

# Les carbonates organiques

## Une famille de composés méconnue

Christelle Vriet et Zéphirin Mouloungui

**Résumé** Carbonate de diméthyle, de diéthyle, d'éthylène, de propylène..., les carbonates organiques sont des molécules que l'on rencontre désormais sans les connaître vraiment. Cette famille de composés organiques est pourtant en plein essor : synthèse chimique, cosmétiques, additifs pour les carburants, électrolytes de batteries électriques, matériaux, sont autant d'applications dans lesquelles ils s'immiscent peu à peu, jusqu'à régner en maîtres parfois, grâce à leurs propriétés physico-chimiques. Les nombreux développements récents ont été considérablement favorisés par l'apparition de nouvelles voies de synthèse. Longtemps produits essentiellement à partir du phosgène, ils peuvent désormais être préparés à partir de nombreuses sources de carbonates (monoxyde et dioxyde de carbone, urée) et *via* des procédés durables, plus respectueux de l'environnement et intégrant le concept de carbone renouvelable.

**Mots-clés** **Carbonate organique, ester carbonique, transcarbonatation, transestérification, carbonylation.**

**Abstract** **Organic carbonates: a neglected family of compounds**  
Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate..., organic carbonates are molecules that we can meet nowadays without truly knowing them. However, this family of organic compounds is currently thriving: chemical synthesis, cosmetics, fuel additives, electrolytes for batteries, materials, rank among the applications where they are more and more introduced, sometimes taking over, thanks to their physicochemical properties. The numerous recent developments have considerably been promoted by the emergence of new synthetic pathways. Essentially produced from phosgene for a long time, they can now be prepared from numerous carbonate sources (carbon monoxide and dioxide, urea) and through sustainable processes more environmentally friendly which include the concept of renewable carbon.

**Keywords** **Organic carbonate, carbonic ester, transcarbonatation, transesterification, carbonylation.**

Les carbonates organiques ont franchi les enceintes expérimentales des laboratoires depuis quelques décennies et bénéficient désormais de leur propre section dans l'*Encyclopédie de chimie industrielle Ullmann*, témoin de leur intérêt à l'échelle industrielle. Pourtant, absents des ouvrages de chimie organique, ils demeurent dans un certain anonymat. Les carbonates organiques, dont quelques exemples sont donnés dans le *tableau I*, sont caractérisés par une unité fonctionnelle constituée d'une double liaison carbonyle dont le carbone est lié à deux atomes d'oxygène ; ils ont donc pour formule générale R-O-CO-O-R'.

Dans un premier temps, les publications sur les carbonates organiques, bien qu'en nombre non négligeable, ne traitaient que d'aspects plutôt ténus, faisant généralement état de nouvelles voies de synthèse, souvent fortuites. En 1960, s'intéressant aux dérivés carbonatés des glucides, Hough, Priddle et Theobald ont initié la spécification de la famille des carbonates organiques en établissant les bases d'une nomenclature devenue nécessaire [1] (voir *tableau II*). D'ores et déjà coexistaient deux terminologies, **carbonate** et **O-alkyloxycarbonate**, dont l'emploi est moins déterminé par l'ordre de préséance du groupe -O-CO-O- que par la facilité d'utilisation d'une nomenclature additive, selon que le carbonate est cyclisé et/ou symétrique.

Parmi les approches plus généralistes, les carbonates organiques furent tout d'abord décrits par

Tableau I - Quelques exemples de carbonates organiques.

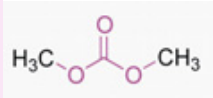
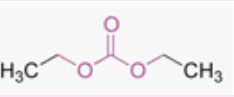
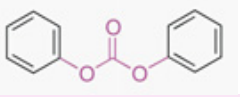

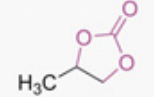
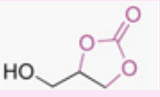
		Numéro CAS	Numéro EINECS
	<b>carbonate de diméthyle</b>	[616-38-6]	[210-478-4]
	<b>carbonate de diéthyle</b>	[105-58-8]	[203-311-1]
	<b>carbonate de diphenyle</b>	[102-09-9]	[203-005-8]
	<b>carbonate d'éthylène</b>	[96-49-1]	[202-510-0]
	<b>carbonate de propylène</b>	[108-32-7]	[203-572-1]
	<b>carbonate de glycérol</b>	[931-40-8]	[213-235-0]

Tableau II - Nomenclature des carbonates de glucides (d'après [1]).  
X : résidu glucidique ; R : groupement alkyle ou aryle ; n : numéro de l'atome de carbone impliqué.

Formule	Nom
	n-O-(alkyloxycarbonyl)... X
	X X' n, n'-carbonate
	X n <sub>1</sub> , n <sub>2</sub> -carbonate

## Domaines d'applications des carbonates organiques

Les applications des carbonates organiques sont nombreuses (figure 1). D'un point de vue économique, les plus importantes productions industrielles concernent le carbonate de diméthyle et le carbonate de diphenyle et, dans une moindre mesure, le carbonate de diéthyle, le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène (tableau III). Le carbonate de diméthyle (DMC) est le plus exploité, valorisé surtout pour ses atouts en tant que réactif de substitution [4-5]. Il faut préciser en outre que de nombreux carbonates organiques sont utilisés principalement comme intermédiaires et n'apparaissent donc pas sur le marché.

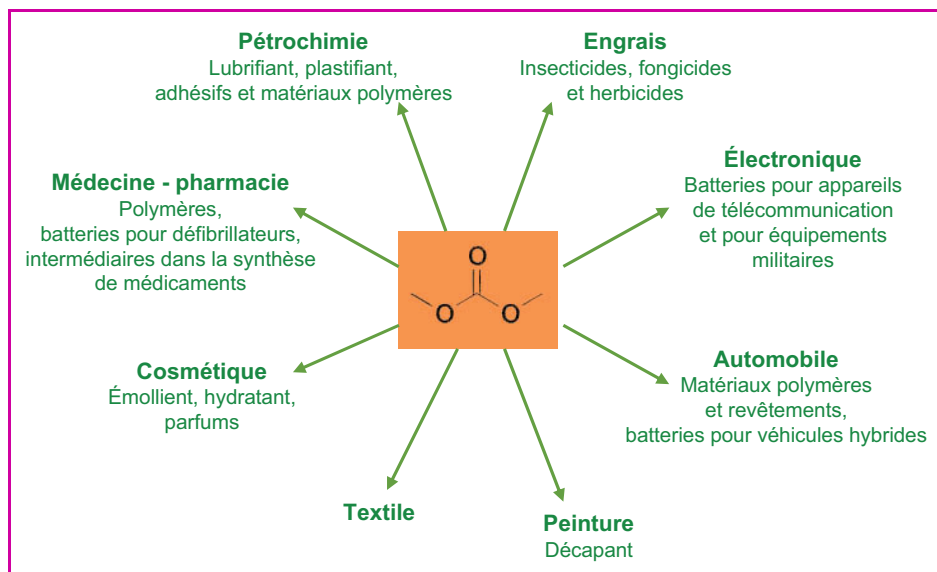


Figure 1 - Principaux domaines d'applications des carbonates organiques.

Tableau III - Production de carbonates organiques.

Carbonate organique	Capacité de production (t/an)	Fabricant
Carbonate de diphenyle	4 000	General Electric, Bayer, BASF, Enichem, SNPE, PPG, Mitecs, Mitsubishi
Carbonate de diméthyle	8 800	Enichem, General Electric, SNPE, Ube, Nanjing Chem. Ind., Hoechst, PPG, Mitsubishi, BASF
Carbonate de diéthyle	-	SNPE, BASF, Bayer, Mitsubishi, Wuxian, Essex. Chem.
Carbonate d'éthylène Carbonate de propylène	-	Nanjing, Tongling, Dow, Degussa, BASF, Arco, Texaco
Carbonate de glycérol	3 000	Ube, Huntsman

Hegarty en 1979 comme les dérivés du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , via l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  [2]. C'est ainsi que la synthèse des carbonates par estérification de l'acide carbonique leur a valu l'appellation d'« ester d'acide carbonique » ou plus simplement « ester carbonique ». Ces termes sont fréquemment utilisés et même souvent préférés, car ils font indubitablement référence aux composés organiques, contrairement à la dénomination « carbonate » plus équivoque.

Plus récemment, l'engouement industriel pour les carbonates organiques ainsi que les études éparées du passé ont vraisemblablement conduit à une synthèse des connaissances, réalisée en 1996 par Shaikh et Sivaram, dont le travail reste à ce jour une référence pour cette famille de composés [3].

### Solvant

Les carbonates linéaires et cycliques, seuls ou en mélange, sont employés comme solvants polaires aprotiques\*. Une des applications majeures consiste à les utiliser comme électrolytes non aqueux dans les batteries au lithium, dont le marché a triplé au cours des dix dernières années. Ces batteries sont des sources d'énergie mobiles pour appareils électroniques portables (téléphones, ordinateurs...), véhicules électriques, etc. Les réactions entre les carbonates organiques et le lithium ont été étudiées par Mogi *et coll.* en 2003 [6] et des brevets récents sont consacrés à ce type d'applications. Les propriétés valorisées sont la constante diélectrique élevée des carbonates cycliques, la faible viscosité des carbonates linéaires, ainsi que leur stabilité vis-à-vis des matériaux constituant l'anode et la cathode. Cela concerne le carbonate d'éthylène, le carbonate de diéthyle et le carbonate de diméthyle. Sont également apparus comme solvants, les carbonates d'alcools gras, utilisés pour la formulation de pesticides [7].

### Additif

Les carbonates oléochimiques sont actuellement l'objet de publications de plus en plus nombreuses [8-9]. Sous cette dénomination sont regroupés en particulier les carbonates de dialkyle à chaînes grasses, obtenus à partir d'alcools saturés possédant entre 8 et 18 atomes de carbone. Ils peuvent être utilisés comme lubrifiants ou plastifiants, grâce à leur point d'écoulement faible, leur point d'ébullition et leur point éclair élevés, et leur stabilité chimique [10] ; de manière générale, le groupement carbonate polaire permet d'adhérer efficacement aux surfaces métalliques [11]. Les applications concernent également le domaine des produits cosmétiques [12], en particulier le carbonate de dioctyle, incolore, comme émoulliant [8], et les carbonates cycliques, aptes à polymériser, qui entrent dans la composition de produits capillaires [13]. Le carbonate de glycérol est employé comme agent hydratant dans des soins pour la peau ou les cheveux [14], mais aussi comme additif dans les détergents [15] et dans le traitement anti-froissement de textile [16]. Les carbonates organiques peuvent aussi être utilisés comme

émulsifiants et remplacer les huiles de silicone dans les préparations cosmétiques et pharmaceutiques [17]. Certains carbonates ont également trouvé application dans le domaine des arômes, incluant parfums, cosmétiques et alimentation [18-19]. Ils sont aussi utilisés dans les compositions de décapants pour peinture [20] et autres détergents [21], et apparaissent comme additifs dans les carburants pour leur teneur en oxygène [22-26] et dans les adhésifs [27].

## Synthon

L'utilisation principale, et certainement la plus ancienne, des carbonates en synthèse organique consiste à protéger les fonctions alcools ; les illustrations sont aussi nombreuses que la chimie des glucides et des acides aminés est vaste. Les carbonates sont obtenus par les réactions de synthèses présentées ci-après, impliquant les groupements hydroxyles. Lorsqu'il s'agit de protéger des groupements hydroxyles proches, vicinaux par exemple, la protection peut être effectuée par formation d'un carbonate cyclique. La déprotection est réalisée par hydrolyse basique des carbonates [28].

La chimie des carbonates organiques est dominée par les attaques nucléophiles, soit sur les atomes de carbone de la fonction carbonyle, soit en  $\alpha$  du groupement carbonate, selon les mécanismes  $B_{AC}2$  (substitution nucléophile bimoléculaire, clivage acyle) et  $B_{AL}2$  (substitution bimoléculaire, clivage alkyle) indiqués *figure 2*. Néanmoins, contrairement à ce que suggèrent ces schémas réactionnels, la distinction n'est pas aussi évidente et l'alkylation a souvent lieu *via* un intermédiaire alkoxy-carbonylé [5]. De plus, il a été montré récemment que des éthers peuvent aussi être obtenus par décarboxylation de carbonates organiques. Ainsi, les carbonates sont principalement utilisés comme agents d'alkoxy-

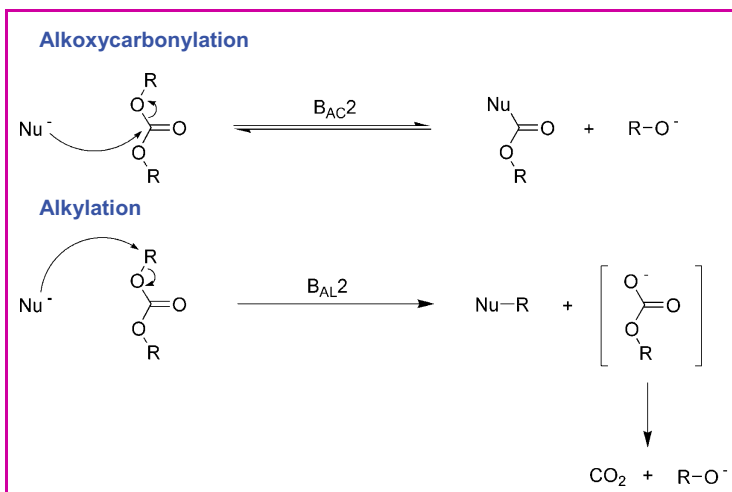


Figure 2 - Substitutions nucléophiles par les mécanismes  $B_{AC}2$  et  $B_{AL}2$ .

carbonylation (*figure 3a*) ou d'alkylation (*figure 3b*), en particulier avec les alcools et les amines.

En synthèse, les carbonates organiques, notamment le carbonate de diméthyle, sont tout particulièrement utilisés pour remplacer avantageusement les agents alkylants toxiques tels que les halogénures de méthyle et le sulfate de diméthyle [4-5, 29]. Rappelons également les atouts de la transcarbonatation (*encadré 1*) qui a aussi été exploitée pour établir des liaisons glycosides, *via* la formation d'un carbonate entre deux glucides, puis décarboxylation [30]. Des carbonates de di- et trinucleosides ont été synthétisés de façon similaire [31]. Les carbonates sont également des intermédiaires réactionnels dans la synthèse de médicaments [32-37], pesticides, insecticides, acaricides et fongicides [38-40] et herbicides [41]. L'hydrolyse de carbonates cycliques par voie enzymatique permet d'obtenir de

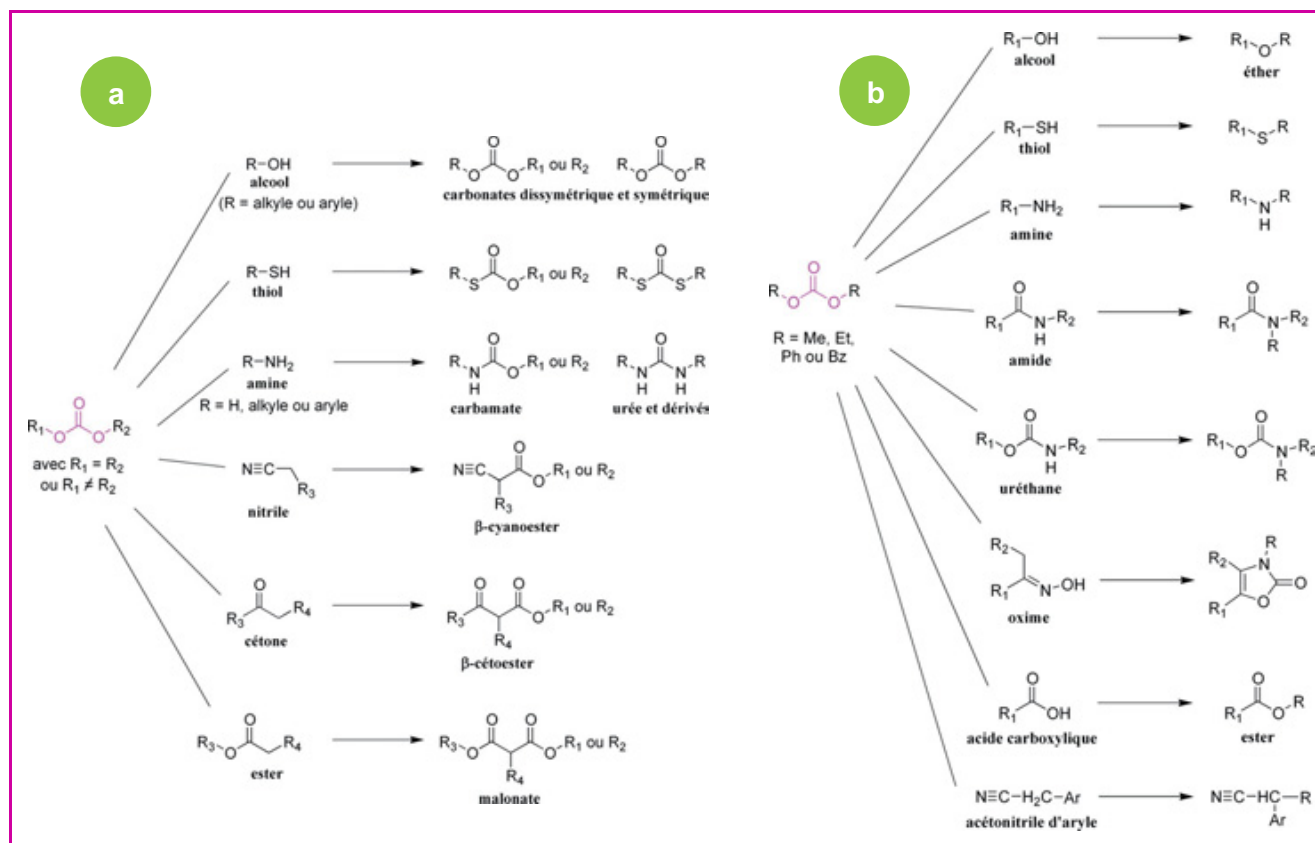


Figure 3 - Réactions a) de carbonylation, b) d'alkylation par les carbonates organiques.

manière énantiosélective des diols, utilisés pour la synthèse de composés biologiquement actifs [42-44]. Récemment, des groupements carbonates ont été formés sur des supramolécules (calixarène et porphyrine), dont l'intérêt est l'obtention de molécules hôtes avec des groupements réactifs hydrophiles [45]. Enfin, l'élaboration de tensioactifs possédant un motif carbonate fait partie des applications convoitées [46]. L'usage des carbonates en synthèse organique a également été avantageusement exploité dans le domaine de la lipochimie (encadré 2).

## Polymères

Les carbonates organiques interviennent de deux façons : ils sont soit utilisés pour la synthèse de polymères

(réactifs), soit formés lors de réactions de polymérisation (produits). Dans le premier cas, la réactivité des carbonates est mise à profit, comme agents de réticulation notamment ; elle s'accompagne soit de la destruction du motif carbonate, soit de sa conservation (ouverture d'un carbonate cyclique par exemple). La polymérisation par ouverture de chaîne carbonate a également été accomplie par voie enzymatique, au moyen de lipases [47]. Dans le cas de l'élaboration de polycarbonates, ce sont les réactions de synthèse des carbonates organiques qui sont utilisées, en particulier la transestérification, qui permet de surcroît d'obtenir des polymères avec des groupements hydroxyles terminaux, utilisés pour la synthèse d'hydroxyuréthanes. On procède ainsi à la formation de revêtements par réticulation, sans avoir recours aux isocyanates, plus dangereux [48].

### Encadré 1

## La transcarbonatation ou l'échange de carbonate

Ce n'est pas une voie de synthèse au sens strict puisque les carbonates organiques sont utilisés comme réactifs pour obtenir d'autres carbonates organiques. La transcarbonatation est en effet une réaction d'échanges de groupements entre un carbonate organique et un composé hydroxylé ; c'est une réaction réversible, analogue à la transestérification. La conversion d'un carbonate en un autre carbonate résulte de l'attaque nucléophile de l'atome de carbone du groupement carbonate par l'atome d'oxygène de la fonction alcool. L'emploi de catalyseur permet d'orienter la réaction en faveur du carbonate recherché. Cette réaction d'échange obéit à deux règles : 1) l'alcool le plus nucléophile remplace le composé moins nucléophile. Ainsi, la réaction entre un carbonate de diaryle et un alcool entraîne la formation de carbonate de dialkyle et de phénol, moins nucléophile ; 2) lorsque les caractères nucléophiles sont équivalents, le composé le plus volatile est remplacé par le composé hydroxylé moins volatile. Un carbonate de dialkyle se forme donc à la place du carbonate de dialkyle de moindre masse molaire présent initialement. L'alcool libéré, de point d'ébullition inférieur à l'alcool utilisé comme réactif, est éliminé par distillation.

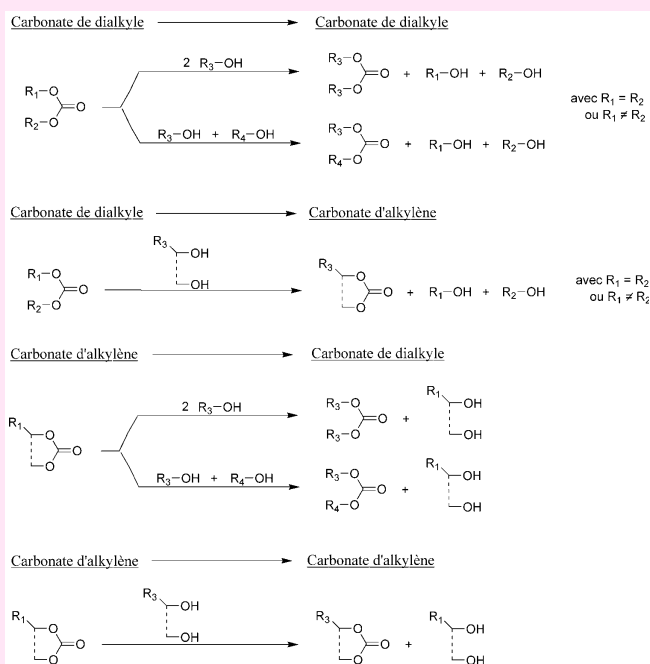
Les réactions d'échange de carbonates avec les composés hydroxylés peuvent être classées en quatre catégories, en fonction de la nature des carbonates donneurs, ou réactifs, et des carbonates formés. La complexité des systèmes réactionnels varie selon le type de réaction, en fonction des propriétés des réactifs. Ainsi, la conversion de carbonates de dialkyle en carbonates d'alkylène consiste à faire réagir des composés hydrophiles, en l'occurrence des polyols, avec des composés lipophiles tels que les carbonates de dialkyle. La nature du catalyseur joue donc un rôle crucial dans l'efficacité du système réactionnel, *via* la mise en contact des réactifs.

Ces réactions d'échange de carbonates sont d'autant plus attractives qu'elles entraînent la co-génération d'alcools économiquement intéressants. C'est le cas notamment de l'éthylène glycol et du propylène glycol libérés lorsque les carbonates d'éthylène et de propylène sont utilisés respectivement comme sources de carbonates. En outre, peu de carbonates d'alkylène sont disponibles commercialement. Le développement de la carbonatation à partir de composés polyhydroxylés génère des composés plurifonctionnels, le premier étant le carbonate de glycérol [1-4]. Les structures cyclocarbonates obtenues laissent entrevoir leur application en **chimie de substitution**, en tant que réactifs donneurs de carbonates mais aussi comme synthons. De surcroît, alors que le carbonate d'éthylène et le carbonate d'alkylène sont issus de la pétrochimie, le carbonate de glycérol, en revanche, provient de la transformation de matière végétale. C'est le premier carbonate organique à cinq chaînons issu des alcools polyhydriques, dont le développement en réactivité et transformation fait l'objet de nos recherches académiques, technologiques et industrielles.

### Cas particulier : la transcarbonatation à partir de carbonates inorganiques

La transformation de carbonates métalliques en carbonates organiques a été relativement peu étudiée. Certaines réactions ont toutefois été effectuées à partir de carbonates et d'hydrogénocarbonates de métaux alcalins et d'argent. L'alkylation des carbonates métalliques est principalement réalisée avec des halogénures d'alkyle. Des agents de transfert de phase tels que les éthers-couronnes sont également utilisés ; ils permettent de surmonter les problèmes de solubilité des carbonates inorganiques dans les solvants organiques. Le catalyseur réagit avec l'anion carbonate et forme un intermédiaire soluble dans le solvant organique, dans lequel se déroule alors la substitution nucléophile avec un bromure d'alkyle par exemple. On obtient ainsi des carbonates de dialkyle avec des résultats probants.

- [1] Yoo J.-W., *Valorisation du glycérol. Mise au point d'un procédé de carbonatation du glycérol en carbonate de glycérol et synthèse du glycidol*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, **1998**.
- [2] Mouloungui Z., Yoo J.-W., Gachen C.A., Gaset A. G.V. (ONIDOL), *Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and a cyclic organic carbonate, especially ethylene or propylene carbonate*, EP 0739888, **1996**.
- [3] Vriet C., *Généralisation de la carbonatation aux substrats polyhydroxylés. Synthèse de carbonates cycliques, linéaires et mixtes à partir d'érythritol, de xylitol et de sorbitol*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2005**.
- [4] Vriet C., Mouloungui Z., *Chemical substitution with organic carbonates: polyhydric carbonates as new carbonate donor reagents, media, and multifunctional bioproducts*, 1<sup>st</sup> European Chemistry Congress, Budapest, Hongrie, **2006**.

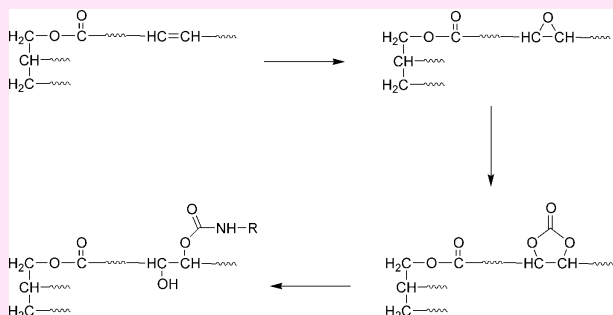


## Encadré 2

## Transformation des triglycérides Exploitation des motifs cyclocarbonates en lipochimie

Les triglycérides sont les constituants principaux des huiles végétales. Ils sont composés de chaînes d'acides gras couplées au squelette glycérol. Ces chaînes carbonées peuvent présenter une ou plusieurs insaturation(s). Ces doubles liaisons ont été exploitées pour insérer des groupes époxydes. Ainsi sont commercialisées des huiles de soja, colza, ricin, époxydées, servant de bases oléochimiques à la préparation industrielle de polyuréthanes.

La réaction entre un oxirane et le CO<sub>2</sub> conduit à la formation d'un carbonate cyclique à cinq chaînons. Ensuite, au contact d'une fonction amine, le groupement carbonate génère la formation d'uréthane (ou carbamate) [1].



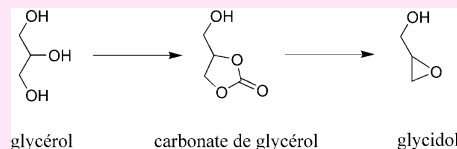
Il s'agit d'une voie de synthèse nouvelle qui présente l'avantage crucial d'offrir l'accès à des réseaux polyuréthanes à partir d'huile végétale, sans avoir recours aux isocyanates, réactifs dangereux et toxiques.

Étudiés dans les années 1930, les polycarbonates ont surtout été l'objet de nombreuses recherches dans les années 1990. Ils sont désormais répandus, par exemple dans les résines pour la fabrication de supports de données optiques (CD et DVD), comme matériaux utilisés par les industries de l'automobile, de l'éclairage, de la photographie et l'optique, etc. [28, 49-50]. Les polymères constituant certains casques de sport font également partie des applications recensées [28]. Ce sont souvent autant des considérations environnementales telles la biocompatibilité, la faible toxicité et la biodégradabilité des polycarbonates que leurs propriétés physico-chimiques qui motivent leur utilisation. Leur production industrielle est estimée à plus d'un million de tonnes par an [8]. En outre, les polycarbonates peuvent être modifiés par réaction chimique. La réaction de polycarbonates avec des amines, par exemple, a permis d'obtenir des polycarbamates, utilisés comme transporteurs moléculaires, dont l'efficacité prometteuse devrait assurer leur développement dans ce domaine d'application émergent [51].

## Synthèse des carbonates organiques

Les groupements carbonates sont généralement obtenus par réaction entre une ou plusieurs fonction(s) alcool et un donneur de carbonate(s) ou de carbonyle(s), à l'instar de la phosgénation qui demeura longtemps la voie de synthèse hégémonique des carbonates organiques (et le reste encore dans certains cas). Mais la toxicité du phosgène ainsi que les problèmes inhérents de stockage, de transport et de manipulation ont entraîné la diversification des sources de carbonates. De plus, parallèlement à la transformation des alcools en carbonates, sont apparus d'autres types de réactions, plus

Le glycérol est un co-produit majeur de l'industrie oléochimique, issu des activités de transformation des triglycérides. L'hétérocyclisation du glycérol en carbonate de glycérol fait partie d'une nouvelle filière de valorisation du glycérol. Les études menées sur la réactivité du carbonate de glycérol ont abouti à la mise au point d'un procédé catalytique de synthèse du glycidol [2-3]. Par opposition, la production industrielle du glycidol fait intervenir des procédés laborieux de synthèse et de purification à partir d'alcool allylique d'origine pétrochimique.



En lipochimie, les carbonates organiques cycliques ont donc permis le développement de nouvelles voies de transformation, contribuant ainsi à conférer aux intermédiaires une plus grande valeur ajoutée. Ces deux exemples, la préparation de polyuréthane d'une part, et la synthèse du glycidol d'autre part, illustrent les nouvelles cascades de réactions qui peuvent être envisagées par l'intermédiaire des carbonates organiques. Les potentialités de ces molécules réactives laissent envisager la disponibilité de nouveaux réactifs en chimie de substitution, et notamment l'intensification des produits à haute teneur en motifs cyclocarbonates.

- [1] Tamami B., Sohn S., Wilkes G.L., Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, p. 883.
- [2] Yoo J.-W., Mouloungui Z., The catalytic synthesis of the glycidol from the glycerol carbonate in the presence of zeolite A, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, A. Galameau *et coll.* (eds), **2001**, 135, p. 757.
- [3] Yoo J.-W., Mouloungui Z., The catalytic synthesis of the glycidol from the glycerol carbonate in a thermal fluid of the thin film in a discontinuous reactor or a continuous reactor, 6<sup>th</sup> International symposium on hydrothermal reactions & 4<sup>th</sup> International conference on solvo-thermal reactions, Kochi, Japon, **2000**, p. 237.

ou moins alambiquées. À partir des réactifs précurseurs de carbonates, les différentes méthodes de synthèse ne seront ici que sommairement décrites, l'objectif étant surtout d'appréhender leurs évolutions et d'indiquer les tendances les plus récentes en matière de préparation de carbonates organiques.



Quelques objets mettant en œuvre les carbonates organiques (casques, visières, CD, DVD...).

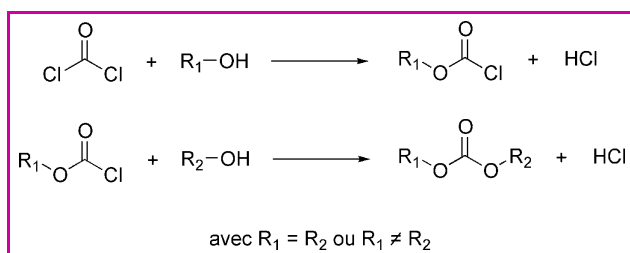


Figure 4 - Schéma général de la phosgénation des alcools.

## Le phosgène et ses dérivés

Le phosgène  $\text{COCl}_2$  (ou chlorure de carbonyle) intervient en synthèse organique principalement par réaction entre son centre électrophile, l'atome de carbone, et les atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. L'accessibilité des doublets électroniques et l'encombrement stérique du centre nucléophile sont donc déterminants quant à la réactivité des groupements fonctionnels correspondants.

La réaction du phosgène avec les alcools fut découverte en 1833 par Dumas. Les produits obtenus sont les chloroformiates et les carbonates, respectivement en une et deux étapes, comme indiqué *figure 4*. Puis en 1883, Nemirowsky décrit la synthèse d'un carbonate cyclique, le carbonate d'éthylène, issu de la réaction entre l'éthylène glycol et le phosgène. Nombre de molécules ont depuis été soumises à la phosgénation. À l'échelle industrielle, le phosgène demeure la source de carbonyle la plus employée, soit dans 80 % des applications. Le carbonate de diéthyle est ainsi produit par phosgénation de l'éthanol avec un rendement supérieur à 99 % [52]. Les exemples de réaction entre le phosgène et les fonctions alcools sont nombreux. Généralement, le composé hydroxylé est dissous dans un solvant ou un mélange de solvants anhydres tels que le dichlorométhane, le chloroforme, le benzène ou le toluène. La réaction a lieu à température ambiante ou à une température inférieure en présence d'une base, principalement la pyridine, qui joue le rôle de catalyseur nucléophile. La purification est ensuite effectuée par lavages successifs (neutralisation de la pyridine et élimination des sels formés) puis distillation ou recristallisation [3, 53]. Les carbonates de diaryles sont aussi préparés par phosgénation d'alcools aromatiques. Cependant, la réaction du phosgène avec les dérivés phénoliques est plus lente qu'avec les alcools aliphatiques. Il est également possible d'obtenir des carbonates cycliques par phosgénation de composés dihydroxylés. Ainsi, la réaction du phosgène, avec en particulier des 1,2-, 1,3- ou 1,4-diols, engendre des carbonates cycliques, avec respectivement cinq, six ou sept chaînons. Toutefois, l'action du phosgène avec les 1,4-diols ne donne que de très faibles rendements en monomère cyclique [54] ; plus les fonctions alcools sont éloignées, plus la formation de polymères est importante. Lorsque le diol appartient à un cycle, comme par exemple dans le cas des glucides, les carbonates cycliques à cinq chaînons sont obtenus à partir de deux hydroxyles vicinaux, qu'ils soient en position *cis* ou *trans*. Les carbonates cycliques à six chaînons sont plus rares, mais peuvent être synthétisés avec de bons rendements.

En conclusion, les procédés de phosgénation présentent des avantages par leurs hauts rendements en carbonates et le caractère quasi universel de la réaction sur les groupes hydroxyles, ce qui explique que le phosgène soit longtemps resté le réactif traditionnel pour l'obtention des carbonates

organiques. Néanmoins, la toxicité des substances chimiques impliquées, le phosgène mais aussi les solvants utilisés et l'acide chlorhydrique coproduit, ainsi que les conditions opératoires drastiques relatives à la manipulation du phosgène demeurent des inconvénients majeurs. Malgré leur efficacité, les réactions de phosgénation sont donc des voies de synthèse en sursis, en attendant le développement d'alternatives compétitives.

## Les succédanés du phosgène

Afin de pallier les difficultés de mise en œuvre d'un gaz, des substitués liquides ou solides sont parfois préférés au phosgène. Les composés exploités sont le diphosgène (ou chloroformiate de trichlorométhyle), liquide, et le triphosgène (ou bis(trichlorométhyle)carbonate), solide (*figure 5*). L'intérêt de ces molécules, comme leur utilisation, reste toutefois limité car leur emploi présente nombre des inconvénients des procédés de phosgénation traditionnels. Le CDI, ou 1,1'-carbonyldiimidazole, est également un remplaçant efficace du phosgène, solide à température ambiante et moins toxique. Néanmoins, ces trois réactifs sont issus du phosgène, ce qui ne fait que déplacer en amont les problèmes liés à la mise en œuvre du phosgène. De surcroît, le coût élevé du CDI est un frein supplémentaire à son utilisation.

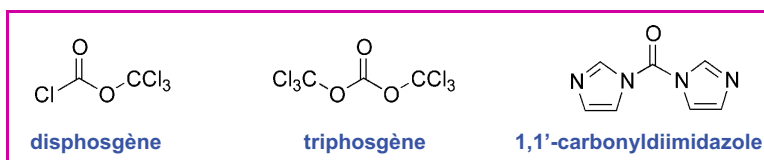


Figure 5 - Les succédanés du phosgène.

## L'urée

La réaction entre l'urée et les alcools, ou carbamoylation, qui conduit à des carbamates, a été découverte par Paquin en 1946 [55]. Si l'on prolonge la réaction, l'alcool réagit alors avec le carbamate et forme un carbonate organique. Les deux étapes (*figure 6*) peuvent être effectuées séparément ; les carbamates comme les carbonates sont obtenus avec de hauts rendements. Les catalyseurs utilisés sont choisis afin d'éviter, ou de minimiser, la décomposition des carbamates en acide isocyanique (*figure 7*). La synthèse de carbonates cycliques est possible à partir de 1,2- et 1,3-diols et du glycérol [56-57]. En revanche, la synthèse de carbonates aromatiques à partir des phénols et d'urée n'a fourni aucun résultat concluant. Comme précédemment, la réaction produit des carbamates, mais du fait du caractère nucléophile insuffisant des composés aromatiques, les carbamates d'aryle formés se décomposent en phénol et acide isocyanique. La décomposition peut néanmoins être atténuée ou ralentie par certains catalyseurs et par l'emploi de solvants apolaires. La nature des substitués joue également un rôle : plus le groupement est électrodonneur, plus la formation de carbonate est rapide.

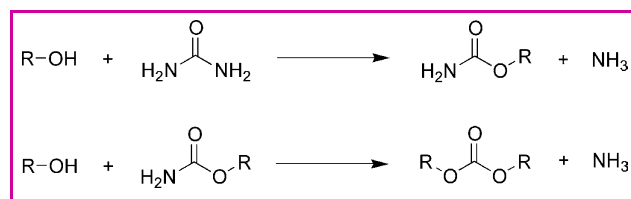


Figure 6 - Synthèse de carbonates par alcoololyse de l'urée.

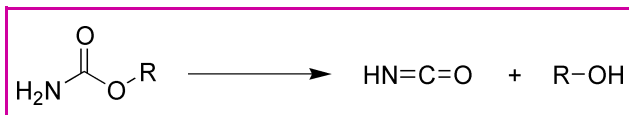
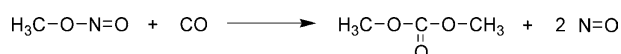


Figure 7 - Décomposition des carbamates.

En conclusion, l'urée est un réactif donneur de carbonyle efficace pour la production de carbonates organiques à partir des composés hydroxylés, hormis les alcools aromatiques. De surcroît, il est important de préciser que l'urée est produite par réaction entre l'ammonium  $\text{NH}_3$  et le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . Dans ce cas, le  $\text{CO}_2$  intervient donc comme matière première dont est issue l'urée. La consommation de  $\text{CO}_2$  constitue ainsi un atout supplémentaire pour cette voie d'accès aux carbonates organiques. De plus, l'ammoniac coproduit par l'alkoolyse de l'urée peut notamment être exploité pour la synthèse de l'urée. De tels procédés, habilement intégrés, présentent donc une approche intéressante en termes d'économie d'atomes.

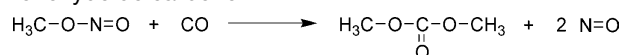
### Le monoxyde de carbone et la carbonylation oxydante

La carbonylation oxydante a permis de s'affranchir du phosgène pour transformer les groupements hydroxyles en carbonates organiques. C'est le monoxyde de carbone  $\text{CO}$  qui est alors utilisé comme source de carbonates. Depuis les années 1960, de nombreuses recherches ont été menées, en particulier afin de développer des sels métalliques jouant le rôle de point d'ancrage avec le ligand monoxyde de carbone. Les principaux catalyseurs sont des composés à base de cuivre, de mercure et de palladium. Cependant, les systèmes réactionnels à base de cuivre ont été privilégiés car ils sont les seuls utilisés comme véritables catalyseurs. L'optimisation de la carbonylation oxydante est surtout motivée par la production de carbonate de diméthyle. Au début des années 1980, Romano *et coll.* ont développé un procédé de carbonylation oxydante du méthanol par un processus catalytique d'oxydoréduction avec le chlorure cuivreux [58], *via* l'oxydation du chlorure cuivreux en méthoxychlorure de cuivre, suivie de la réduction de ce dernier par le monoxyde de carbone (et régénération du catalyseur) :



La formation d'eau est un inconvénient car elle entraîne l'inefficacité de nombreux systèmes catalytiques. Cette voie de synthèse a été améliorée, notamment afin de limiter ou de contrer l'apparition de produits secondaires et, depuis le milieu des années 1980, la carbonylation oxydante remplace la phosgénation pour la production industrielle de carbonate de diméthyle [5]. Des procédés de carbonylation oxydante par catalyse hétérogène existent également. Enfin, de façon plus anecdotique, un procédé de carbonylation électrochimique a été développé pour la production de carbonate de diméthyle. La carbonylation oxydante a aussi été expérimentée afin de synthétiser des carbonates de diaryle. Néanmoins, avec des rendements faibles, des systèmes catalytiques complexes et la formation de produits secondaires, aucun procédé de carbonylation de composé aromatique hydroxylé n'a encore atteint une maturité technologique suffisante pour être exploité. De manière générale, les procédés les plus achevés ne permettent d'accéder qu'à un nombre restreint de carbonates organiques.

Les réactions de type carbonylation oxydante peuvent aussi être mises en œuvre à partir de nitrites d'alkyle et de monoxyde de carbone :



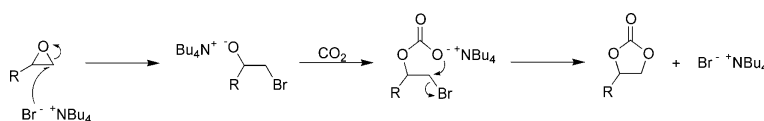
Cette voie de synthèse a été plus spécialement développée pour la production de carbonate de diméthyle. Réalisée en phase gazeuse en présence d'un système catalytique supporté à base de palladium, cette méthode est utilisée à l'échelle industrielle.

### Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone fait logiquement partie des sources majeures de carbonates organiques. C'est une matière première disponible en abondance et de plus en plus utilisée. En outre, sa consommation, en l'occurrence par fixation chimique sous forme de carbonate organique, est un avantage stratégique, conférant à ces voies de synthèse qui impliquent le  $\text{CO}_2$  un intérêt environnemental en matière d'utilisation des ressources en carbone et de contribution à la réduction de l'effet de serre par le dioxyde de carbone.

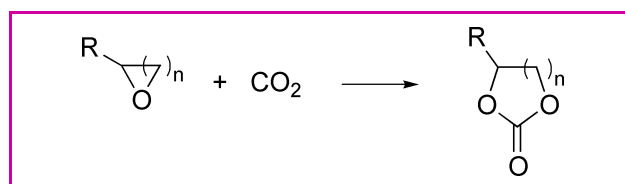
#### Extension de cycle par insertion du $\text{CO}_2$

La réaction entre le dioxyde de carbone et les éthers cycliques produit des carbonates organiques par extension du cycle. L'exemple le plus achevé est celui de la réaction catalytique entre le  $\text{CO}_2$  et les oxiranes qui conduit directement à des carbonates cycliques à cinq chaînons. La synthèse du carbonate d'éthylène fut ainsi réalisée et brevetée dès 1943 [59]. Les principaux travaux effectués sur l'insertion du  $\text{CO}_2$  dans les oxiranes et les oxétanes (*figure 8*) visent à modérer les conditions opératoires et à développer des catalyseurs efficaces, notamment les catalyseurs bifonctionnels, associant un ion métallique, accepteur d'oxygène, et un halogénure, pour l'activation des oxiranes. Les nouveaux développements technologiques consistent à travailler en conditions supercritiques  $\text{CO}_2$  [60], et/ou à employer des électrolytes (réutilisables) [61]. Cette dernière méthode a permis de transformer de nombreux époxydes en carbonates cycliques à cinq chaînons selon le mécanisme suivant [62] :



#### Réactions entre $\text{CO}_2$ et alcools

Le dioxyde de carbone peut également fournir directement des carbonates organiques par réaction catalytique avec les groupements hydroxyles, en présence de complexes organométalliques :

Figure 8 - Réaction entre les oxiranes ( $n = 1$ ) ou les oxétanes ( $n = 2$ ) et le dioxyde de carbone.

En outre, afin de synthétiser des carbonates cycliques à partir de dioxyde de carbone, deux voies d'accès particulières ont été exploitées : les réactions avec les alcools propargyliques d'une part (figure 9a) [63], et avec les alcools allyliques d'autre part (figure 9b) [64]. Enfin, l'emploi du CO<sub>2</sub> a permis la transformation de polyol, en l'occurrence le glycérol, en carbonate cyclique, le carbonate de glycérol [65]. Le dioxyde de carbone, utilisé en condition supercritique, joue à la fois le rôle de donneur de carbonate, de solvant et de milieu réactionnel écoresponsable.

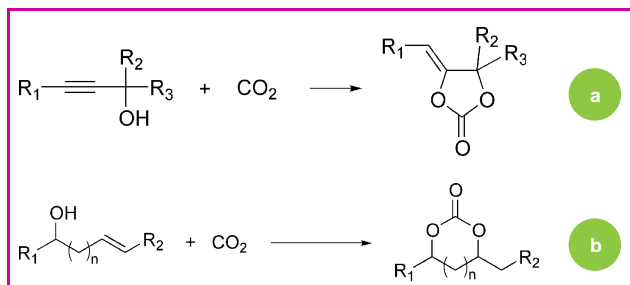
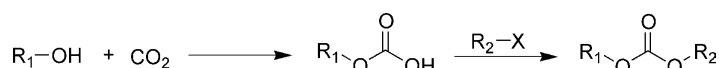


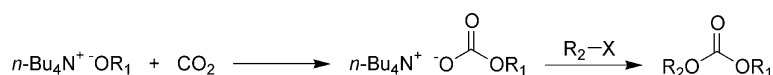
Figure 9 - Obtention de carbonates cycliques par réaction entre le dioxyde de carbone et les alcools a) propargyliques ; b) allyliques.

### Réactions via les halogénures d'alkyle

Une voie de synthèse en deux étapes permet d'obtenir des carbonates symétriques ou dissymétriques. Le dioxyde de carbone réagit tout d'abord avec un composé hydroxylé formant un acide carbonique monoalkylé, qui réagit à son tour avec un halogénure d'alkyle, en présence d'une base [66] :

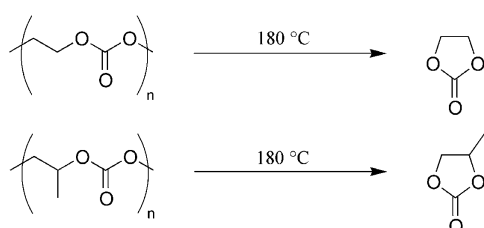


Une variante récente consiste à faire réagir le CO<sub>2</sub> avec un alkoxyde de tétrabutylammonium [67]. La nature de l'anion est d'autant plus importante qu'il permet la solubilisation du carbonate d'alkyle dans la phase organique. Ce dernier réagit ensuite avec un halogénure d'alkyle, formant un carbonate de dialkyle :



### La décomposition de polymères (polycarbonates)

Les polymères à motifs carbonates sont également une source de carbonates organiques. Les premiers exemples, décrits dans les années 1930 par Carothers, Hill et Spanagel, concernent l'obtention des carbonates cycliques par des réactions de dépolymérisation [68]. Ces réactions libèrent en général les composés utilisés pour la préparation du polymère. Par exemple, un copolymère dioxyde de carbone-époxyde se décompose en carbonates cycliques, avec des rendements élevés. Si l'on poursuit la décomposition à plus haute température, le carbonate se décompose à son tour en libérant principalement du CO<sub>2</sub> et des époxydes [69] :



Par ailleurs, les réactions entre polycarbonates cycliques et alcools permettent également d'obtenir des carbonates organiques. Il s'agit de procédés catalytiques d'ouverture de chaîne, générant monomères et oligomères [70].

## Conclusion

Les dernières décennies ont été riches en innovations, tant pour la synthèse de carbonates organiques que pour leurs applications. Alors que l'impact environnemental prend de plus en plus d'importance, le développement de synthèses moins dangereuses pour l'homme comme pour l'environnement a donné un souffle nouveau à cette famille de composés. Les nouvelles voies d'accès aux carbonates organiques ne sont plus seulement utilisées pour leur préparation, mais désormais intégrées dans des stratégies de synthèse complexes, pour la substitution de motifs dangereux, ou pour la vectorisation ou la production de médicaments, par exemple. Des applications originales apparaissent, comme la carbonatation de supramolécules. D'autres développements ont été suggérés, augurant de prometteuses recherches. Bien qu'ayant déjà conquis de nombreux domaines, la chimie des carbonates organiques reste encore à explorer, et les propriétés physico-chimiques à découvrir et exploiter.

## Note et références

- \* Solvant polaire aprotique : solvant possédant un moment dipolaire, mais pas d'hydrogène lié à un hétéroatome.
- [1] Hough L., Priddle J.E., Theobald R.S., *The carbonates and thiocarbonates of carbohydrates*, M.L. Wolfrom (ed), 1960, p. 91-158.
  - [2] Hegarty A.F., *Derivatives of carbone dioxide*, I.O. Sutherland (ed), Londres, 1979, p. 1067.
  - [3] Shaikh A.-A.G., Sivaram S., Organic carbonates, *Chemical Reviews*, 1996, 96, p. 951.
  - [4] Ono Y., Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions, *Catalysis Today*, 1997, 35, p. 15.
  - [5] Tundo P., Selva M., The chemistry of dimethyl carbonate, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, p. 706.
  - [6] Mogi R., Inaba M., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z., Study on the decomposition mechanism of alkyl carbonate on lithium metal by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Power Sources*, 2003, 119-121, p. 597.
  - [7] Mueninghoff J., Garst R. (Henkel Corporation), *Use of fatty alcohol carbonates as solvents in agricultural formulations*, US 6057267, 2000.
  - [8] Dierker M., Oleochemical carbonates - an overview, *Lipid Technology*, 2004, 16, p. 130.
  - [9] Kenar J.A., Knothe G., Dunn R.O., Ryan T.W., Matheaus A., Physical properties of oleochemical carbonates, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2005, 82, p. 201.
  - [10] Cottle D.L., Knott F. Jr, Young D.W. (Esso Research and Engineering Company), *Synthetic lubricants*, US 2758975, 1956.
  - [11] Gryglewicz S., Oko F.A., Gryglewicz G., Synthesis of modern synthetic oils based on dialkyl carbonates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, p. 5007.
  - [12] Bernecker U., Hollenberg D., Bosmann B. (Henkel Corporation), *Skin or hair care composition includes a combination of a dialkyl carbonate and an aminoalkyl amide to improve the cosmetic properties of keratinic surfaces, especially hair*, US 2002182164, 2002.
  - [13] Brun G., Rollat-Corvol I. (L'Oréal), *Composition cosmétique comprenant au moins un carbonate cyclique particulier*, WO 2004043330, 2004.
  - [14] Gassenmeier T., Löhl T., Ansmann A., Kahre J., Fischer D. (Cognis Deutschland GmbH), *Moisture retaining agent having strong and lasting effect for use in cosmetics, especially for hair care, comprising cyclic carbonate*, DE 19842069, 2000.
  - [15] Löhl T., Behler A. (Henkel KGaA), *Verwendung von 1,3-dioxolan-2-onen in wasch- und reinigungsmitteln*, DE 19826327, 1999.
  - [16] Ward T.L., Benerito R.R., Grafting of cyclic carbonates onto cotton and modified cottons, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, p. 1933.
  - [17] Hensen H., Loehl T., Tesmann H., Kahre J. (Henkel), *Surface-active compositions, especially cosmetics, containing glycerol carbonate as emulsifiant*, DE 19756454, 1999.
  - [18] Boden R.M., Licciardello M. (Internat. Flavors and Fragrances Inc.), *Flavoring with cyclic carbonate*, US 4402985, 1983.
  - [19] Boden R.M., Licciardello M. (Internat. Flavors and Fragrances Inc.), *Use of cyclic carbonate in augmenting or enhancing the aroma or taste of feedstuffs and chewing gums*, US 4405646, 1983.
  - [20] Machac J.R. Jr, Marquis E.T., Woodrum S.A. (Huntsman Petrochemical Corporation), *Paint stripping compositions*, US 6479445, 2002.



- [21] Durbut P., Misselyn A.-M., Broze G. (Colgate Palmolive Company), *Liquid cleaning composition consisting essentially of a negatively charged complex of an anionic surfactant and an amine oxide or alkylene carbonate*, US 8,888,956, **1999**.
- [22] Pacheco M.A., Marshall C.L., Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive, *Energy & Fuels*, **1997**, 11, p. 2.
- [23] Murayama K., Yamashita M., Yoshitake H. (Ube Industries), *Improved diesel fuel combustion system*, EP 0728835, **1996**.
- [24] Shaw G., Ladwig P.K. (Exxon Chemical), *Improved low viscosity aromatic carbonate lubricating oil concentrates*, EP 0448238, **1991**.
- [25] Morris G.E. (British Petroleum Co. PLC), *Process for the production of dihydrocarbonyl carbonates, their use as fuels additives and fuel compositions containing them*, WO 8402339, **1984**.
- [26] Smith H.A. (Dow Chemical Corp.), *Dialkyl carbonates as phase separation inhibitors in liquid hydrocarbon fuel and ethanol mixtures*, US 4380455, **1983**.
- [27] Gruber W., Galinke J., Wegemund B. (Henkel), *Anaerobically hardening adhesives and sealants based on (meth)acrylic esters containing reaction products of glycidyl-(meth)acrylate and half esters containing carbonate groups*, US 4126737, **1978**.
- [28] Parrish J.P., Salvatore R.N., Jung K.W., Perspectives on alkyl carbonates in organic synthesis, *Tetrahedron*, **2000**, 56, p. 8207.
- [29] Tundo P., Perosa A., Green organic syntheses: organic carbonates as methylating agents, *The Chemical Record*, **2002**, 2, p. 13.
- [30] Iimori T., Shibazaki T., Ikegami S., A novel intramolecular decarboxylative glycosylation via mixed carbonate, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, p. 2267.
- [31] Jones D.S., Tittensor J.R., The preparation of dinucleoside carbonates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 21, p. 1240a.
- [32] Matassa V.G., Maduskuie T.P., Shapiro H.S., Hesp B., Snyder D.W., Evolution of a series of peptidoleukotriene antagonists: synthesis and structure/activity relationships of 1,3,5-substituted indoles and indazoles, *J. Med. Chem.*, **1990**, 33, p. 1781.
- [33] Fujiwara Y., Kokuta T., Okada T. (Takade Chemical Ind. Ltd), *Production of iodine compound*, JP 5201931, **1993**.
- [34] Lopez Molina I., Palomo Coll A., Domingo Coto A. (Union Quimica Farmaceutica SA), *Ciprofloxacin bactericide prepn*, ES 2009072, **1989**.
- [35] Shervington L.A., Shervington A., *Guaifenesin*, Academic Press, **1998**, p. 121-164.
- [36] Kobayashi S., Hori M., Wang G.X., Hiramata M., Formal total synthesis of neocarcinostatin chromophore, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, p. 636.
- [37] Carcache D.A., Cho Y.S., Hua Z., Tian Y., Li Y.-M., Danishefsky S.J., Total synthesis of jadifenin and studies directed to understanding its SAR: probing mechanistic and stereochemical issues in palladium-mediated allylation of enolate-like structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 1016.
- [38] Becher H.-M., Sehring R. (C.H. Boehringer Sohn), *O-(4-cyano-3,6-dihalogenphenyl)-carbonate*, DE 2060825, **1972**.
- [39] Hardies D.E., Rinehart J.K. (PPG Industries Inc.), *Herbicidal fluorinated carbonates*, US 4022609, **1977**.
- [40] Adams J.B. Jr (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), *Oxime carbonates as fungicides*, WO 9204318, **1992**.
- [41] Gier D.W. (Chemagro Corp.), *Process for killing growing plants*, US 3348939, **1967**.
- [42] Matsumoto K., Fuwa S., Kitajima H., Enzyme-mediated enantioselective hydrolysis of cyclic carbonates, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, p. 6499.
- [43] Matsumoto K., Fuwa S., Shimojo M., Kitajima H., Preparation of optically active diol derivatives by enzymatic hydrolysis of cyclic carbonates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, p. 2977.
- [44] Matsumoto K., Shimojo M., Kitajima H., Hatanaka M., Enzyme-catalyzed enantioselective hydrolysis of 6-membered cyclic carbonates using water-immiscible co-solvent system, *Synlett.*, nov. **1996**, p. 1085.
- [45] Takata T., Takagi H., Furusho Y., Synthesis of calix[4]arene and porphyrin tethering four chiral five-membered cyclic carbonates, *Enantiomer*, **2002**, 7, p. 129.
- [46] Stjern Dahl M., Holmberg K., Hydrolyzable nonionic surfactants: stability and physicochemical properties of surfactants containing carbonate, ester, and amide bonds, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 291, p. 570.
- [47] Varma I.K., Albertsson A.-C., Rajkhowa R., Srivastava R.K., Enzyme catalyzed synthesis of polyesters, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, p. 949.
- [48] Webster D.C., Crain A.L., Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings, *Progress in Organic Coatings*, **2000**, 40, p. 275.
- [49] Kurzidim D., Eckel T., Seidel A., Wittmann D. (Bayer AG), *Composition containing aromatic polycarbonate or polyester carbonate or their mixtures useful in the production of housings, etc., e.g. of information technology equipment, e.g. printers, copiers, monitors, and also mobile phones*, DE 10254549, **2004**.
- [50] Suzuki F., Eiha N. (Fuji Photo Film Co Ltd), *Optical unit using plastic lenses*, US 2006046065, **2006**.
- [51] Wender P.A., Rothbard J.B., Jessop T.C., Kreider E.L., Wylie B.L., Oligocarbamate molecular transporters: design, synthesis, and biological evaluation of a new class of transporters for drug delivery, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 13382.
- [52] Buysch H.-J., Carbonic esters, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> Ed., Wiley, **2000**.
- [53] Kreutzberger C.B., Chloroformates and carbonates, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, **2001**.
- [54] Sarel S., Pohoryles L.A., Ben-Shoshan R., Organic carbonates. IV. Factors affecting formation of homologous cyclic carbonates, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, p. 1873.
- [55] Paquin A.M., Über umsetzungen von harnstoff mit alkoholen, *Naturforsch.*, **1946**, 1, p. 518.
- [56] Yoo J.-W., Mouloungui Z., *Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate*, Park et coll. (eds), **2003**, p. 757-760.
- [57] Claude S., Mouloungui Z., Gaset A., Yoo J.W. (Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux (ONIDOL)), *Method for preparing glycerol carbonate*, US 6025504, **2000**.
- [58] Romano U., Tesei R., Mauri M.M., Rebora P., Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide and oxygen catalyzed by copper compounds, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **1980**, 19, p. 396.
- [59] Vierling K. (I.G. Farben Industrie AG), *Verfahren zur herstellung von glykolcarbonat*, DE 740366, **1943**.
- [60] Lu X.B., Pan Y.Z., Ji D.F., He R., *Chin. Chem. Lett.*, **2000**, 11, p. 589.
- [61] Peng J., Deng Y., Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids, *New J. Chem.*, **2001**, 25, p. 639.
- [62] Calo V., Nacci A., Monopoli A., Fanizzi A., Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts, *Organic Letters*, **2002**, 4, p. 2561.
- [63] Joumier J.-M., Fournier J., Bruneau C., Dixneuf P.H., Functional carbonates: cyclic  $\alpha$ -methylene and  $\beta$ -oxopropyl carbonates from prop-2-ynyl alcohol derivatives and CO<sub>2</sub>, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 12, p. 3271.
- [64] Cardillo G., Orena M., Porzi G., Sandri S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, p. 465.
- [65] Vieville C., Yoo J.-W., Pelet S., Mouloungui Z., Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonation of glycerol in supercritical CO<sub>2</sub> in the presence of zeolites and ion exchange resins, *Catal. Lett.*, **1998**, 56, p. 245.
- [66] Oi S., Kuroda Y., Matsuno S., Inoue Y., *Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 8, p. 985.
- [67] Verdecchia M., Feroci M., Palombi L., Rossi L., A safe and mild synthesis of organic carbonates from alkyl halides and tetrabutylammonium alkyl carbonates, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, p. 8287.
- [68] Hill J.W., Carothers W.H., Studies of polymerization and ring formation. XX. Many-membered cyclic esters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, 55, p. 5031.
- [69] Inoue S., High polymers from CO<sub>2</sub>, *ChemTech*, **1976**, 6, p. 588.
- [70] Matsuo J., Nakano S., Sanda F., Endo T., Ring-opening polymerization of cyclic carbonates by alcohol-acid catalyst, *Journ. of Polym. Science Part A: Polymer Chemistry*, **1998**, 36, p. 2463.



C. Vriet

**Christelle Vriet**

est attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER) à l'INP-ENSIACET\*.

**Zéphirin Mouloungui**

est directeur de recherche INRA, responsable de



Z. Mouloungui

l'équipe « Réactivité chimique des agromolécules-lipochimie », chargé de l'animation thématique transversale « Lipochimie renouvelable » à l'INRA, Département CEPIA\*.

\* Plate-forme Lipo-Technologique, Université de Toulouse-UMR 1010, Chimie Agro-Industrielle, ENSIACET, INPT, INRA, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4.  
Courriels : Chris\_Vriet@yahoo.fr, Zephirin.Mouloungui@ensiacet.fr

*L'Actualité Chimique vous invite à visiter son site web*

Retrouvez la revue dès maintenant sur <http://www.lactualitechimique.org>

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.