C.

^a Experiment carried out without Pd and TPPTS

^b Experiment carried out according to Behr's conditions, see Ref. [8c].

Table 5 shows the influence of the nature of the base. All alkaline hydroxides led to high conversions of glycerol (between 90 and 97%). On the other hand, the products distribution varied much more. Indeed, ditelomers 5–6 to monotelomers 3–4 ratios of 1.55, 1.17 and 0.64 were respectively obtained with LiOH, CsOH and KOH. As two consecutive reactions are needed to give ditelomers, one can deduce that the activity of the catalytic system is also dependent of the nature of the cation. Finally, weaker bases such as carbonates and amines were found less efficient even though it was reported that the telomerisation of butadiene with carbohydrate derivatives is efficiently promoted by amines [10].

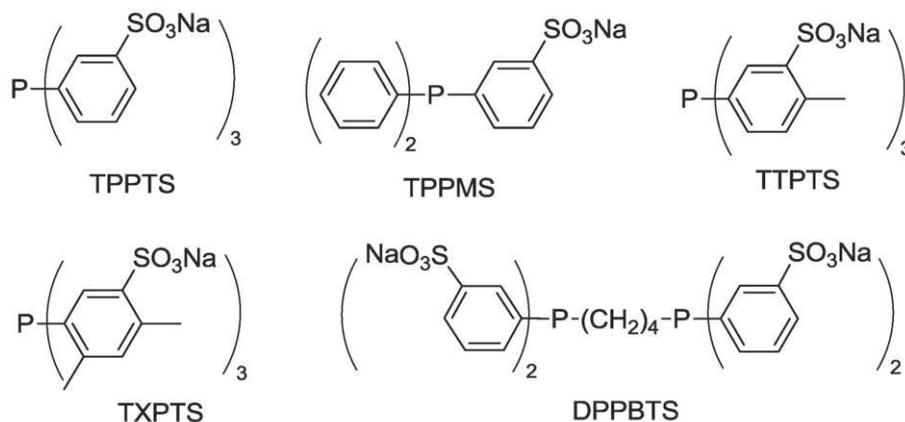
3.6. Influence of the ligand

Other hydrosoluble ligands than TPPTS were also tested as well as the influence of the ligand to Pd ratio (see Scheme 3). Experimental results indicate that 3 equivalents of TPPTS per Pd were enough to obtain an active catalyst leading to a slightly higher glycerol conversion and an higher extend of the reaction (as showed by the products distribution) than those previously obtained with a L/Pd ratio of 5 (entries 1 and 2, Table 6). It is well established that during the preparation of Pd(0) complexes from Pd(II) salts (such as Pd(OAc)₂ or Pd(acac)₂) and phosphines, one phosphine acts as

Table 5
Influence of the nature of the base on the telomerisation of butadiene with glycerol.

Entry no.	Base	Conv. (%)	Selectivity (%)					
			<u>1+2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
1	LiOH	90	4	29	7	33	23	4
2	NaOH	93	6	37	9	28	17	2
3	KOH	97	6	48	8	22	14	1
4	CsOH	97	5	25	15	27	20	7
5	Cs ₂ CO ₃	80	11	60	8	13	8	0
6	NEt ₃	41	7	77	15	1	1	0

Conditions: glycerol = 30 mmol, butadiene = 225 mmol, H₂O = 50.0 mmol (0.9 g), Pd(acac)₂ = 1.8 × 10⁻² mmol, TPPTS = 8.9 × 10⁻² mmol, base = 0.9 mmol (1 M), 2 h 30 min, T = 80 °C.



Scheme 3. Overview of the water-soluble phosphanes used in this work.

a reducing agent and is oxidized into phosphine oxide [17]. Thus three TPPTS per Pd should be sufficient to synthesize and stabilise the catalyst. However higher L/Pd ratios gave a more stable catalytic system. Indeed with a L/Pd ratio of 3 some black palladium appeared and the extents of reaction were almost the same after 27 h of reaction than after 2.5 h (that is in accordance with the deactivation of the catalyst while with a L/Pd ratio of 5 the products distribution continued to evolve until at least 24 h).

The nature of the ligand had also a significant influence on the activity of the catalytic system and on the products distribution. For instance, the use of TPPMS instead of TPPTS induced a slightly lower conversion of glycerol (85% and 93% respectively) but with a major change of the proportions of the telomers in favour of ditelomers 5 and 6 and more especially the tritelomer 7. Actually, the selectivity into the latter reached 13% after 2.5 h whereas with TPPTS the selectivity of 7 did not exceed 2% under the same conditions (compare entries 1 and 3, Table 6). The selectivity into 7 still increased to 24% when TPPMS was associated with LiOH as base (entry 4, Table 6). It is also noteworthy that among the monotelomers, the proportion of

the branched 4 was similar to the one observed in experiments carried out with TPPTS whereas the main part of the linear 3 reacted to give the ditelomers (especially with LiOH as base). Due to the higher solubility of TPPMS in organic phase in comparison to TPPTS, a notable part of the catalyst is probably solubilised in the organic phase using this ligand. Therefore, mass transfer limitations toward the telomerisation of mono or diethers are less effective than with TPPTS that explains the higher activities and the selectivities in favour of polyethers.

The use of TTPTS and TXPTS (analogous methylated of TPPTS) led also to high glycerol conversion (entries 6 and 7). Moreover, the products distribution with a higher proportion of di- and tritelomers than with TPPTS indicates, as in the case of TPPMS, a higher extent of the reaction than with TPPTS. The higher solubility of these two ligands in organic phase in comparison to TPPTS could explain again this behaviour (as in the case to TPPMS but to a lesser level).

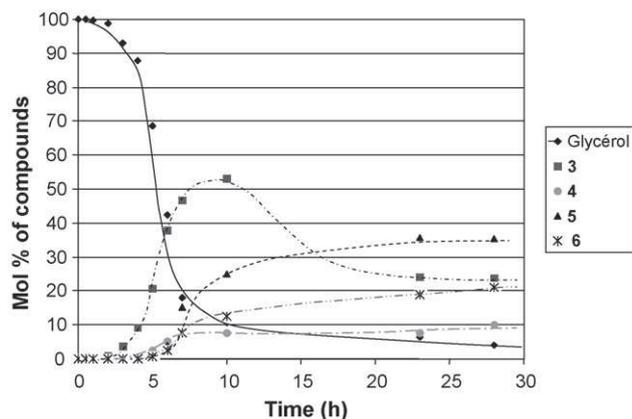
An experiment with the sulfonated diphosphine DPPBTS was also carried out, in that case only 2.5 equivalents of ligand per palladium (*i.e.* always P/Pd = 5) have been used. The results were

Table 6
Influence of the nature of ligand and the L/Pd ratio on the telomerisation of butadiene with glycerol.

Entry no.	Ligand L (L/Pd)	Conv. (%)	Selectivity (%)					
			<u>1+2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
1	TPPTS (5)	93	6	37	9	28	17	2
2	TPPTS (3)	98	5	35	9	30	22	0
3	TPPMS (5)	85	1	9	13	41	24	13
4	TPPMS ^a (5)	93	1	2	9	37	26	24
5	DPPBTS (2.5)	11	12	76	12	0	0	0
6	TTPTS (5)	82	1	22	6	40	24	6
7	TXPTS (5)	95	2	26	5	38	26	4

Conditions: glycerol = 30 mmol, butadiene = 225 mmol, H₂O = 50.0 mmol (0.9 g), Pd(acac)₂ = 1.8 × 10⁻² mmol, monophosphine = 8.9 × 10⁻² mmol, diphosphine = 4.5 × 10⁻² mmol, NaOH = 0.9 mmol (1 M), 2 h 30 min, T = 80 °C.

^a LiOH was used as base.



Conditions : $P_{\text{butadiene}} = 1$ bar, glycerol = 30 mmol, $\text{H}_2\text{O} = 50.0$ mmol (0.9 g), $[\text{Pd}] = 1.8 \cdot 10^{-2}$ mmol, TPPTS = $8.9 \cdot 10^{-2}$ mmol, NaOH = 0.9 mmol (1 M), $T = 80^\circ\text{C}$.

Fig. 1. Time-dependent reaction progress of the telomerisation of butadiene with glycerol performed under gaseous atmosphere of butadiene, low water content.

rather disappointing since the conversion of glycerol did not exceed 11% after 2.5 h (entry 5, Table 6). This behaviour is consistent with previously reported results [18].

3.7. Experiments carried out under gaseous butadiene

Even if the different experiments performed in an autoclave under batch conditions, at constant reaction time, gave numerous informations on the reaction, it would be interesting to evaluate the evolution of the products distribution during the reaction course. As taking samples in the reaction mixture was complicated when the totality of butadiene was loaded at the beginning of the reaction due to the formation of a two-phase liquid–liquid system, we envisioned to perform the reaction under gaseous atmosphere of butadiene, keeping constant the pressure of this compound. Using this procedure, aliquot samples of the reaction mixture were taken and analyzed by GC at regular time intervals. It should be noted that under these conditions, the reaction mixture remained homogeneous during the main part of the reaction course. However at the end of the reaction a cloud appeared that is characteristic of the formation of an emulsion. In this case, addition of MeOH to the sample allowed its homogenization before GC analysis.

Fig. 1 presents the change in the composition of the reaction medium as a function of time at low water content. After an induction period in which only a small part of glycerol reacted, the activity drastically increased and after 10 h, about 90% of glycerol was converted. These observations indicate that the reaction occurs with efficiency even when carried out under gaseous butadiene but with a much smaller activity than under batch conditions since in this last case, the glycerol conversion reached 90–95% after only 2.5 h. Moreover, at the beginning of the reaction ethers **1** and **2** were formed in high proportion as shown in Fig. 2. After about 3 h, the reaction rate increased highly and the linear monotelomer **3** became the main product. Ditelomers **5** and **6** began to appear simultaneously about 2 h later than **3** (i.e. when the concentration of **3** began to be significant) and it should be noted that the molar ratio **5/6** remained almost constant at about 2 during the entire reaction course. Consecutively to the formation of **5** and **6**, the concentration of **3** passed through a maximum for about 10 h reaction time and decreased rapidly at first and then more slowly after about 15 h (although not represented in Fig. 1, the mol percent of **3** dropped only of 4% between 24 and 48 h). Branched monotelomer **4** was formed much more slowly than **3** and Fig. 1 confirms that under these reaction conditions, it is practically unreactive as previously mentioned.

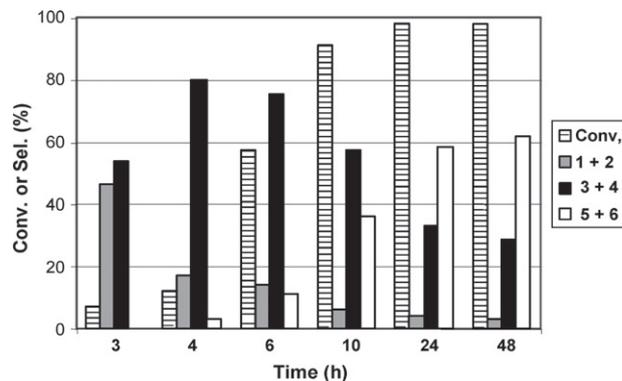


Fig. 2. Conversion and selectivities of the different classes of ethers as a function of time under the conditions of Fig. 1.

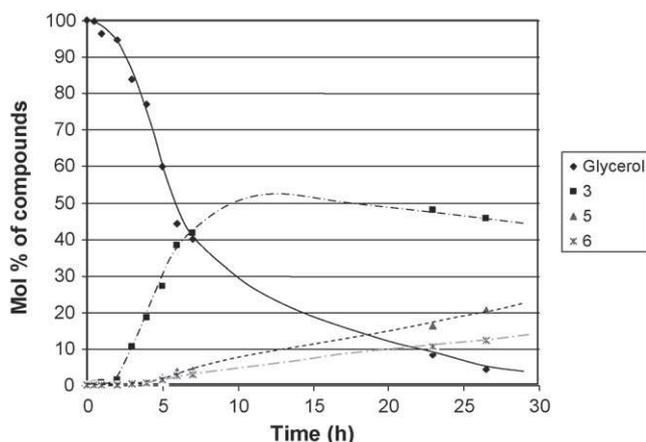
As above indicated, during the induction period, significant changes in the products distribution were observed which is probably in connection with a modification of the catalytic active species. Initially, a Pd^{II} based catalyst probably reacts with butadiene and glycerol to give C4 chain ethers **1** and **2** with a relatively low reaction rate [19]. In parallel, the reduction of the Pd^{II} to Pd^0 (by the phosphine or according to an other mechanism) occurs. This last species catalyses the classical telomerisation of butadiene giving the C8 monotelomer **3** with an activity that increases as the reduction progresses and compounds **1** and **2** do not practically form any more.

The curves depicted in Fig. 1 are characteristic of the fact that consecutive reactions take place. After the induction period, in a first time, glycerol reacts to give mainly the monotelomer **3** which in turn gives ditelomers **5** and **6**. It is surprising to find that the secondary alcohol of the monotelomer **3** reacts to give **6** (nevertheless with a lower activity than the primary alcohol as indicated by the **5/6** ratio of 2) whereas in the case of glycerol only the primary alcohol leads to the formation of the corresponding ether. In contrast, tritelomer **7** is only formed in very low quantity under these conditions (< 4% after 24 h). This observation could be ascribed to the low reactivity of the remaining secondary or primary hydroxy group of the ditelomers **5** or **6** due to steric hindrance or more likely to mass-transport limitation resulting from the low solubility of ditelomers in the phase containing the catalytic system.

As the part of the curve depicting the variation of the glycerol content as a function of time between 4 and 7 h is almost linear, the slope of the curve can be easily calculated and then the turn over frequency TOF of the catalyst which is about 460 h^{-1} under these conditions.

When the reaction was performed with higher amount of water, the curves characteristic of the progress of the reaction vs time, are notably different (compare Figs. 1 and 3). After also an induction period in which products **1** and **2** are again mainly formed as depicted by Fig. 4, monotelomer **3** was also formed at first with a high selectivity. However, its content after passing through a maximum of about 52% (almost similar to the one observed in Fig. 1) decreased very slowly and telomers **5** and **6** are formed slowly. In the same way the concentration of glycerol decreased slowly at the end of the reaction. From the linear part of the curve related to glycerol, a TOF of about 240 h^{-1} can be calculated which is almost twice lower than the one observed with low water content.

The comparison of the two TOF (which are related only to the formation of monotelomer) evidences the mass transfer limitation, which increases with the water content due mainly to the poor solubility of butadiene in water. On the other hand, to explain the low reactivity of monotelomer to give ditelomer, one can consider that at low water content, monotelomers and glycerol form only



Conditions : $P_{\text{butadiene}} = 2$ bar (absolute pressure), glycerol = 30 mmol, $H_2O = 125.0$ mmol (2.25 g), $[Pd] = 1.8 \cdot 10^{-2}$ mmol, TPPTS = $8.9 \cdot 10^{-2}$ mmol, NaOH = 2.25 mmol (1 M), $T = 80^\circ C$.

Fig. 3. Time-dependent reaction progress of the telomerisation of butadiene with glycerol performed under gaseous atmosphere of butadiene, high water content.

one phase that contains the catalyst (glycerol make soluble both water, monotelomers and catalyst). Thus monotelomers can easily react with butadiene to give ditelomers. When the concentration of ditelomers increases, according to the insolubility of these compounds into water, a second phase appears and this phase was able to extract the main part of the remaining monotelomers. Therefore, the catalyst and the substrate (monotelomers) are located in two different phases and the activity drops (see Fig. 1 after about 15 h). At high water content, monotelomers and water form two phases much more rapidly and the monotelomer **3** reacts only slowly to give the ditelomers.

Finally, under batch conditions (*i.e.* with a large amount of butadiene that corresponds to a pressure of about 11 bar at $80^\circ C$), the comparison of entries 1 and 2 in Table 1, allows to calculate the corresponding TOF (albeit with a low precision since the results reported in Table 1 are related to two different experiments). Taking into account only the glycerol conversion a TOF of about $2270 h^{-1}$ was obtained. This value is much higher than the one obtained under semi batch conditions and is in the same order of magnitude with the TOF obtained with the Pd-TOMPP catalytic system [12b]. This finding is probably in connection with a much easier mass transfer under batch conditions (the solubility of butadiene in the aqueous phase increases with its pressure). It is noteworthy that in the absence of soda and high water content with a Pd-TPPTS

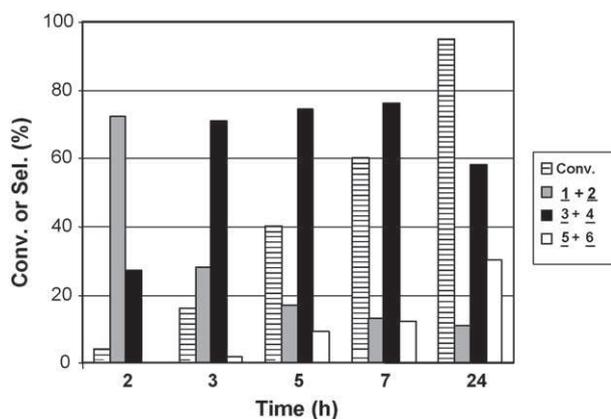


Fig. 4. Conversion and selectivities of the different classes of ethers as a function of time under the conditions of Fig. 3.

based catalyst, the group of Behr obtained a TOF of about $250 h^{-1}$ [8c].

4. Conclusion

The influence of various reaction parameters on the activity and selectivity of the telomerisation of 1,3-butadiene with glycerol was studied under batch or semi batch conditions, using water as solvent and different water-soluble phosphines.

The reaction, in addition to the classical telomers, affords different products such as ethers with C4 chain (**1** and **2**) or telomers **4** and **6** that have not been previously reported in the literature.

The presence of a mineral base such as NaOH highly enhances the activity and TOF up to $2000 h^{-1}$ can be observed when the reaction is carried out under batch conditions with an excess of butadiene. As a result of this high activity, monotelomers react quickly in a consecutive reaction to give 1,3 and more surprisingly 1,2-ditelomers. Thus high selectivity into monotelomers is only reached at low conversion and in this case ethers **1** and **2**, which are mainly formed at the beginning of the reaction, are the main co-products. On the other hand, total conversion of monotelomers into ditelomers is difficult even at long reaction times. Mass transfer limitation can probably explain this finding.

Among the phosphines tested only TPPMS leads to appreciable amounts of tritelomer, diphosphines are almost inefficient and trisulfonated triphenyl phosphines bearing methyl substituents are slightly more active than TPPTS.

Experiments carried out under semi batch conditions have shown that the reaction takes place with efficiency even under low pressure of gaseous butadiene, however the activity is much lower than the one observed under batch conditions with liquid butadiene. Moreover under these conditions, in the absence of liquid butadiene phase (*i.e.* with only one liquid phase) the changes of the products distribution during the course of the reaction can be easily and precisely determined.

References

- (a) P.T. Anastas, M.M. Kirchoff, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686–694;
(b) P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 94A–101A.
- A. Behr, J. Eilting, K. Irawai, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* 10 (2008) 13–30.
- I. Pennequin, J. Meyer, I. Suisse, A. Mortreux, *J. Mol. Catal.* 120 (1997) 139–142.
- (a) A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer, *Ang. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2–19;
(b) E. Monflier, P. Bourdauducq, J.L. Couturier, I. Suisse, J. Kervennal, A. Mortreux, *Catal. Lett.* 34 (1995) 201–212.
- (a) D. Commereuc, Y. Chauvin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3–4 (1974) 652–656;
(b) T.C. Shields, W.E. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1971) 193–194;
(c) J. Čermák, M. Kvíčalová, V. Blechta, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 62 (1997) 355–363.
- F. Bouachir, P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, I. Tkatchenko, *J. Organomet. Chem.* 569 (1998) 203–215.
- (a) A. Behr, J. Lechinski, *Green Chem.* 11 (2009) 609–613;
(b) N.D. Clement, L. Routaboul, A. Grovendt, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 7408–7420;
(c) N. Yoshimura, in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, vol. 1, Weinheim, 2000, p. 361.
- (a) A. Grovendt, R. Jackstell, D. Michalik, M. Gomez, M. Beller, *ChemSusChem* 2 (2009) 63–70;
(b) R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M.S. Viciu, S.P. Nolan, M. Beller, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 3891–3900;
(c) A. Behr, M. Urschey, *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 1242–1254;
(d) R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, A.M. Raspolli Galetti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal.* 129 (1998) 179–189.
- (a) K. Urata, N. Takaishi, *JAOS* 73 (1996) 819–830;
(b) B. Gruber, B. Fabry, B. Giesen, R. Müller, F. Wangemann, *Tenside Surf. Det.* 30 (1993) 422–426;
(c) R. Müller, B. Gruber, F. Wangemann, K. Seidel, D. Hollenberg, *Ger. Offen.* (1993), DE 4203490.
- (a) C. Damez, B. Estrine, A. Bessmertnykh, S. Bouquillon, F. Héning, J. Muzart, *J. Mol. Catal.* 244 (2006) 93–98;
(b) C. Damez, C. Damez, S. Bouquillon, B. Estrine, F. Héning, J. Muzart, I. Pezron, L. Komunjer, *Carbohydr. Res.* 314 (2006) 1938–1944;

- (c) B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* 13 (2004) 2914–2922;
(d) V. Desvergnès-Breuil, C. Pinel, P. Gallezot, *Green Chem.* 3 (2001) 175–177;
(e) P.J.C. Hausoul, P.C.A. Bruijninx, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen, *ChemSusChem* 2 (2009) 855–858.
- [11] (a) A. Behr, J. Leschinski, C. Awungacha, S. Simic, T. Knoth, *ChemSusChem* 2 (2009) 71–76;
(b) A. Behr, J. Leschinski, A. Prinz, M. Stoffers, *Chem. Eng. Proc.* 48 (2009) 1140–1145;
(c) A. Behr, J. Leschinski, A. Prinz, M. Stoffers, *Chemie Ingenieur Technik* 80 (2008) 1253.
- [12] (a) R. Palkovits, I. Nieddu, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen, *ChemSusChem* 1 (2008) 193–196;
(b) R. Palkovits, I. Nieddu, A. Kruithof, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 8995–9005;
(c) R. Palkovits, A.N. Parvulescu, P.J.C. Hausoul, C.A. Kruithof, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen, *Green Chem.* 11 (2009) 1155–1160.
- [13] R. Palkovits, C.A. Kruithof, I. Nieddu, R.J.M. Klein Gebbink, B.M. Weckhuysen, *DGMK Tagungsbericht* 3 (2008) 145–152.
- [14] (a) B. Cornils, E.G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* 502 (1995) 177–186;
(b) F. João, J. Kovács, A. Kathio, A. Bienyei, A.C. Decuir, D.J. Darensbourg, *Inorg. Synth.* 32 (1998) 2.
- [15] (a) L. Lecomte, D. Sinou, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 53 (1990) 239;
(b) G. Verspui, F. Schanssema, R.A. Sheldon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 804–806.
- [16] M. Ferreira, H. Bricout, A. Sayede, A. Ponchel, S. Fourmentin, S. Tilloy, E. Monflier, *Adv. Synth. Catal.* 350 (2008) 609–618.
- [17] C. Amatore, A. Jutand, M.A. M'Barki, *Organometallics* 11 (1992) 3009–3013.
- [18] (a) F. Benvenuti, C. Carlini, M. Lami, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. Raspolti Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 144 (1999) 27–40;
(b) B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 2914–2922;
(c) J. Mesnager, E. Kuntz, C. Pinel, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2513–2518.
- [19] R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, A.M. Raspolti Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 129 (1998) 179–189.

RESUME

Le glycérol est actuellement au centre d'une plateforme chimique. De part son origine commune avec le biodiesel, le marché du glycérol est fortement influencé, la production commerciale des huiles végétales dont ils proviennent ayant considérablement augmenté ces trente dernières années. Par ailleurs, dans le contexte de développement durable, son utilisation en tant que réactif dans de nombreuses réactions a été favorisée.

La télomérisation du butadiène sur le glycérol catalysée par le palladium conduit principalement à la formation d'éthers portant des chaînes octadiényle. Par ailleurs, il est également possible d'obtenir des télomères à chaînes butényle plus courtes.

Cette réaction a particulièrement fait l'objet de recherches sur l'obtention des éthers d'octadiényle à partir d'alcools, d'amines, de sucres et de polyols. Jusqu'à aujourd'hui, les études consacrées aux éthers de butényle ont été effectuées sur des alcools et plus spécifiquement sur le méthanol.

Notre étude consiste à obtenir de façon sélective les mono-, di- et tritélomères de glycérol, c'est-à-dire les éthers d'octadiényle, et également les éthers de butényle, en faisant varier les différents paramètres réactionnels : ligands, effets de solvants, température de réaction. Nous verrons également que la mise en œuvre de la réaction influence ces différentes sélectivités.

Mots clé : télomérisation, glycérol, éthers d'octadiényle, éthers de butényle, palladium.

ABSTRACT

Glycerol has always been a well-known renewable chemical for centuries. Its production has considerably increased during the last decade with the one of biodiesel due to their common origin from plant oils. Thus the development of new technologies for the conversion of biodiesel into value added products is of great interest. In this context, we have focused our attention on the telomerisation of butadiene with glycerol.

Telomerisation of butadiene catalysed by palladium leads mainly to the formation of octadienylethers, but butenylethers can also be obtained generally in small proportions. This reaction has been particularly well studied in order to produce octadienylethers from simple alcohols, sugars and polyols. Moreover, until now butenylethers has been selectively synthesized only from simple alcohols like methanol with nickel or palladium catalysts.

Our study relates to selective synthesis of glycerol ethers (mono, di and tri which are octadienylethers or butenylethers) while varying several reaction parameters: ligands, solvents effects, bases, catalytic precursor...

Keywords: telomerisation, glycerol, octadienylethers, butenylethers, palladium