

# Synthèse hautement sélective catalysée par SnBr<sub>2</sub> des alkyl-éthers de monoterpènes

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 1, p. 93-103

Márcio J. da Silva ; Luna A. S. Viana ; Milena G. Teixeira

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



## Résumé

Une voie efficace et sans acide de Brønsted pour synthétiser des éthers monoterpéniques a été développée en utilisant SnBr<sub>2</sub> comme catalyseur peu coûteux et commercialement abordable. Ce processus consiste en la synthèse de  $\alpha$ -terpinylalkyléthers dans des réactions catalysées par SnBr<sub>2</sub> de  $\beta$ -pinène avec des alcools alkyls. L'activité catalytique de divers sels d'étain (II) a été évaluée et comparée à celle d'autres acides homogènes de Lewis et Brønsted, dans des réactions d'éthérisation de  $\beta$ -pinène avec de l'alcool méthylique. SnBr<sub>2</sub> était le catalyseur le plus actif et sélectif vers l' $\alpha$ -terpinylméthyléther. Le bromure d'étain (II) est un acide de Lewis tolérant l'eau, qui se révèle être un catalyseur efficace, simple et bon marché. L'influence des principaux paramètres de réaction a été étudiée, y compris la concentration de SnBr<sub>2</sub>, la température et le temps de réaction. Différents alcools et monoterpènes ont également été étudiés. L'impact de la nature du substrat sur la sélectivité de la réaction a été évalué.

## 1. Introduction

Des avancées scientifiques importantes ont été consacrées à la valorisation des monoterpènes, principalement  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène, en produits à haute valeur ajoutée [1, 2]. En plus d'être présents dans une pléthore d'huiles essentielles, l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène sont les principaux constituants de l'huile de térébenthine brute, un sous-produit du procédé Kraft de pâte à papier [3]. Leurs dérivés oxygénés sont des matières premières biosourcées polyvalentes utilisées pour synthétiser des arômes, des parfums, des produits agrochimiques et pharmaceutiques [4, 5]. La conversion de ces oléfines naturelles renouvelables en produits oxydés a été largement explorée dans la littérature [6, 7, 8, 9].

Les éthers monoterpéniques tels que les dérivés  $\alpha$ -terpinylalkyle sont des produits très intéressants. Ils ont des caractéristiques distinctives selon l'origine de l'alcool: l'éther méthylique a un arôme de pamplemousse et est un ingrédient d'arôme et de cosmétique; Les éthers éthyliques et propyliques ont respectivement un parfum d'agrumes et une saveur d'herbe, tandis que l'éther butylique a un parfum boisé [10, 11]. Le limonène, l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène sont des oléfines non activées, et leur conversion en éthers via des réactions d'addition intermoléculaire d'alcools nécessite la présence de catalyseurs acides de Brønsted liquides ou l'utilisation de solides fortement acides [12].

Les réactions d'éthérisation sont classiquement réalisées dans des conditions de catalyse homogènes en utilisant des acides de Brønsted bon marché (c'est-à-dire H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl). Cependant, ces procédés conduisent à des problèmes liés à la neutralisation et à la séparation des produits, à la génération de résidus et d'effluents et à la corrosion des réacteurs [13]. Pour surmonter ces inconvénients, une grande attention a été accordée au développement de catalyseurs solides respectueux de l'environnement [14].

Diverses approches tirant parti de la catalyse hétérogène ont été proposées, impliquant des catalyseurs hautement sélectifs vis-à-vis des produits désirés, qui doivent avoir une bonne réutilisabilité, une faible toxicité, une manipulation simple et une élimination facile. Différents catalyseurs hétérogènes ont été utilisés

pour la synthèse d' éthers  $\alpha$ -terpinylalkyliques, tels que zéolithes, ions ou argiles activées par un acide, résines Amberlyst, silice sulfonée, carbones micro et mésoporeux, poly (alcool vinylique) contenant des groupes acide sulfonique [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Malgré les conversions élevées obtenues (environ 90%), dans tous ces processus, la sélectivité de  $\alpha$ -terpinylméthyléther était proche de 60%, en raison de la formation de produits résultant du réarrangement du squelette carboné, tels que les oléfines ou autres éthers [15, 16, 17, 18, 19, 20].

Les hétéropolyacides de Keggin (HPA) sont une autre classe de catalyseurs solides acides qui ont été largement utilisés dans les réactions d'alcoxylation des monoterpènes [21, 22, 23, 24]. Ces amas métal-oxygène ont une acidité Brønsted plus forte, mais en raison de leur forte solubilité dans les solvants polaires et de leur faible surface spécifique, ils ont été utilisés comme catalyseurs supportés solides [25, 26]. Néanmoins, des problèmes de désactivation et de lixiviation, déclenchés par la polarité du milieu réactionnel ou de l'eau générée par les réactions, peuvent compromettre la stabilité et l'activité de ces catalyseurs [27, 28].

L'utilisation de catalyseurs commerciaux de sel d'acide de Lewis peut être une alternative intéressante. Yadav et coll. mis au point une voie Brønsted sans acide pour obtenir des éthers à partir de monoterpènes (c'est-à-dire,  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, limonène), impliquant une alcoxylation douce dans des conditions de réaction douces, en présence de chlorure de fer (III), et produisant les éthers correspondants avec une sélectivité supérieure à env. 70% [29]. Cependant, les réactions ont été effectuées dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , un solvant peu respectueux de l'environnement. D'autres métaux de transition ont également démontré une bonne activité catalytique dans la synthèse de dérivés terpéniques à partir des réactions où se forment des liaisons C – O [30].

Les catalyseurs de sels métalliques disponibles dans le commerce peuvent être une option pour simplifier les réactions et réduire les coûts de conversion des monoterpènes en éthers. Les sels d'étain (II) ont catalysé avec succès l'estérification des dérivés de la biomasse (c'est-à-dire le glycérol et les acides gras) en additifs chimiques et carburants [31, 32]. Les halogénures d'étain (II) étaient également actifs dans les réactions de céatalisation du glycérol effectuées à température ambiante [33, 34]. Bien que soluble, le catalyseur  $\text{SnCl}_2$  a été facilement récupéré et réutilisé avec succès dans ces réactions.

Dans ce travail, plusieurs sels de Sn (II) ont été utilisés comme catalyseurs acides pour éthérifier le  $\beta$ -pinène avec des alcools alkyls. L'influence des principaux paramètres de réaction a été étudiée. Parmi les divers catalyseurs de Lewis et Brønsted évalués,  $\text{SnBr}_2$  était le plus actif et le plus sélectif vis-à-vis de l'  $\alpha$ -terpinylméthyléther. L'efficacité de notre méthode a été en outre établie pour la synthèse de divers éthers alkyles  $\alpha$ -terpinyl, obtenus dans des réactions avec d'autres alcools. L'activité du catalyseur  $\text{SnBr}_2$  a également été évaluée dans des réactions d'éthérification du limonène, du camphène et de l'  $\alpha$ -pinène avec de l'alcool méthylique. La réutilisabilité de ce catalyseur a été évaluée.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Produits chimiques

Les solvants et réactifs utilisés étaient de qualité analytique (environ 99% en poids); Les alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique et butylique ont été acquis auprès de Sigma-Aldrich. Le limonène, le camphène, l'  $\alpha$ - et le  $\beta$  -pinène (tous environ 99% en poids) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Des sels d' étain (II) (à savoir,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnBr}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ , et  $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ , 97-99% en poids de pureté) ont été achetés à VETEC.

### 2.2. Essais catalytiques

Tous les essais catalytiques ont été réalisés dans un réacteur en verre (25 mL) équipé d'un septum d'échantillonnage, sous agitation magnétique. Typiquement, le catalyseur  $\text{SnBr}_2$  a été dissous dans de l'alcool d'alkyle, et la température du réacteur a été ajustée à 323 K. La réaction a été déclenchée par addition de  $\beta$ -pinène.

Pour récupérer et réutiliser le catalyseur, une procédure simple a été effectuée. L'alcool éthylique a été éliminé sous vide à 323 K, laissant derrière le catalyseur solide et les produits. Une extraction liquide-liquide a permis la séparation des produits. Après évaporation du solvant, le catalyseur SnBr<sub>2</sub> a été collecté, séché, pesé et réutilisé.

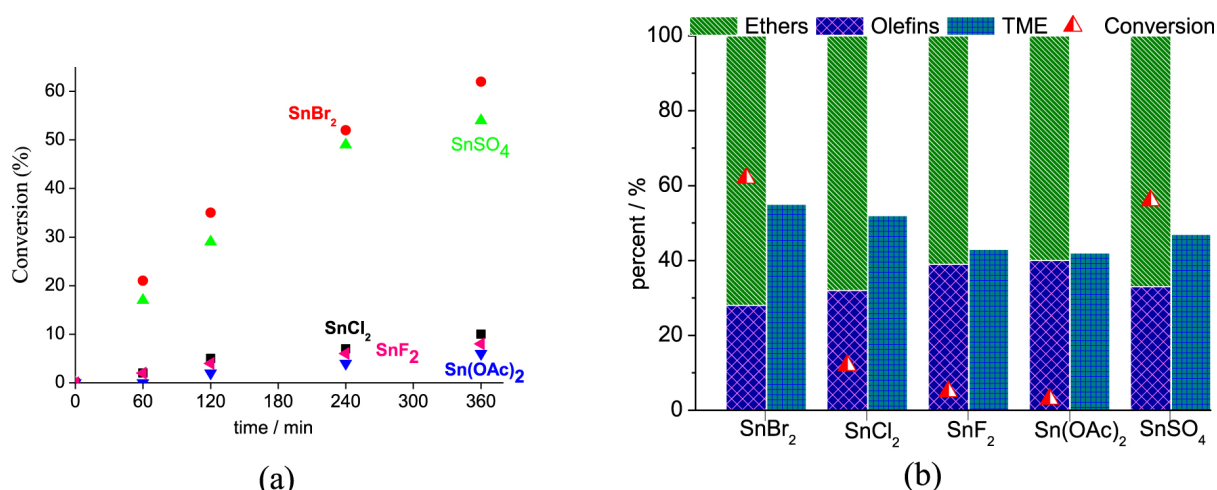


Figure 1. Effet du catalyseur Sn (II) sur les courbes de conversion et cinétique (a) et de sélectivité (b) des réactions d'éthérisation du  $\beta$ -pinène avec CH<sub>3</sub>OH. Conditions de réaction:  $\beta$ -pinène (5,0 mmol); CH<sub>3</sub>OH (14,4 ml; 380,0 mmol); chargement de catalyseur (4 mol%), 323 K.

### 2.3. Méthode et techniques

La progression de la réaction a été suivie par une analyse GC (Shimadzu 2010 plus instrument, FID) pendant 4 h. Les analyses GC ont été effectuées dans les conditions suivantes: 80 °C (3 min); vitesse d'augmentation de la température: 10 °C min<sup>-1</sup>; température finale: 260 °C; température de l'injecteur: 250 °C; et température du détecteur: 280 °C. La conversion et la sélectivité ont été estimées à partir des aires de pic GC correspondantes du substrat et des produits en comparaison avec les courbes d'étalonnage correspondantes. Le toluène a été utilisé comme étalon interne. Les principaux produits de réaction ont été identifiés par analyse GC-MS (Shimadzu MS-QP 2010 ultra, spectromètre de masse, mode d'impact électronique à 70 eV, couplé à un Shimadzu 2010 plus, GC).

Tableau 1. Mesures de pH, de conversion et de solubilité des catalyseurs Sn (II) sur les réactions d'éthérisation du  $\beta$ -pinène avec CH<sub>3</sub>OH a

Entrée	Catalyseur	Conversion (%)	PH	Solubilité
1	-	<3	7.1	-
2	SnBr <sub>2</sub>	62	0.5	partiellement soluble
3	SnCl <sub>2</sub>	11	1.1	soluble
4	SnF <sub>2</sub>	5	3.3	soluble
5	Sn(OAc) <sub>2</sub>	3	5.4	partiellement soluble
6	SnSO <sub>4</sub>	56	1.0	partiellement soluble

<sup>a</sup> Conditions de réaction:  $\beta$ -pinène (5,0 mmol); Sel de Sn (II) (4% en mole), CH<sub>3</sub>OH (10 ml); 4 h; 323 K.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Effet de la nature du catalyseur sur la réaction du $\beta$ -pinène avec l'alcool méthylique

Un criblage initial du catalyseur Sn (II) a été effectué dans des réactions de  $\beta$ -pinène avec de l'alcool méthylique à pression ambiante et 323 K (figure 1 a). Il est à noter que les conditions de réaction n'ont pas

été optimisées pour fournir des conversions élevées. La tendance observée était la suivante:  $\text{SnBr}_2 > \text{SnSO}_4 > \text{SnCl}_2 > \text{SnF}_2 > \text{Sn}(\text{OAc})_2$ .

Sur la base d'études précédentes, nous avons vérifié que l'activité catalytique des sels métalliques sous des réactions catalysées par un acide (c'est-à-dire éthérification, estérification) dépend de deux aspects différents; leur solubilité dans le milieu réactionnel et la diminution du pH survenant après leur ajout à la solution [35, 36]. Nous avons précédemment vérifié que les catalyseurs de sels de métaux de transition peuvent réagir avec l'acide acétique ou des alcools, libérant des ions  $\text{H}^+$  en solution, qui peuvent eux-mêmes catalyser des réactions telles que l'estérification du glycérol et l'acétalisation du furfural [35, 36]. Ici, pour rechercher si le même effet se produisait, (c.-à-d. La libération de  $\text{H}^+$  par réaction des sels de Sn (II) avec  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), nous avons effectué des mesures du pH dans toutes les réactions (tableau 1).

Nous tenons à souligner que bien que nous parlions des mesures d'acidité comme de la «valeur du pH», cela n'était pas strictement correct, car les réactions ont été effectuées dans des solutions alcooliques et non en solution aqueuse. Néanmoins, de manière similaire aux autres valeurs de pH rapportées ici, l'électrode en verre est sensible aux ions  $\text{H}^+$ , quel que soit le solvant utilisé. Par conséquent, une comparaison des valeurs mesurées après l'ajout du catalyseur pour chaque système est toujours valable.

En l'absence de catalyseur, quel que soit l'excès d'alcool, aucune conversion de  $\beta$ -pinène n'a été observée (exp. 1, tableau 1). A l'inverse, lorsqu'un catalyseur était présent, les plus acides étaient les plus efficaces (c'est-à-dire  $\text{SnBr}_2$  et  $\text{SnSO}_4$ , tableau 1). Nous avons vérifié que les solutions contenant des sels de Sn (II) avec des anions dérivés d'acides Brønsted forts (c'est-à-dire  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) présentaient les valeurs de pH inférieures. Elle peut être attribuée à la réaction du sel de  $\text{SnX}_2$  avec  $\text{CH}_3\text{OH}$ , qui libère  $\text{HX}$  et réduit par conséquent la valeur du pH. Il est possible que le  $\text{HX}$  puisse lui-même catalyser la réaction d'éthérification. De plus, lorsque  $\text{X} = \text{F}^-$  ou  $\text{OAc}^-$ , l'acide résultant (c'est-à-dire  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ou  $\text{HF}$ ) n'est pas totalement ionisable; par conséquent, le pH ne subit qu'une diminution plus faible. Ainsi, l'acide Brønsted qui a été généré est un catalyseur moins efficace.

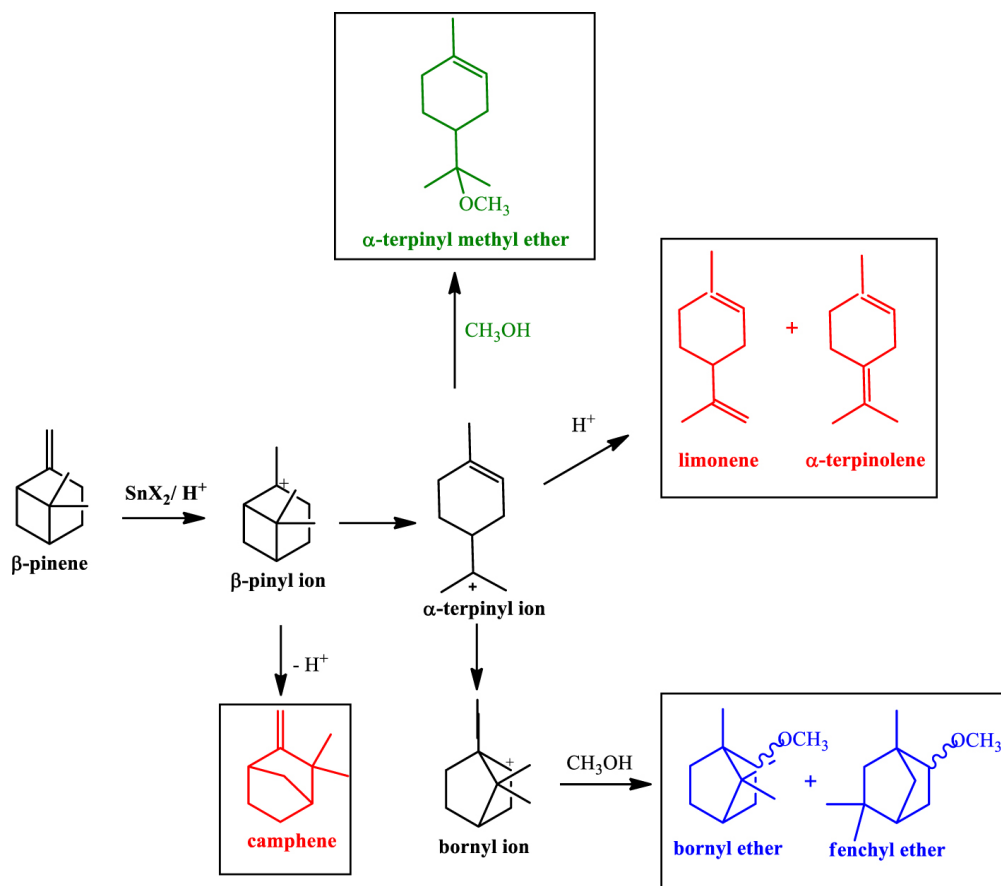


Schéma 1. Produits obtenus dans les réactions d'éthérification du  $\beta$ -pinène avec  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Contrairement à d'autres travaux, nous avons constaté que la solubilité du catalyseur n'était pas un élément important [39]. Nous avons vérifié que le catalyseur  $\text{SnBr}_2$  partiellement soluble était plus efficace que le  $\text{SnCl}_2$  soluble. Bien qu'en solution aqueuse à la fois HCl et HBr soient des acides également plus forts, en solution alcoolique HBr était un acide Brønsted plus fort que HCl comme le montrent les valeurs de pH, quelle que soit la solubilité. Cette acidité Brønsted plus élevée de HBr est attribuée à l'énergie de liaison plus faible de H – Br par rapport à H – Cl, qui est une conséquence du plus grand rayon de l'atome de brome.

Comme indiqué dans la littérature, la formation d'ether  $\alpha$ -terpinylméthylique (c'est-à-dire TME, figure 1 b) régit la sélectivité de l'éthérisation du  $\beta$ -pinène; Le TME était le produit principal, obtenu à partir de l'attaque nucléophile de  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur le carbocation  $\alpha$ -terpinyle. Ce carbocation a également généré des produits d'isomérisation (c'est-à-dire du limonène et de l' $\alpha$ -terpinolène) (schéma 1).

Les réarrangements du squelette carboné subis par le  $\beta$ -pinène suivis d'une attaque par l'alcool méthylique ont donné d'autres éthers (c'est-à-dire des éthers de bornyle et de fenchyle). Le camphène était un isomère également détecté dans ces réactions. La figure 1 présente b en détail la sélectivité pour  $\alpha$ -terpinyl ether de méthyle, tous les éthers et les oléfines. Le catalyseur  $\text{SnBr}_2$  était le plus sélectif vis-à-vis du TME (environ 61%) et de tous les éthers (environ 76%) (figure 1 b).

### 3.2. Effets de la concentration de $\text{SnBr}_2$ sur l'éthérisation du $\beta$ -pinène avec de l'alcool méthylique

Bien que la concentration du catalyseur n'affecte pas la conversion des réactions qui atteignent un équilibre, il est important de connaître la concentration la plus basse qui donne la conversion la plus élevée dans le temps de réaction le plus court. La charge de catalyseur variait sur une plage de 2,0 à 10 mol% (figure 3).

Dans la gamme de concentrations étudiées, une augmentation de la charge de catalyseur a amélioré la vitesse initiale des réactions ainsi que la conversion finale. Une conversion presque complète du  $\beta$ -pinène a été obtenue après 6 h de réaction avec 10% molaire de  $\text{SnBr}_2$ .

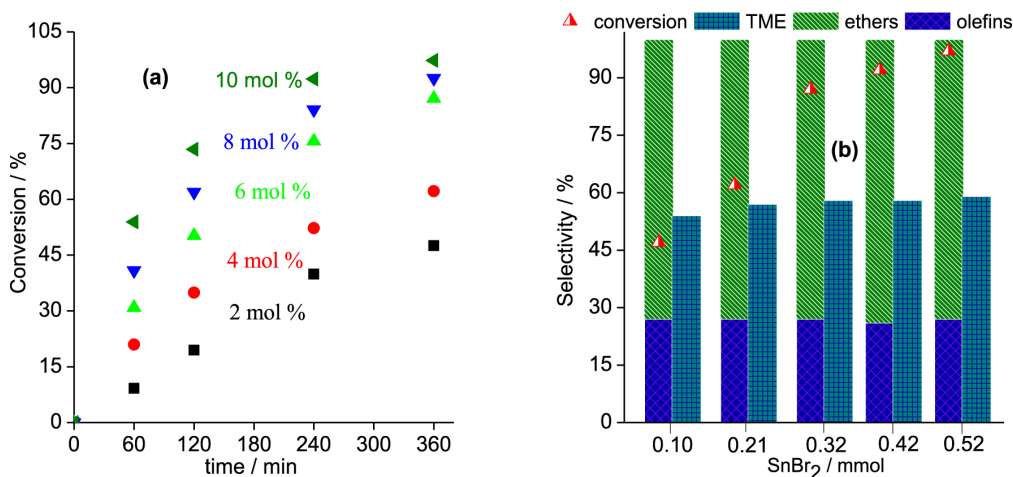


Figure 2. Effets de la charge du catalyseur sur les courbes cinétiques et la sélectivité de l'éthérisation de  $\beta$ -pinène catalysée par  $\text{SnBr}_2$  avec  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Conditions de réaction:  $\beta$ -pinène (5,0 mmol); volume de réaction (10 ml); température (323 K).

Cependant, comme le montre la figure 2, quelle que soit la concentration du catalyseur, la sélectivité de la réaction est restée pratiquement inchangée. Dans tous les essais, l' $\alpha$ -terpinylméthyléther a toujours été le produit majeur, avec une sélectivité similaire à celles rapportées dans la littérature pour les réactions d'éthérisation  $\beta$ - ou  $\alpha$ -pinène catalysées par l'acide de Brønsted [21, 22, 23, 24].

### 3.3. Une comparaison de l'activité catalytique des acides de Lewis et Brønsted dans les réactions d'éthérisation du $\beta$ -pinène avec de l'alcool méthylique



Comme démontré dans la section précédente, les sels métalliques acides de Lewis génèrent des ions  $H^+$ , qui peuvent aider à catalyser la réaction d'éthérisation du  $\beta$ -pinène. Par conséquent, il semble pertinent de savoir comment la réaction se déroulera si de vrais acides de Brønsted sont présents au début de la réaction. Ainsi, nous avons effectué les réactions d'éthérisation en présence d'acides de Brønsted typiques (figure 3). Les acides de Lewis traditionnels ont également été évalués. L'acidité du milieu réactionnel a également été mesurée.

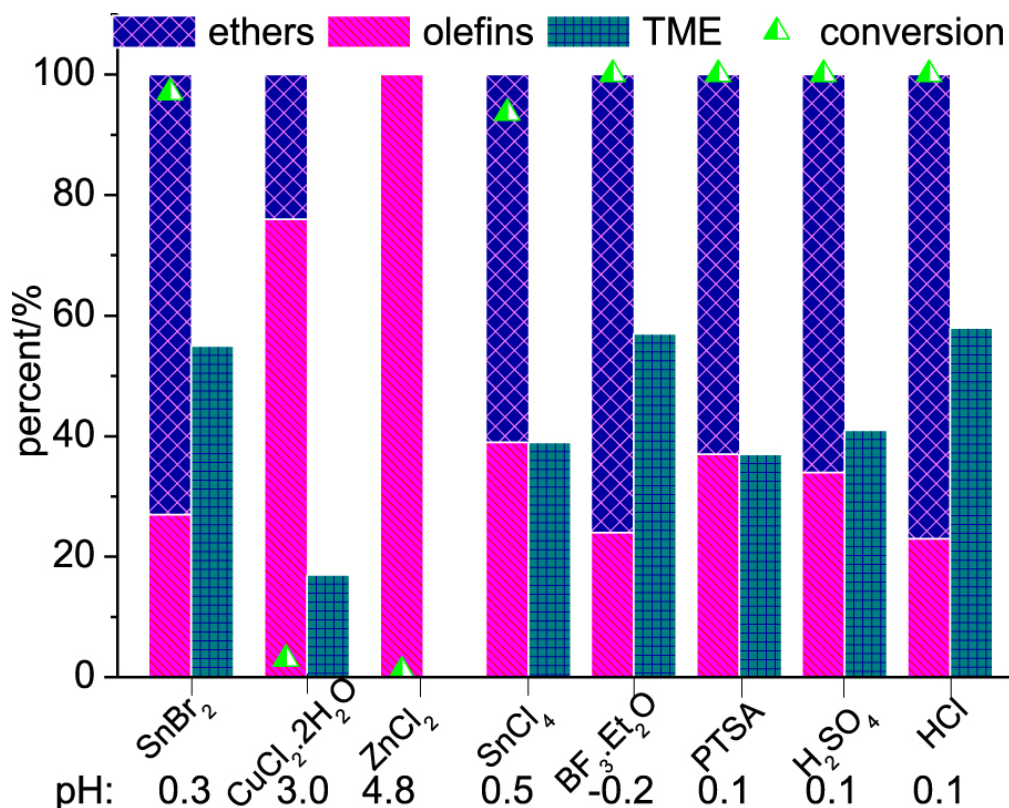


Figure 3. Lewis et Brønsted réactions d'éthérisation catalysées par l'acide du  $\beta$ -pinène avec de l'alcool méthylique. Conditions de réaction:  $\beta$ -pinène (5,0 mmol); catalyseur (10% en mole);  $CH_3OH$  (10 ml); 6 h; 323 K.

Les acides de Lewis typiques tels que  $BF_3 \cdot Et_2O$  et  $SnCl_4$  ont également été évalués. Bien qu'une conversion élevée ait été obtenue,  $SnCl_4$  était moins sélectif vis-à-vis du TME. Le principal inconvénient de ces catalyseurs est leur faible tolérance à l'eau et leur manipulation difficile. Bien que les cations  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  aient une acidité de Lewis élevée, leurs sels de chlorure étaient pratiquement inactifs. Les mesures de pH ont corroboré ce résultat.

Inversement, les réactions effectuées en présence d'acides Brønsted communs (c'est-à-dire HCl,  $H_2SO_4$ , PTSA) ont atteint des conversions élevées et HCl était le plus sélectif vis-à-vis du TME. Néanmoins, ce sont tous des acides liquides corrosifs et nécessitent des étapes de neutralisation générant de grandes quantités de résidus. Par conséquent, parmi les différents acides évalués, le  $SnBr_2$  mérite une attention particulière car il est solide lorsqu'il est pur, a une corrosivité faible ou nulle et peut être potentiellement récupérable et réutilisable.

### 3.4. Impact de la température sur l'éthérisation du $\beta$ -pinène catalysée par $SnBr_2$ avec de l'alcool méthylique

Nous avons évalué l'effet de la température en évitant de dépasser le point d'ébullition de l'alcool méthylique. Même lorsque les réactions ont été effectuées au reflux, aucune mise sous pression supplémentaire n'a été effectuée sur le réacteur en verre.

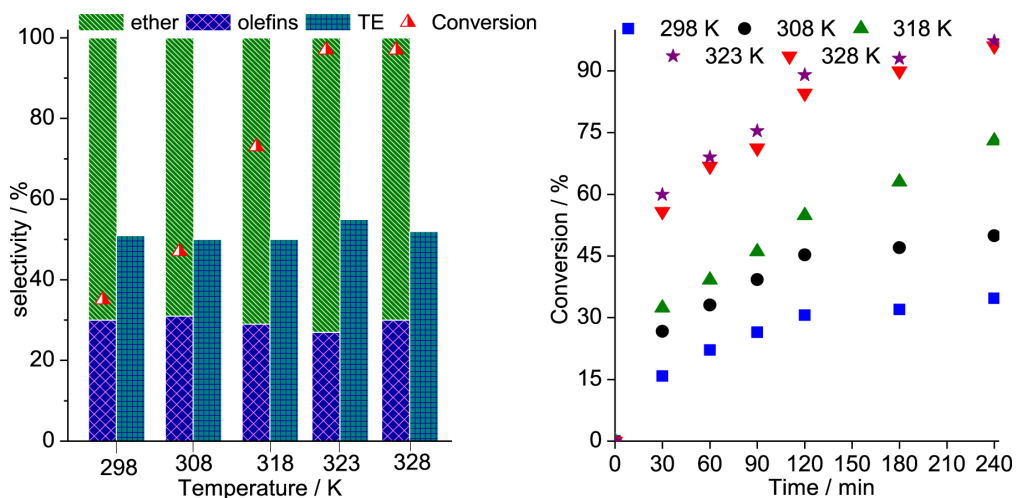


Figure 4. Effet de la température sur l' éthérification de  $\beta$ -pinène catalysée par  $\text{SnBr}_2$  avec  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Conditions de réaction:  $\beta$ -pinène (5,0 mmol); volume de réaction (10 ml);  $\text{SnBr}_2$  (10,0% en mole).

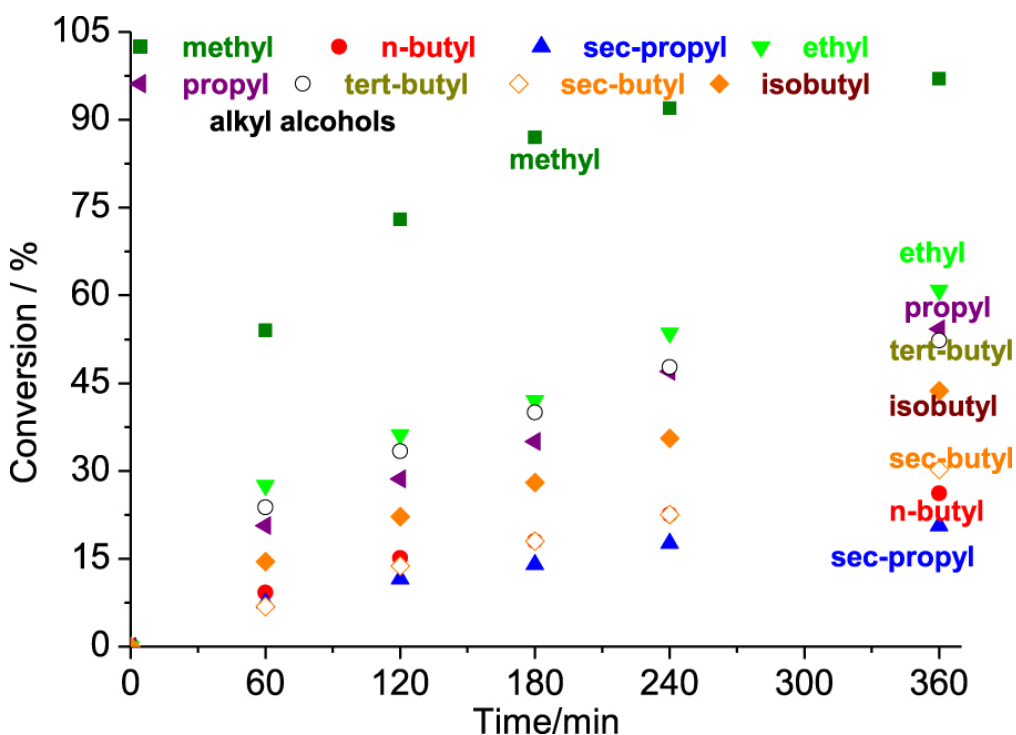


Figure 5. Réactivité de différents alcools dans les réactions d' éthérification de  $\beta$ -pinène catalysées par  $\text{SnBr}_2$ . Conditions de réaction:  $\beta$ -pinène (5,0 mmol);  $\text{SnBr}_2$  (0,52 mmol); alcool (10 ml); T (323 K).

La température a un impact différent sur la sélectivité et la conversion des réactions. Alors que la sélectivité n'était que légèrement affectée, le TME étant toujours le produit principal, les conversions étaient progressivement améliorées lorsque les réactions étaient effectuées à une température plus élevée (figure 4). La vitesse initiale des réactions a été augmentée en augmentant la température de 298 à 323 K; cependant, à 328 K, aucun gain significatif n'a été constaté.

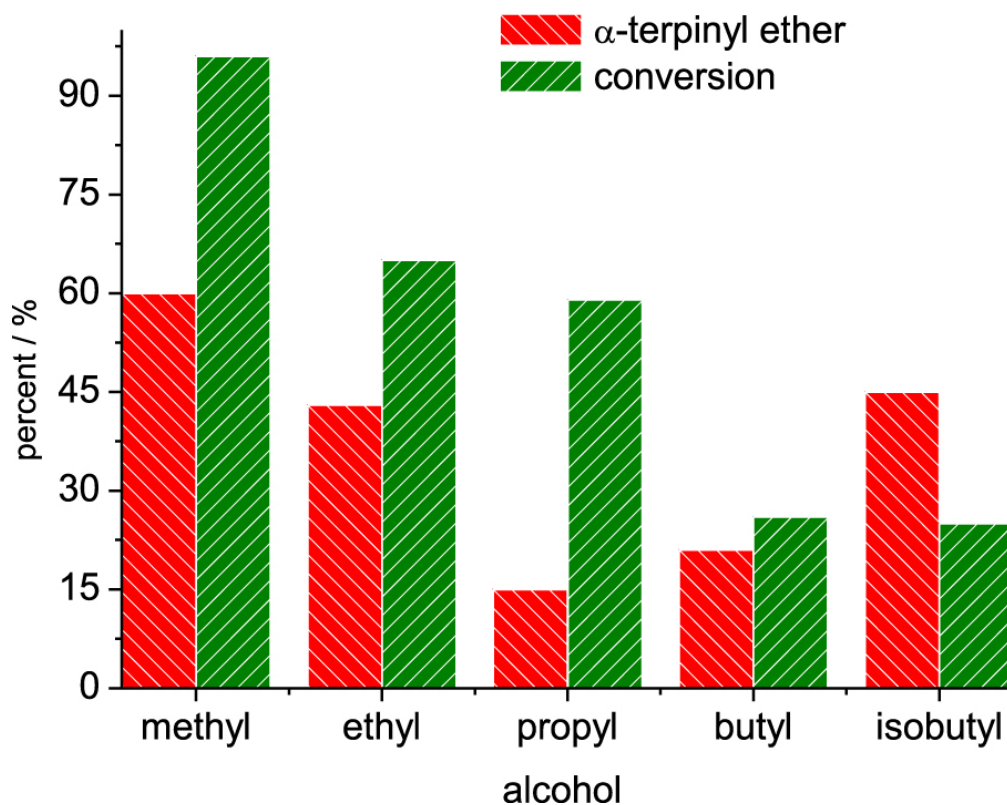


Figure 6. Conversion et sélectivité pour l' $\alpha$ -terpinyl alkyl éther dans les réactions d'éthérisation catalysées par  $\text{SnBr}_2$ . Conditions de réaction:  $\beta$ -pinène (5,0 mmol); alcool (10 ml); temps (6 h); température (323 K).

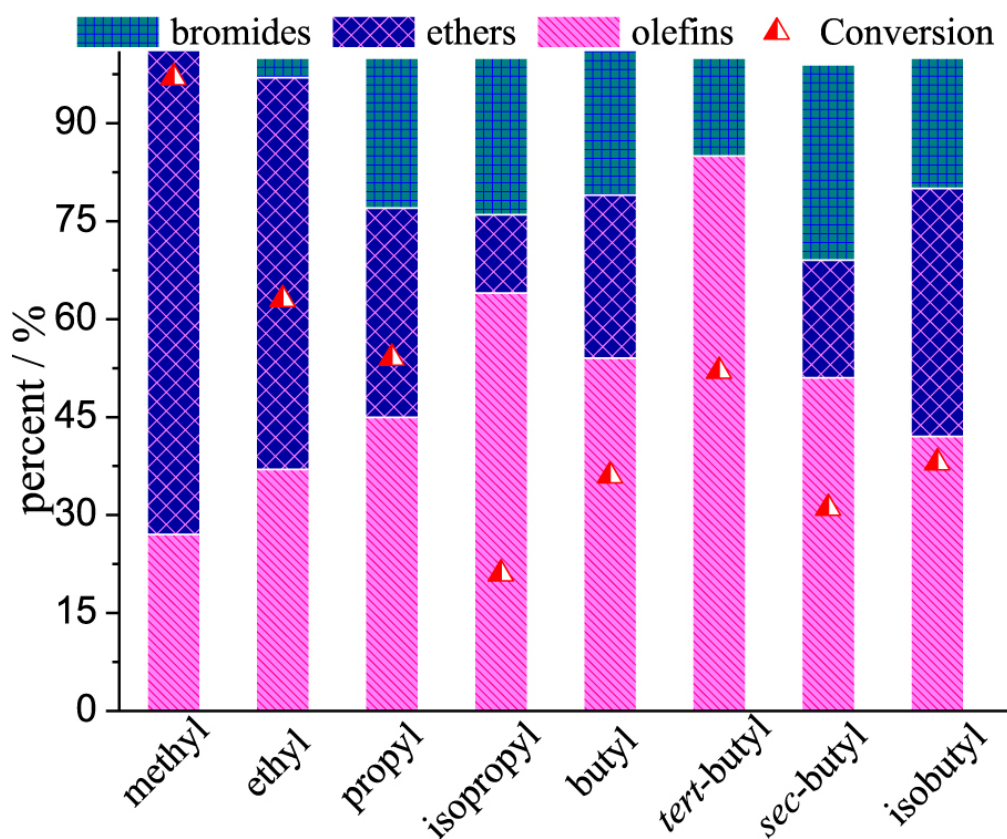


Figure 7. Conversion et sélectivité dans les réactions d'éthérisation catalysées par  $\text{SnBr}_2$  du  $\beta$ -pinène avec des alcools alkyls. Conditions de réaction:  $\beta$ -pinène (5,0 mmol); alcool (10 ml);  $\text{SnBr}_2$  (10% en moles); temps (6 h); température (323 K).

### 3.5. Effet de l'alcool sur l'éthérisation du $\beta$ -pinène catalysée par $\text{SnBr}_2$



La performance du catalyseur  $\text{SnBr}_2$  dans les réactions d'éthérisation du  $\beta$ - pinène avec différents alcools a été évaluée à 353 K (figure 5).

La longueur de la chaîne carbonée de l'alcool et l'encombrement stérique sur le groupe hydroxyle ont affecté la réactivité. Pour les alcools primaires linéaires, la tendance suivante a été observée: méthyle > éthyle > propyle > isobutyle > n- butyle. Cependant, les alcools secondaires ont réagi comme suit; sec-butyle > sec-propyle.

Lorsque des alcools avec des chaînes carbonées plus longues étaient utilisés comme substrats, la réactivité vis-à-vis de la formation d' alkyl-  $\alpha$ - terpinyl éther a été progressivement diminuée (figure 6). Elle a été principalement observée lors de réactions avec des alcools primaires. De plus, aucune formation d' alkyl-éther  $\alpha$ - terpinyl n'a été observée dans les réactions avec des alcools secondaires.

Malgré le faible taux de conversion des réactions avec des alcools à longue chaîne, de nouveaux produits d'addition nucléophile ont été formés, ce qui a résulté de l' addition de la présente en ion bromure dans le  $\text{SnBr}_2$  catalyseur pour les carbocations de bornyle et de terpinyle. Le bromure de bornyle et le bromure d'  $\alpha$ - terpinyle ont été identifiés par analyse GC-MS.

Alors que la sélectivité en  $\alpha$ - terpinyl éther diminuait progressivement en raison de la réactivité plus faible avec l'alcool, l'isomérisation du  $\beta$ -pinène en isomères tels que  $\alpha$ -pinène,  $\alpha$ -terpinolène, camphène et limonène, était simultanément améliorée (figure 7).

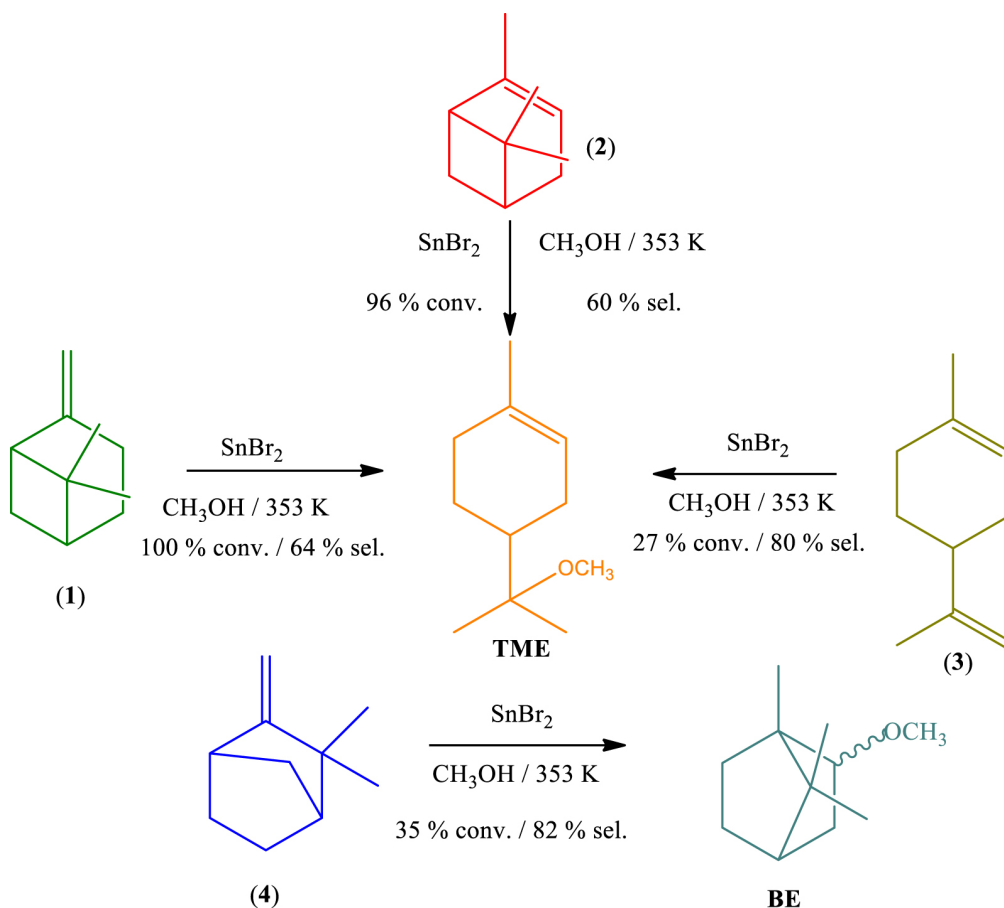


Schéma 2. Conversion et sélectivité du produit majeur obtenu dans les réactions d'éthérisation catalysées par  $\text{SnBr}_2$  de monoterpènes avec de l'alcool méthylique. Conditions de réaction: monoterpène (5,0 mmol); alcool méthylique (10 ml); temps (6 h); température (353 K); tube scellé. La sélectivité est donnée pour le produit principal.

### 3.6. Effet du monoterpène sur les réactions d'éthérisation catalysées par $\text{SnBr}_2$ avec l'alcool méthylique

L'activité catalytique de  $\text{SnBr}_2$  a également été évaluée dans des réactions d'éthérisation entre  $\text{CH}_3\text{OH}$  et des monoterpènes avec différents squelettes carbonés et doubles liaisons. Les principaux résultats de

conversion et de sélectivité sont affichés dans le schéma 2. Contrairement à d'autres tests catalytiques qui ont été réalisés à des températures inférieures au point d'ébullition de l'alcool méthylique, ces réactions ont été réalisées à 353 K, dans un réacteur à tube de verre scellé.

Dans ces conditions de réaction, le  $\beta$ -pinène (1), l' $\alpha$ -pinène (2) et le limonène (3) ont donné du  $\alpha$ -terpinylméthyléther (TME) comme produit principal. Alors que (1) et (2) présentaient une réactivité très similaire, le limonène était moins réactif, ce qui suggère que le réarrangement du squelette carboné subi par (1) et (2) (voir schéma 1), qui a abouti au carbocation du terpinyle, était plus favorable que la formation de ce carbocation à partir du limonène (3). Néanmoins, contrairement à (1) et (2), qui peuvent générer des produits dérivés de carbocations de bornyle et de fenchyle, le limonène ne peut donner que des dérivés de terpinyle. Par conséquent, la sélectivité du TME était plus élevée dans les réactions à partir du limonène (3) que de l' $\alpha$ - ou du  $\beta$ -pinène (1 et 2).

Le  $\text{SnBr}_2$  éthérification catalysée de camphène (4) fourni sélectivement l'éther de bornyle (BE, environ 82%), avec de l'éther fenchyle étant le produit secondaire. Bien que cette réaction ait été très sélective, plus que décrite ailleurs dans la littérature, la conversion était plus faible; par exemple, lorsqu'il est catalysé par des hétéropolyacides supportés par de la silice, une conversion presque complète du camphène a été obtenue à la même température [37].

## 4. Conclusion

Plusieurs sels d'étain (II) ont été évalués pour l'éthérification du  $\beta$ -pinène avec de l'alcool méthylique,  $\text{SnBr}_2$  étant le catalyseur le plus actif vis-à-vis de l' $\alpha$ -terpinylméthyléther (TME), le produit principal. L'activité de  $\text{SnBr}_2$  a été comparée à celle d'autres Lewis (par exemple,  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$ ) et Brønsted ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et PTSA) catalyseurs acides. Bien que certains d'entre eux aient été tout aussi actifs ou sélectifs, ils présentaient de sérieux inconvénients tels qu'une corrosivité élevée, une faible tolérance à l'eau et la nécessité d'étapes de neutralisation après utilisation, problèmes qui sont absents lorsque  $\text{SnBr}_2$  est le catalyseur. Nous avons démontré que certains sels d'étain (II) (c'est-à-dire,  $\text{SnBr}_2$  et  $\text{SnSO}_4$ ) ont la capacité de générer des ions  $\text{H}^+$  à partir de réactions avec de l'alcool méthylique, ce qui était un aspect essentiel pour la performance du catalyseur dans cette réaction. La réactivité d'autres alcools alkyliques a également été étudiée, et nous avons vérifié qu'elle dépendait de l'encombrement stérique et de la taille de la chaîne carbonée. Le TME a été obtenu comme produit principal uniquement lorsque des alcools primaires linéaires ont été utilisés. Des produits bromés ( $\alpha$ -terpinyle et fenchyl) ont été détectés avec des alcools de moindre réactivité vis-à-vis des éthers. D'autres monoterpènes ont également été estérifiés dans  $\text{SnBr}_2$ -réactions catalysées. Le camphène était principalement converti en bornylméthyléther. La sélectivité des monoterpènes envers TME a suivi la tendance suivante: limonène >  $\beta$ -pinène >  $\alpha$ -pinène; cependant, le limonène a fourni la conversion la plus faible. La sélectivité de la réaction a été affectée par le réarrangement et l'isomérisation du squelette du carbone. Cette méthode proposée est basée sur le  $\text{SnBr}_2$  peu coûteux, non corrosif, et disponible dans le commerce 2 catalyseur qui est efficace pour convertir les monoterpènes et les alcools en éthers alkyliques.

## Remerciements

Les auteurs sont reconnaissants du soutien financier du CNPq et de la FAPEMIG (Brésil).

Cette étude a été financée en partie par la Coordination pour l'amélioration du personnel de l'enseignement supérieur - Brésil (CAPES) - Code financier 001.

## Bibliographie

1. M. Golets; S. Ajaikumar; J.-P. Mikkola Catalytic upgrading of extractives to chemicals: Monoterpenes to "EXICALS", *Chem. Rev.*, Volume 115 (2015), pp. 3141-3169
2. P. Gallezot Conversion of biomass to selected chemical products, *Chem. Soc. Rev.*, Volume 41 (2012), pp. 1538-1558
3. N. F. Salakhutdinov; K. P. Volcho; O. I. Yarovaya Monoterpenes as a renewable source of biologically active compounds, *Pure Appl. Chem.*, Volume 89 (2017), pp. 1105-1117

4. A. Corma; S. Iborra; A. Velty Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.*, Volume 107 (2007), pp. 2411-2502
5. H. Surburg; J. Panten *Common Fragrance and Flavor Materials, Preparation, Properties and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006
6. U. Neuenschwander; F. Guignard; I. Hermans Mechanism of the aerobic oxidation of  $\alpha$ -pinene, *ChemSusChem*, Volume 3 (2010), pp. 75-84
7. F. G. F. de Paula; L. Berllini; M. J. da Silva A novel Fe (III) salt-catalyzed monoterpene aerobic oxidation in methyl alcohol, *Catal. Commun.*, Volume 42 (2013), pp. 129-133
8. J. V. Coelho; L. C. A. Oliveira; F. C. C. Moura; P. P. de Souza; C. A. Silva; K. B. Batista; M. J. da Silva  $\beta$ -pinene oxidation by hydrogen peroxide catalyzed by modified niobium-MCM, *Appl. Catal. A*, Volume 419 (2012), pp. 215-220
9. M. J. da Silva; L. M. M. Vieira; A. A. Oliveira; M. C. Ribeiro Novel effect of palladium catalysts on chemoselective oxidation of  $\beta$ -pinene by hydrogen peroxide, *Monatsh. Chem.*, Volume 144 (2013), pp. 321-326
10. H. P. Polo; N. P. G. Lopes; M. J. da Silva Exploring the Keggin-type heteropolyacid-catalyzed reaction pathways of the  $\beta$ -pinene with alkyl alcohols, *Catal. Lett.*, Volume 149 (2019), pp. 2844-2853
11. Y. Noma; Y. Asakawa *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications* (K. H. C. Baser; G. Buchbauer, eds.), CRC Press, Boca Raton, 2010
12. M. Besson; P. Gallezot; C. Pinel Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts, *Chem. Rev.*, Volume 114 (2014), pp. 1827-1870
13. J. M. Rubio-Caballero; S. Saravanamurugan; P. Maireles-Torres; A. Riisager Acetalization of furfural with zeolites under benign reaction conditions, *Catal. Today*, Volume 234 (2014), pp. 233-236
14. M. J. da Silva; F. A. Rodrigues; A. A. Júlio SnF-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid, *Chem. Eng. J.*, Volume 307 (2017), pp. 828-835
15. C. Catrinescu; C. Fernandes; P. Castilho; C. Breen Selective methoxylation of  $\alpha$ -pinene to  $\alpha$ -terpinyl methyl ether over Al ion-exchanged clays, *Appl. Catal. A*, Volume 489 (2015), pp. 171-179
16. C. Catrinescu; C. Fernandes; P. Castilho; C. Breen; M. R. Carrott; I. P. P. Cansado Selective methoxylation of limonene over ion-exchanged and acid-activated clays, *Appl. Catal. A*, Volume 467 (2013), pp. 38-46
17. M. Stanciulescu; M. Ikura Limonene ethers from tire pyrolysis oil: Part 2: Continuous flow experiments, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, Volume 78 (2007), pp. 76-84
18. J. E. Castanheiro; L. Guerreiro; I. M. Fonseca; A. M. Ramos; J. Vital Mesoporous silica containing sulfonic acid groups as catalysts for the  $\alpha$ -pinene methoxylation, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Volume 174 (2008), pp. 1319-1322
19. I. Matos; M. F. Silva; R. Ruiz-Rosas; J. Vital; J. Rodríguez-Mirasol; T. Cordero; J. E. Castanheiro; I. M. Fonseca Methoxylation of  $\alpha$ -pinene over mesoporous carbons and microporous carbons: A comparative study, *Micropor. Mesopor. Mater.*, Volume 199 (2014), pp. 66-73
20. D. S. Pito; I. M. Fonseca; A. M. Ramos; J. Vital; J. E. Castanheiro Methoxylation of  $\alpha$ -pinene over poly (vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups, *Chem. Eng. J.*, Volume 147 (2009), pp. 302-306
21. D. S. Pito; I. Matos; I. M. Fonseca; A. M. Ramos; J. Vital; J. E. Castanheiro Methoxylation of  $\alpha$ -pinene over heteropolyacids immobilized in silica, *Appl. Catal. A*, Volume 373 (2010), pp. 140-146
22. M. Caiado; A. Machado; R. N. Santos; I. Matos; I. M. Fonseca; A. M. Ramos; J. Vital; A. A. Valente; J. E. Castanheiro Alkoxylation of camphene over silica-occluded tungstophosphoric acid, *Appl. Catal. A*, Volume 451 (2013), pp. 36-42
23. J. E. Castanheiro; A. M. Ramos; I. Fonseca; J. Vital The acid-catalysed reaction of  $\alpha$ -pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes, *Catal. Today*, Volume 82 (2003), pp. 187-193
24. R. F. Cotta; K. A. S. Rocha; E. F. Kozhevnikova; I. V. Kozhevnikov; E. V. Gusevskaya Coupling of monoterpene alkenes and alcohols with benzaldehyde catalyzed by silica-supported tungstophosphoric heteropoly acid, *Catal. Today*, Volume 289 (2017), pp. 14-19
25. M. N. Timofeeva Acid catalysis by heteropoly acids, *Appl. Catal. A*, Volume 256 (2003), pp. 19-35
26. M. J. da Silva; N. A. Liberto Soluble and solid supported Keggin heteropolyacids as catalysts in reactions for biodiesel production: challenges and recent advances, *Curr. Org. Chem.*, Volume 20 (2016), pp. 1263-1283
27. M. J. Climent; A. Corma; A. Velty Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts, *Appl. Catal. A*, Volume 263 (2004), pp. 155-161

28. W. Zhou; L.-W. Xu; L. Yang; P.-Q. Zhao; C.-G. Xia Novel Brønsted acid-catalyzed Michael-type Friedel-Crafts reactions of indoles and acetalization of aldehydes, *J. Mol. Catal. A*, Volume 249 (2006), pp. 129-134
29. J. S. Yadav; B. V. S. Reddy; G. Narasimhulu; K. V. Purnima FeCl-catalyzed functionalization of monoterpenes via hydroalkylation of unactivated alkenes, *Tetrahedron Lett.*, Volume 50 (2009), pp. 5783-5785
30. K. K. Krishnan; S. M. Ujwaldev; K. S. Sindhu; G. Anilkumar Recent advances in the transition metal catalyzed etherification reactions, *Tetrahedron*, Volume 72 (2016), pp. 7393-7407
31. A. L. Cardoso; S. C. G. Neves; M. J. da Silva Kinetic study of alcoholysis of the fatty acids catalyzed by tin chloride (II): an alternative catalyst for biodiesel production, *Energy Fuels*, Volume 23 (2009), pp. 1718-1722
32. C. E. Gonçalves; L. O. Laier; M. J. da Silva Novel esterification of glycerol catalysed by tin chloride (II): a recyclable and less corrosive process for production of bio-additives, *Catal. Lett.*, Volume 141 (2011), pp. 1111-1117
33. F. D. L. Menezes; M. D. O. Guimaraes; M. J. da Silva Highly selective SnCl-catalyzed solketal synthesis at room temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 52 (2013), pp. 16709-16713
34. M. J. da Silva; G. M. de Oliveira; A. A. Júlio A highly regioselective and solvent-free Sn (II)-catalyzed glycerol ketals synthesis at room temperature, *Catal. Lett.*, Volume 145 (2015), pp. 769-776
35. M. J. da Silva; D. A. M. Ayala Unravelling transition metal-catalyzed terpenic alcohol esterification: a straightforward process for the synthesis of fragrances, *Catal. Sci. Technol.*, Volume 6 (2016), pp. 3197-3207
36. M. J. da Silva; D. M. Carari; A. M. da Silva Fe (iii)-catalyzed  $\alpha$ -terpinyl derivatives synthesis from  $\beta$ -pinene via reactions with hydrogen peroxide in alcoholic solutions, *RSC Adv.*, Volume 5 (2015), pp. 10529-10536
37. A. L. P. de Meireles; M. dos Santos; K. A. S. Rocha; E. F. Kozhevnikova; I. V. Kozhevnikov; E. V. Gusevskaya Heteropoly acid catalysts for the synthesis of fragrance compounds from biorenewables: the alkoxylation of monoterpenes, *ChemCatChem*, Volume 6 (2014), pp. 2706-2711