

Figure 2 - Hydroalkoxylation d'alcools primaires.

Conditions : butadiène : 5,7 mmol, Ni(cod)₂/L1 ou L2/butadiène/ROH (0,8 %:1,2 %:1:3) ; toluène : 1 mL, T = 80 °C, t = 17 h. ^aRendement isolé (%) ; ^b(branché : linéaire).

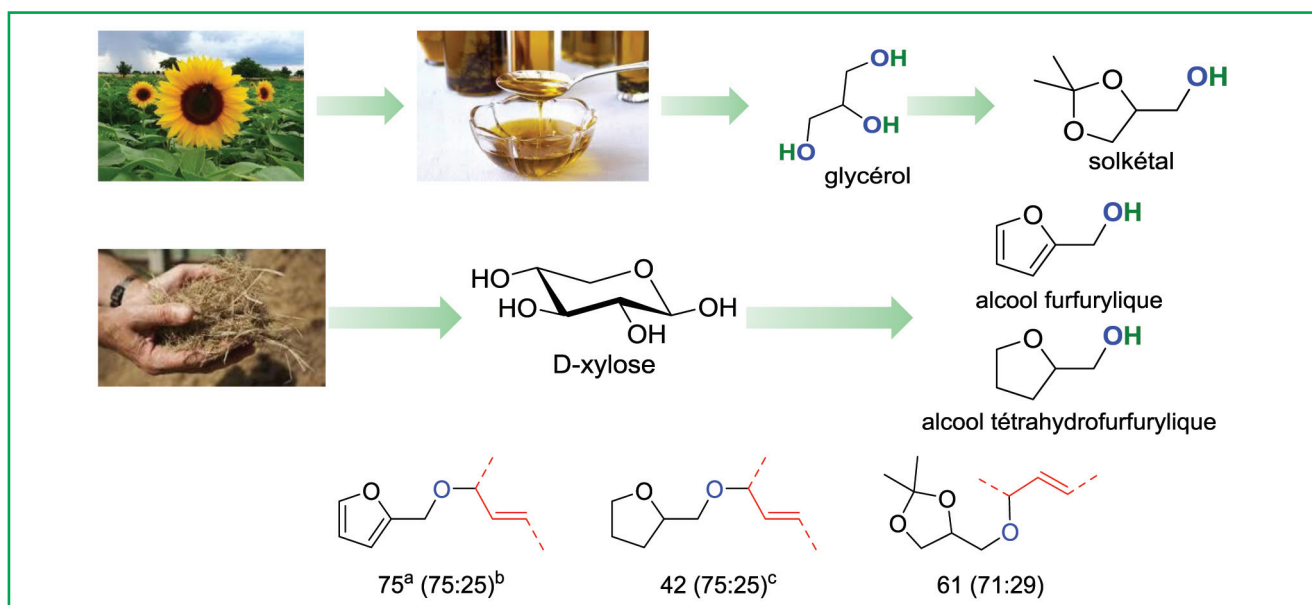


Figure 3 - Hydroalkoxylation du butadiène par des alcools primaires biosourcés.

Conditions : butadiène, 17,2 mmol, Ni(cod)₂/L2/butadiène/ROH (0,8 %:1,2 %:1:3) ; toluène : 3 mL, T = 80 °C, t = 17 h. ^aRendement isolé (%) ; ^b(branché : linéaire). ^cT = 70 °C.

Cette méthodologie de synthèse a été étendue à la transformation d'alcools benzyliques en éthers qui ont pu être isolés et caractérisés (figure 2). Les rendements élevés obtenus à partir d'alcools benzyliques fonctionnalisés montrent une très grande tolérance du système catalytique employé vis-à-vis de nombreuses fonctions réactives (halogènes, amines, esters, éthers...) [6].

L'efficacité de cette réaction associée à un contexte fort de valorisation de la biomasse nous a conduits à appliquer cette transformation chimique à des alcools biosourcés. Bien qu'aujourd'hui le butadiène soit un réactif essentiellement issu de la pétrochimie, des voies de synthèse de bio-butadiène à partir de butanediols ou de bioéthanol existent

et font l'objet de constants développements [7]. L'utilisation conjointe de butadiène et d'alcools biosourcés ouvre ainsi des perspectives intéressantes dans le domaine de la synthèse d'éthers 100 % issus de ressources végétales.

Nous nous sommes donc tout d'abord intéressés à des alcools primaires biosourcés, les alcools furfurylique et tétrahydrofurfurylique issus de la transformation du xylose provenant de l'hémicellulose, et le solkétal obtenu par condensation de l'acétone sur le glycérol issu de l'oléochimie. La réaction a été menée dans des conditions similaires à celles utilisées avec l'alcool benzylique et a permis d'isoler les éthers correspondants avec de bons rendements (figure 3). Cette étude sur la transformation d'alcools primaires montre que l'alcool furfurylique présente une réactivité

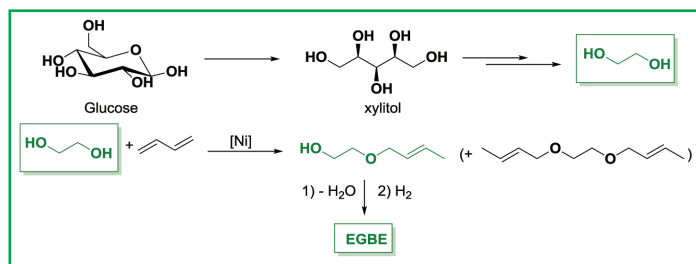


Figure 4 - Synthèse alternative de l'EGBE à partir de l'éthane-1,2-diol biosourcé.

beaucoup plus importante que l'alcool tétrahydrofurfurylique vis-à-vis de la réaction d'hydroalcoxylation du butadiène.

L'éthane-1,2-diol a initialement servi de modèle pour étudier la réaction d'hydroalcoxylation de diols. Des étapes d'optimisation des conditions opératoires et en particulier l'utilisation du THF comme solvant de la réaction ont permis d'accéder à des réactivités intéressantes. Ce solvant permet en effet de solubiliser l'éthane-1,2-diol, le catalyseur et le butadiène, et ainsi d'atteindre des rendements élevés en éthers correspondants. Pour ce diol, les meilleures sélectivités ont été obtenues en présence d'un système catalytique associant le précurseur $\text{Ni}(\text{cod})_2$ et 1,5 équivalents du ligand **L2** (voir figure 5). De plus, la formation d'éthers de butényle à partir de l'éthane-1,2-diol présente un grand intérêt industriel : les produits obtenus sont des analogues du butoxyéthanol (appelé couramment EGBE : éthylène glycol monobutyl éther), qui est utilisé en tant que solvant dans les peintures et les revêtements, ainsi que comme composant des encres et de produits de nettoyage. Aujourd'hui, la synthèse de l'EGBE est effectuée *via* l'ouverture de l'époxyéthane, lui-même issu de la réaction d'époxydation de l'éthylène, par le *n*-butanol, ce dernier étant préparé en deux étapes (hydroformylation sélective et hydrogénation) à partir du propène. Ainsi, la réaction d'hydroalcoxylation de l'éthane-1,2-diol par le butadiène pourrait constituer une alternative plus respectueuse de l'environnement (figure 4).

Ces conditions appliquées à la transformation du propane-1,3-diol et du butane-1,4-diol et de divers diols conduisent à des résultats satisfaisants (figure 5). On note toutefois que les alcools secondaires (le propane-1,2-diol et l'isosorbide formé par double déshydratation du sorbitol)

conduisent à des réactivités moindres que les alcools primaires.

Après l'étude de la réaction d'hydroalcoxylation des diols, nous nous sommes tournés vers la synthèse des éthers de glycérol, sous-produit issu de la transestérification des huiles végétales lors de la production des esters méthyliques utilisés comme biocarburants sous la dénomination de biodiesel ou diester [8]. Produit en quantité de plus en plus importante, le glycérol est en effet devenu un « building-block » dont la valorisation est un enjeu majeur. Le glycérol est déjà utilisé dans de nombreuses synthèses de molécules d'usage courant. En particulier, les éthers de glycérol présentent des propriétés physico-chimiques permettant de répondre à une large gamme d'utilisations, notamment comme solvants pour leurs propriétés tensioactives ou comme antidétonants dans les diesels. De plus, il a été montré lors d'une étude que leur impact toxicologique est inférieur à celui d'autres éthers utilisés couramment dans l'industrie (dérivés de l'éthylène glycol, éthers de méthyle/éthyle de *tert*butyle) [9]. Le glycérol possédant trois fonctions hydroxy, plusieurs produits d'hydroalcoxylation (monoéthers **G1**, diéthers **G2** et triéthers **G3**) peuvent être obtenus (figure 6).

En raison de la forte polarité du glycérol, le catalyseur formé *in situ* par l'association de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ et du ligand **L2** s'est avéré être totalement insoluble dans ce polyol. Le choix d'un solvant permettant de compatibiliser deux réactifs apolaire (butadiène) et polaire (glycérol) associés au catalyseur a été déterminant. L'utilisation du dioxane s'est révélée être une solution intéressante, car malgré la présence initiale d'un système biphasique, le milieu réactionnel devient rapidement homogène après quelques heures de réaction. Ceci peut s'expliquer par une miscibilité accrue du glycérol dans la phase organique (dioxane) contenant le catalyseur et le butadiène, induite par la formation initiale d'une petite quantité d'éthers de butényle qui jouent alors le rôle de surfactants en cours de réaction. Un test catalytique dans les conditions classiques ($\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{dppmb}$ **L2**/butadiène/glycérol (1%:1,5%:2:1), dioxane (3 mL), $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 22$ h) a conduit à une conversion de 66 % du glycérol avec des sélectivités en **G1/G2/G3** de 38/55/5. L'optimisation de ce système catalytique a alors été entreprise afin d'améliorer la conversion du glycérol et les sélectivités en mono et

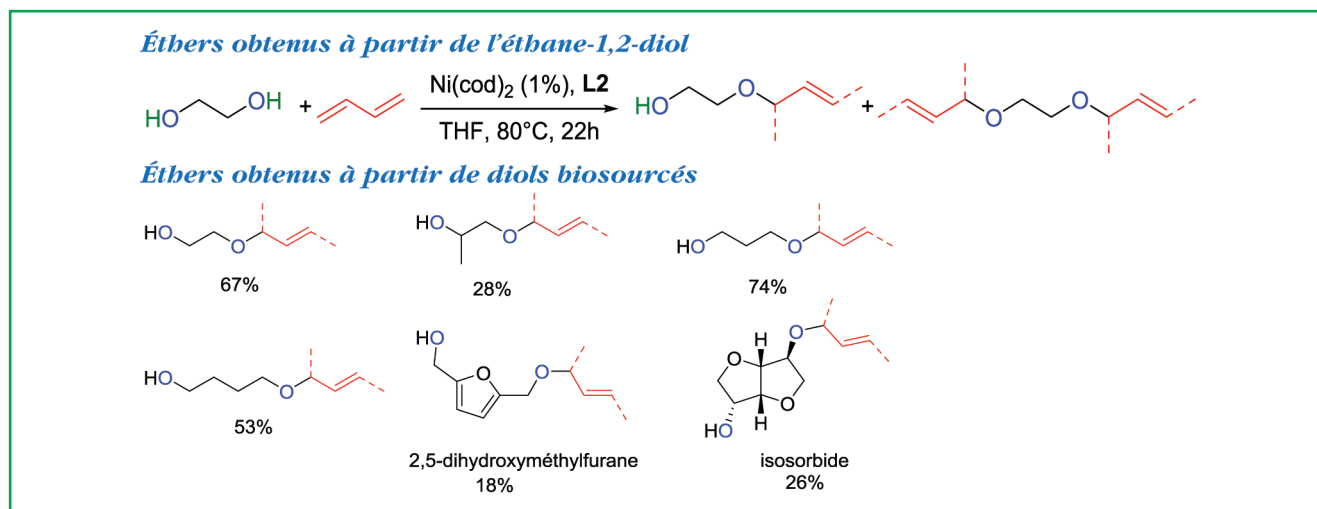


Figure 5 - Hydroalcoxylation de diols.

Conditions : butadiène, 17,2 mmol, $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{L2}/\text{butadiène}/\text{ROH}$ (1 %:1,5 %:2:1), solvant : 3 mL, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 17$ h.

Éthers obtenus à partir du glycérol

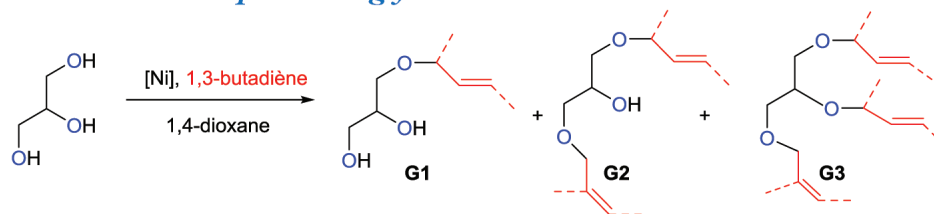


Figure 6 - Hydroalkoxylation du glycérol.

diéthers. À cet effet, l'influence de la quantité de butadiène et son mode d'introduction ont été examinés. Des tests catalytiques ont été réalisés soit par addition continue de butadiène à pression atmosphérique afin de former préférentiellement les monoéthers, soit par ajouts successifs de butadiène en excès afin de favoriser la formation des diéthers (figure 6). La première méthode permet d'atteindre un rendement de 65 % en monoéthers **G1**, alors que la seconde conduit préférentiellement aux diéthers **G2** avec un rendement de 64 %. La formation des triéthers **G3** est toujours négligeable (< 3 %).

Bien que ces conditions soient efficaces, la toxicité reconnue du dioxane nous incite néanmoins à rechercher d'autres alternatives. L'une des approches en cours relevant de manière encore plus marquée des principes de la chimie verte serait de réaliser ces réactions de transformation des polyols en solution aqueuse. Ceci nécessiterait alors non seulement la synthèse et l'utilisation de ligands bidentates adaptés hydrosolubles, mais également une connaissance plus approfondie du mécanisme de cette réaction et de la stabilité des complexes de nickel en milieu aqueux.

L'hydroalkoxylation du butadiène par des alcools constitue ainsi une méthodologie de synthèse à haute économie d'atomes qui permet d'accéder à des éthers à chaîne courte originaux à partir d'alcools simples, de diols agrosourcés et du glycérol. Ces composés ont notamment la particularité de posséder une insaturation qui ouvre d'autres possibilités de fonctionnalisation. Pour accéder à de hautes réactivités et sélectivités, le choix du ligand associé au précurseur métallique ainsi que celui des conditions opératoires sont cruciaux. Il est important de souligner que l'intérêt de cette approche de synthèse va de pair avec les efforts importants consacrés au développement des voies d'accès du biobutadiène à partir de bioéthanol. Au même titre que la synthèse des éthers en milieu aqueux évoquée plus haut, cette transformation « éthanol vers butadiène » est également en cours d'étude au laboratoire dans le cadre du projet ANR H2CAT. Ces deux réactions combinant catalyses hétérogène et homogène ont ainsi pour objectif d'offrir à terme une voie alternative d'accès à des éthers de polyols 100 % agrosourcés.

Références

- [1] Patil N.T., Kavther R.D., Shinde V.S., Transition metal-catalyzed addition of C-, N-, and O-nucleophiles to unactivated C-C multiple bonds, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, p. 8079.

- [2] Smutny E.J., Oligomerization and dimerization of butadiene under homogeneous catalysis: reaction with nucleophiles and the synthesis of 1,3,7-octatriene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, p. 6793; Takahashi S., Shibano T., Hagihara N., The dimerization of butadiene by palladium complex catalysts, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, *8*, p. 2451.
- [3] Bigot S., Lai J., Suisse I., Sauthier M., Castanet Y., Mortreux A., Telomerisation of 1,3-butadiene with glycerol under aqueous biphasic conditions: influence of the reaction conditions on the products distribution, *Appl. Catal. A*, **2010**, *382*, p. 181.
- [4] Dewhurst K.C., Reaction of rhodium trichloride with butadiene, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, p. 1297; Commereuc D., Chauvin Y., Télomérisation du butadiène par le méthanol en présence de catalyseurs homogènes au palladium et au nickel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1974**, *3-4*, p. 652.
- [5] Bigot S., Ibn El Alami M.S., Mifleur A., Castanet Y., Suisse I., Mortreux A., Sauthier M., Nickel-catalysed hydroalkoxylation reaction of 1,3-butadiene: ligand controlled selectivity for the efficient and atom-economical synthesis of alkylbutenyl ethers, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 9785.
- [6] Mifleur A., Ledru H., Lopes A., Suisse I., Mortreux A., Sauthier M., Synthesis of short-chain alkenyl ethers from primary and biosourced alcohols via the nickel-catalyzed hydroalkoxylation reaction of butadiene and derivatives, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, p. 110.
- [7] Posada J.A., Patel A.D., Roes A., Blok K., Faaij A.P.C., Patel M.K., Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products, *Bioresour. Technol.*, **2013**, *135*, p. 490.
- [8] Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2006**, *10*, p. 248.
- [9] García J.I., Pires E., Aldea L., Lomba L., Perales E., Giner B., Ecotoxicity of glycerol ethers in *Vibrio fischeri*: checking the environmental impact of glycerol-derived solvents, *Green Chem.*, **2015**, *17*, p. 4326.



A. Mifleur



I. Suisse



A. Mortreux



M. Sauthier

Alexis Mifleur (docteur), **Isabelle Suisse** (maître de conférence), **André Mortreux** (professeur émérite) et **Mathieu Sauthier** (professeur, responsable de l'équipe CASECO – CAtalyse et Synthèse Eco-COMpatible) sont chercheurs à l'UCCS (Unité de Catalyse et Chimie du Solide) à l'ENSCL*.

* Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), ENSCL, Bât. C7, F-59652 Villeneuve d'Ascq.
Courriels : alexis.mifleur@ed.univ-lille1.fr ; isabelle.suisse@ensc-lille.fr ; andre.mortreux@ensc-lille.fr ; mathieu.sauthier@univ-lille1.fr