



HAL
open science

Nouveaux procédés catalytiques pour le recyclage de déchets ligno-cellulosiques, de polymères et de dérivés du CO

Elias Feghali

► **To cite this version:**

Elias Feghali. Nouveaux procédés catalytiques pour le recyclage de déchets ligno-cellulosiques, de polymères et de dérivés du CO . Chimie organique. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112173 . tel-01212472

HAL Id: tel-01212472

<https://theses.hal.science/tel-01212472>

Submitted on 6 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire : *Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour l'Energie (LCMCE)*

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Elias FEGHALI

Nouveaux procédés catalytiques pour le recyclage de déchets
ligno-cellulosiques, de polymères et de dérivés du CO₂

Date de soutenance : **25/09/2015**

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Thibault CANTAT	Ingénieur de recherche (CEA-Saclay/LCMCE)
Rapporteurs :	Philippe ZINCK	Professeur des Universités (Université des Sciences et Technologies de Lille)
Examineurs :	Jean-Baptiste SORTAIS	Maître de Conférences (Université de Rennes 1)
	Jean-Marie BEAU	Professeur des Universités (Université Paris-Sud)
	Francois JEROME	Directeur de recherche au CNRS (Université de Poitiers, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers)
Membres invités :	Philippe DUPAU	Laboratory Manager (Firmenich SA (Genève, Suisse))
	Jean-François SASSI	Responsable Groupe Biomasse 3G (CEA-Cadarache)

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire : *Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour l'Energie (LCMCE)*

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Elias FEGHALI

Nouveaux procédés catalytiques pour le recyclage de déchets
ligno-cellulosiques, de polymères et de dérivés du CO₂

Date de soutenance : **25/09/2015**

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Thibault Cantat, mon directeur de thèse, pour l'aide qu'il m'a apportée, pour son soutien et son encouragement à lancer et développer de nouvelles thématiques de recherche au sein de son équipe. Je le remercie aussi pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées tout au long de la période de ma thèse.

J'exprime ma sincère gratitude aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de participer au Jury de soutenance. Je remercie particulièrement mes rapporteurs Philippe Zinck et Jean-Baptiste Sortais qui ont accepté d'évaluer en détail la qualité de mon travail de recherche.

Je tiens à remercier aussi les membres du laboratoire LCMCE pour la très bonne atmosphère qui permet d'avoir tous les jours des nouvelles discussions sur des thématiques culturelles variables. Merci : Michel, Jean-Claude, Caroline, Guillaume, Rodolphe, Pierre, Jean-Pierre, Jacky, Olivier, Anis, Florian, Christophe, Camille, Alexandre, Xavier, Enguerrand, Niklas, Solène, Clément, Joëlle, Alicia et Guillaume pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Je remercie Joëlle Char, Camille Lescot et en particulier Michel Ephritikhine et Pierre Thuéry pour la relecture de mon manuscrit de thèse.

J'exprime ma gratitude aux membres de l'équipe Marquage par le tritium, auto-assemblages (iBiTec-DSV), spécialement à Céline Taglang, Grégory Pieters, Simon Donck, David Buisson et Serge Perato pour avoir mis à ma disposition les techniques d'analyse dont ils disposent, en particulier l'HSQC.

Un grand merci à Florian Dulong, Guillaume Lefèvre et Jean Pierre Dognon pour leur aide très précieuse dans les calculs DFT.

Mes remerciements vont également à madame Géraldine Carrot pour les analyses de chromatographie d'exclusion stérique qui ont beaucoup apporté à la compréhension du procédé de dépolymérisation de la lignine.

La valorisation de mon travail de recherche à travers le dépôt des brevets d'invention a été particulièrement facilité par mesdames Julienne Charlier et Assieh Majidi, que je remercie vivement.

Cette thèse n'aurait jamais abouti sans l'aide et le support technique de Juliette Imbach, Karim Feghali, Elias Daou, Eddy Dib, Elie Hachach, G. Barbolosi, Noël Arrighi, Charbel Mouawad, Wassim Chouja, Fadi Gharios, Renée Feghali, qui ont tout fait pour me fournir les échantillons de bois dont j'avais besoin.

J'exprime mes profonds remerciements à mes amis de Corse : Aline, Noël, Marie France, Célia, Batiste, Nanou, Marie Christine, Olivier, Alain, Tati et Tonton qui m'ont

soutenu pendant la durée de la thèse et m'ont permis une redécouverte de l'hospitalité française.

Je tiens à remercier les membres du groupe libanais à Strasbourg avec lesquels j'ai partagé de très beaux moments d'amitié et de joie tout au long de mon parcours en France, ainsi que la famille Sfeir qui m'a accueilli et m'a soutenu tout au long de mon parcours en France.

J'exprime toute ma gratitude à Paula Akoury, Pamela Saliba, Macole Sabat, Miled Feghali, Georges Daou qui m'ont aidé dans la conception et l'animation des images et du logo CALRED.

Mille mercis à P. Elie et Paula pour votre soutien et votre support matériel et moral pendant la durée de ma thèse, et pour avoir été ma famille à Paris.

Enfin, je remercie ma famille au Liban ainsi que mes amis là-bas pour leur support inconditionnel et leur aide morale et matérielle. Merci car sans votre aide je n'aurais jamais pu arriver jusqu'ici...

Avant-propos

Considérations générales

Je Elias Feghali certifie que tous les documents dans cette thèse, qui est mon propre travail, ont été identifiés et qu'aucun matériel n'a déjà été soumis et approuvé pour l'obtention d'un diplôme à l'Université Paris Sud ou tout autre Université.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour l'Energie (LCMCE) sous la direction du Dr Thibault CANTAT. Les données bibliographiques les plus récentes datent de Mars 2015, sachant que d'autres travaux plus récents sont apparus pendant la rédaction de la thèse.

Le manuscrit commence par une introduction générale qui définit le positionnement et le contexte de la problématique de la thèse. Ensuite, quatre chapitres distincts traitent des différents sujets abordés. Ces chapitres ont été écrits de manière à pouvoir être lus indépendamment ; toutefois, une certaine progression relie les chapitres entre eux. Une conclusion générale résume d'une manière concise les travaux de thèse. Enfin, quelques perspectives sont mentionnées en vue de donner un aperçu sur la continuité des différents sujets abordés pendant cette thèse. Les références bibliographiques sont numérotées par chapitre et les composés sont numérotés indépendamment dans chaque chapitre.

Abréviations utilisées

Liste des abréviations

CG : Chromatographie en phase Gazeuse
DFT : Density Functional Theory
DRX : Diffraction des Rayons X
DP_n : Degré de Polymérisation moyen
ed : excès diastéréoisomérique
ee : excès énantiomérique
EI : Impact Electronique
GPC : Chromatographie par Perméation de Gel
HSQC : Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR-TF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
PDI : Indice de polydispersité
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
SM : Spectrométrie de Masse
TA : Température ambiante
UE : Union européenne
UV : Ultraviolet
 ΔH : Différence enthalpique
 ΔG : Différence d'énergie libre
 ΔS : Différence d'entropie
%m : pourcentage en poids
 ϵ : constante diélectrique

Liste des produits chimiques et des substituants

APTS : acide paratoluènesulfonique
BDEPP : bis(diphénylphosphinoéthyl)phénylphosphine
BHET : bis(hydroxyéthylène)téréphtalate
BPA : bisphénol A
COD : cyclooctadiène
Cy : cyclohexyle
DEC : diéthylcarbonate
DIBAL-H : hydrure de diisobutylaluminium
DMC : diméthylcarbonate
DME : diméthoxyéthane
DMSO : diméthylsulfoxyde
DMT : téréphtalate de diméthyle
DPPM : bis(diphénylphosphino)méthane
EG : éthylène glycol
Et : éthyle
EtOH : éthanol
Et₂O : éther diéthylique
HBpin : pinacolborane
HCl : acide chlorhydrique
*i*Pr : isopropyle
Me : méthyle
*n*Bu : *n*-butyle
*n*BuLi : *n*-butyllithium
NEt₃ : triéthylamine
PC-BPA : polycarbonate du bisphénol A
PEC : poly(carbonate d'éthylène)
PEG : polyéthylène glycol
PET : polyéthylène téréphtalate
Ph : phényle
PMDS : pentaméthylidisiloxane
PMHS : polyméthylhydrosiloxane
POCOP : 2,6-bis(di-tert-butylphosphinito)phényle
PPC : poly(carbonate de propylène)
PS : polystyrène
PVC : polychlorure de vinyle
py : pyridine
*t*Bu : tertibutyle
TEMPO : 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine-1-yl)oxyl
TfO : triflate
THF : tétrahydrofurane
TMDS : 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane
TMM : triméthylèneméthane
TMS : triméthylsilyle
TMSCl : chlorure de triméthylsilyle
TMSOTf : triflate de triméthylsilyle
TPA : acide téréphtalique

SOMMAIRE

Introduction générale.....	3
Chapitre I. Hydrosilylation de l'acide oxalique	7
I.1. Réactions d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$	10
I.1.1. Généralités sur $B(C_6F_5)_3$	10
I.1.2. Les réactions d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$	10
I.1.3. Mécanisme des réactions d'hydrosilylation des fonctions carbonyle catalysées par $B(C_6F_5)_3$	11
I.1.4. Les réactions de réduction catalytique du CO_2 catalysées par $B(C_6F_5)_3$	15
I.2. Valorisation de l'acide oxalique comme source de composés C2.....	17
I.2.1. Du CO_2 à l'acide oxalique.....	17
I.2.2. Généralités sur l'acide oxalique et intérêt de sa valorisation.....	17
I.2.3. Les méthodes de réduction de l'acide oxalique dans la littérature.....	19
I.2.4. Utilisation de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ pour la réduction sélective de l'acide oxalique	21
I.3. Réactions d'hydrosilylation de l'acide oxalique avec $B(C_6F_5)_3$: résultats et discussion.....	23
I.3.1. Essais de réduction de l'acide oxalique dihydraté par hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$	23
I.3.2. Réduction de l'acide oxalique en éthane catalysée par $B(C_6F_5)_3$	24
I.3.3. Réduction de l'acide oxalique à $2e^-$ en composés 1 et 2 par la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$	27
I.3.4. Réduction de l'acide oxalique à $4e^-$ et à $6e^-$ par la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$	31
I.3.5. Essais d'hydrolyse des composés issus de la réaction d'hydrosilylation de l'acide oxalique catalysée par $B(C_6F_5)_3$	36
I.4. Conclusion	38
Références	41

Chapitre II. Dépolymérisation réductrice des matériaux polymères.....45

II.1. Généralités sur les matériaux polymères et l'intérêt de leur recyclage	47
II.2. Quelles matières plastiques recycler ?.....	51
II.3. Les méthodes de recyclage des matériaux polymères	52
II.3.1. Recyclage primaire ou ré-extrusion	52
II.3.2. Recyclage secondaire ou mécanique.....	53
II.3.3. Recyclage tertiaire ou chimique.....	53
II.3.4. Recyclage quaternaire ou incinération	58
II.4. Réactions d'hydrosilylation des esters catalysées par $B(C_6F_5)_3$	59
II.5. Utilisation du système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane dans les réactions de dépolymérisation	63
II.6. Résultats des réactions de dépolymérisation des matériaux polymères avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	64
II.6.1. Dépolymérisation du PEG avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	64
II.6.2. Dépolymérisation du PLA avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	68
II.6.3. Intérêt de la dépolymérisation du PET.....	70
II.6.4. Dépolymérisation du PET avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane.....	73
II.6.5. Dépolymérisation des mélanges de polymères contenant du PET avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane.....	76
II.6.6. Dépolymérisation de polyesters naturels avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	78
II.6.7. Dépolymérisation des fonctions carbonate avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	83
II.6.8. Dépolymérisation du PC-BPA avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	85
II.6.9. Dépolymérisation du PC-BPA avec le système $[Ph_3C^+ ; B(C_6F_5)_4^-]$ -Hydrosilane	88
II.7. Conclusion.....	90
Références	92

Chapitre III. Hydrosilylation des modèles de la lignine avec $B(C_6F_5)_3$.....	95
III.1. Généralités sur la lignine	99
III.1.1. Contexte	99
III.1.2. Structure du bois.....	99
III.1.3. Structure de la lignine	101
III.1.4. Définition de la problématique et intérêt de la réaction de dépolymérisation de la lignine.....	105
III.2. Intérêts du clivage réducteur de la lignine	106
III.3. Introduction des modèles de la lignine	107
III.4. Intérêt de la catalyse homogène par rapport à la catalyse hétérogène pour la dépolymérisation de la lignine.....	108
III.5. Bibliographie sur les réactions de clivage catalytique réducteur ou oxydo-réducteur des modèles de la lignine.....	109
III.5.1. Clivage des liaisons C–O par hydrogénation	109
III.5.2. Clivage des liaisons C–O par déhydro-alkoxylation catalysée par des lanthanides	111
III.5.3. Clivage des liaisons C–O par déhydro-aryloxylation catalysé par des complexes d'iridium	113
III.5.4. Clivage des liaisons C–O et C–C par transfert d'hydrogène avec des catalyseurs de ruthénium.....	115
III.5.5. Clivage des liaisons C–O par transfert d'hydrogène avec des catalyseurs de vanadium.....	120
III.6. Intérêt de l'utilisation de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ pour le clivage des modèles de la lignine	123
III.7. Présentation des modèles de motifs α -O-4 et β -O-4 de la lignine utilisés dans l'étude.....	123
III.8. Réaction d'hydrosilylation catalytique du modèle de motif α -O-4 de la lignine avec Et_3SiH comme réducteur	125

III.9. Réactions d'hydrosilylation catalytiques des modèles de motif β -O-4 de la lignine avec Et_3SiH comme réducteur	127
III.10. Mécanisme du clivage réducteur des liaisons C–O des modèles de motif β -O-4 de la lignine	131
III.10.1. Description des chemins réactionnels possibles pour effectuer le clivage réducteur des liaisons C–O des modèles de motif β -O-4 de la lignine.....	131
III.10.2. Calculs DFT.....	132
III.10.3. Réactions de marquages au deutérium	133
III.11. Réduction des modèles de la lignine en utilisant PMHS et TMDS comme réducteurs.....	135
III.12. Conclusion	138
III.13. Références.....	140
Chapitre IV. Dépolymérisation réductrice de la lignine au moyen de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.....	143
IV.1. Présentation des méthodes d'extraction de la lignine.....	147
IV.2. Présentation des produits à haute valeur ajoutée issus de la lignine	148
IV.2.1. Généralités sur la synthèse de produits purs à partir de la lignine	148
IV.2.2. Synthèse de la vanilline à partir de la lignine.....	150
IV.2.3. Synthèses du DMS et du DMSO à partir de la lignine.....	151
IV.3. Bibliographie sur les réactions de clivage réducteur ou oxydo-réducteur de la lignine en phase homogène.....	151
IV.3.1. Présentation des problèmes d'extrapolation des réactions des modèles de la lignine à la lignine naturelle.....	151
IV.3.2. Clivage catalytique réducteur de la lignine avec des complexes du ruthénium.....	152
IV.3.3. Clivage catalytique redox de la lignine avec des complexes du vanadium	155
IV.3.4. Clivage organo-catalytique réducteur de la lignine avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	156
IV.3.5. Récapitulatif des réactions de clivage catalytique de la lignine en phase homogène et présentation des défis actuels	158
IV.4. Clivage de liaisons C–O de modèles complexes de motifs β -O-4 de la lignine	159

IV.5. Extrapolation de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ à la dépolymérisation de la lignine.....	161
IV.6. Présentation de la méthodologie développée pour obtenir des produits purs à partir de la lignine (procédé CALRED)	163
IV.6.1. Sélection de l'espèce végétale.....	164
IV.6.2. Sélection de la méthode d'extraction de la lignine (prétraitement)	167
IV.6.3. Méthode de dépolymérisation réductrice convergente.....	168
IV.7. Présentation des résultats de dépolymérisation réductrice convergente de la lignine au moyen de $B(C_6F_5)_3$	170
IV.7.1. Obtention du produit 3G à partir de la lignine	170
IV.7.2. Obtention du produit 4G à partir de la lignine	179
IV.7.3. Marquage isotopique de la lignine	182
IV.7.4. Obtention des produits 3S et 4S à partir de la lignine	182
IV.8. Hydrolyse et purification des produits issus de la dépolymérisation de la lignine..	192
IV.8.1. Purification des produits mono-aromatiques issus de la dépolymérisation convergente de la lignine	192
IV.8.2. Hydrolyse des produits mono-aromatiques issus de la dépolymérisation convergente de la lignine	194
IV.9. Calcul du rendement maximal théorique en produits de dépolymérisation de la lignine	197
IV.9.1. Détermination du degré de polymérisation moyen des lignines	197
IV.9.2. Calcul du rendement théorique maximal en molécules mono-aromatiques pouvant être obtenues à partir de la lignine.	200
IV.10 Calcul de l'efficacité du procédé et comparaison avec la littérature.....	204
IV.11. Utilisations potentielles des produits mono-aromatiques issus de la dépolymérisation convergente de la lignine	207
IV.12. Conclusion	212
IV.13. Références.....	214
Conclusion générale et perspectives	219
1. Conclusion générale	219

2. Perspectives.....	222
2.1. Optimisation de la réaction d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$ et application à de nouvelles cibles.....	222
2.2. Substitution du $B(C_6F_5)_3$ par d'autres catalyseurs capables de réaliser une activation électrophile des hydrosilanes.	225
2.3. Remplacement des hydrosilanes par des sources renouvelables d'hydrures.....	227
Références	228

Partie Expérimentale.....231

1. Considérations générales	233
1.1 Matériel.....	233
1.2 Solvants	233
1.3 Réactifs	234
1.4 Techniques d'analyse et de caractérisation	235
1.4.1 Spectroscopie RMN	235
1.4.2 La chromatographie d'exclusion stérique (GPC).....	236
1.4.3 Chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM)	236
1.4.4 Chromatographie en phase gaz pour l'analyse des gaz.....	237
1.4.5 Analyses élémentaires	237
1.4.6 Calculs théoriques	237
1.4.1 Diffraction des rayons X sur monocristaux.....	238
2. Modes opératoires du chapitre I	239
2.1. Préparation de l'acide oxalique déshydraté	239
2.2. Formation du composé 1	239
2.3. Formation du composé 2	240
2.4. Formation du composé 2'	240
2.5. Formation du composé 3	240
2.6. Formation du composé 4	241
2.7. Formation du composé 5	242

2.8.	Formation du composé 6	242
2.9.	Réduction de l'acide oxalique en éthane	243
3.	Modes opératoires du chapitre II	244
3.1.	Procédure générale pour la dépolymérisation organocatalytique des matériaux polymères.....	244
3.2.	Procédure typique pour l'hydrolyse des composés silylés issus de la dépolymérisation des matériaux polymères	244
3.3.	Caractérisation des produits de dépolymérisation des matériaux polymères	245
3.3.1.	Caractérisation du produit 1	245
3.3.2.	Caractérisation de l'éthane C ₂ H ₆	245
3.3.3.	Caractérisation du produit 2	245
3.3.4.	Caractérisation du produit [1,1-D₂]- 2	245
3.3.5.	Caractérisation du <i>n</i> -propane C ₃ H ₈	246
3.3.6.	Caractérisation du produit 3	246
3.3.7.	Caractérisation du produit D₄-3	246
3.3.8.	Caractérisation du produit 4	247
3.3.9.	Caractérisation du produit 5	247
3.3.10.	Caractérisation du produit 6	247
3.3.11.	Caractérisation du produit 7a	247
3.3.12.	Caractérisation du produit 7b	248
3.3.13.	Caractérisation du composé triéthyl(phénoxy)silane méthylé	248
3.3.14.	Caractérisation du méthane	248
3.4.	Modes opératoires des synthèses des étalons	248
3.4.1.	Synthèse du composé 1	248
3.4.2.	Synthèse du composé 2	249
3.4.3.	Synthèse du composé 3	249
3.4.4.	Synthèse du composé 5	249
3.4.5.	Synthèse du composé 6	250
3.4.6.	Synthèse du composé 7a	250

4. Modes opératoires du chapitre III.....	251
4.1. Synthèse des modèles β -O-4 de la lignine.....	251
4.1.1. Synthèse du produit 4b	251
4.1.2. Synthèse du composé 13a	251
4.2. Procédure typique pour l'hydrosilylation catalytique des composés modèles de la lignine	254
4.3. Procédure typique pour l'hydrolyse des alcools silylés issus de l'hydrosilylation catalytique des composés modèles de la lignine	255
4.4. Caractérisation des intermédiaires réactionnels observés dans les réactions d'hydrosilylation des modèles de la lignine.....	256
4.4.1. Caractérisation du produit 2	256
4.4.2. Caractérisation du produit 3	256
4.4.3. Caractérisation du produit 6a	256
4.4.4. Caractérisation du produit 8	256
4.4.5. Caractérisation du produit 9a	257
4.4.6. Caractérisation du produit 14a	257
4.4.7. Caractérisation du produit 15a	258
4.5. Caractérisation des produits issus des réactions de marquage isotopique au deutérium	258
4.5.1. Caractérisation du produit [1-D₁]-8	258
4.5.2. Caractérisation du produit [2,2-D₂]-éthylbenzène	258
4.5.3. Caractérisation du produit [1-D₁]-14a	258
4.5.4. Caractérisation du produit [2,2-D₂]-14a	259
5. Modes opératoires du chapitre IV.....	260
5.1. Procédés d'extraction de la lignine de la sciure de bois	260
5.1.1. Extraction de la lignine du bois par le procédé Formacell.....	260
5.1.2. Extraction de la lignine provenant de la sciure de pin industriel au moyen de l'éthanol (EOL).....	262

5.1.3.	Extraction de la lignine provenant de la sciure de pin industriel au moyen de méthanol (MOL)	262
5.1.4.	Extraction de la lignine provenant de la sciure de pin industriel au moyen d'acétone (AOL)	263
5.2.	Analyse élémentaire de la lignine extraite par différents procédés d'extraction.....	263
5.3.	Procédures typiques pour l'hydrosilylation catalytique de la lignine	264
5.3.1.	Obtention du produit 3G par dépolymérisation réductrice de la lignine.....	264
5.3.2.	Obtention du produit 4S par dépolymérisation réductrice de la lignine	265
5.4.	Procédure typique pour l'hydrolyse de composés aromatiques silylés issus de la dépolymérisation réductrice de la lignine.....	266
5.5.	Synthèse du composé [3,3-D₂]-1	266
5.6.	Caractérisation des molécules aromatiques silylées issues de la dépolymérisation réductrice de la lignine	267
5.6.1.	Caractérisation du produit 3G	267
5.6.2.	Caractérisation du produit 4G	267
5.6.3.	Caractérisation du produit 3S	268
5.6.4.	Caractérisation du produit 4S	268
5.6.5.	Caractérisation du produit 3H	269
5.6.6.	Caractérisation du produit 4H	269
5.7.	Caractérisation des produits issus des réactions de marquage isotopique au deutérium	269
5.7.1.	Caractérisation du produit [2,3-D₂]-4G	269
5.7.2.	Caractérisation du produit [1,2,3-D₃]-3G	270
5.7.3.	Caractérisation du produit [1,1-D₂]-4G	270
5.7.4.	Caractérisation du produit [3,3-D₂]-3G	271
5.8.	Caractérisation des produits d'hydrolyse des molécules aromatiques silylées issues de la dépolymérisation réductrice de la lignine	271
5.8.1.	Caractérisation du produit 4H'	271
5.8.2.	Caractérisation du produit 3H'	271

5.8.3.	Caractérisation du produit 4G'	272
5.8.4.	Caractérisation du produit 3G'	272
5.8.5.	Caractérisation du produit 4S'	272
5.8.6.	Caractérisation du produit 3'	272
5.9.	Synthèse des étalons des molécules aromatiques silylées issues de la dépolymérisation réductrice de la lignine.....	273
5.9.1.	Synthèse des étalons des produits dérivés des résidus G	273
5.9.1.1.	Synthèse de l'étalon du produit 3G	273
5.9.1.2.	Synthèse de l'étalon du produit 4G	273
5.9.2.	Synthèse des étalons des produits dérivés des résidus S	274
5.9.2.1.	Synthèse de l'étalon du produit 3S	274
5.9.2.2.	Synthèse de l'étalon du produit 4S	274
5.9.3.	Synthèse des étalons des produits dérivés des résidus H	275
5.9.3.1.	Synthèse de l'étalon du produit 3H	275
5.9.3.2.	Synthèse de l'étalon du produit 4H	275
	Références bibliographiques	276
	Annexe	277
	Courbes d'étalonnage des composés analysés.....	277
	Courbes d'étalonnage des composés analysés dans le chapitre II	277
	Courbes d'étalonnage des composés analysés dans le chapitre IV.....	280

Introduction générale

"To raise new questions, new possibilities, to regard old problems from a new angle, requires creative imagination and marks real advance in science."

Albert Einstein

Introduction générale

La production de produits chimiques organiques repose largement sur les ressources fossiles, puisque plus de 95 % d'entre eux proviennent de la pétrochimie. Le développement de méthodes de synthèse innovantes utilisant des matières premières renouvelables ou visant le recyclage de déchets carbonés est donc essentiel pour la durabilité du secteur de la chimie industrielle. A cet égard, le dioxyde de carbone a fait l'objet d'une attention accrue, et de nouvelles réactions catalytiques ont été conçues au cours de la dernière décennie pour transformer ce composé présentant peu d'utilité en chimie en une variété de produits d'intérêt et de valeur plus élevés comme l'acide formique, le méthanol, les amides et autres.

D'un autre côté, la valorisation de déchets avant leur minéralisation en CO₂ pourrait permettre d'accéder à des squelettes carbonés plus complexes que le CO₂. En particulier, les déchets issus des matériaux polymères peuvent être considérés comme une source de matières carbonées. En effet, la croissance mondiale du marché des matériaux polymères et en particulier des plastiques a entraîné la production de plusieurs millions de tonnes de déchets chaque année. Par conséquent, il semble primordial de développer des méthodes de recyclage permettant la gestion de la fin de cycle de ces matériaux polymères. Parmi le large éventail de méthodes de recyclage proposées, celles qui visent la dépolymérisation sont particulièrement intéressantes car elles permettent de récupérer des molécules qui sont habituellement issues de la pétrochimie et peuvent servir de précurseurs de produits à haute valeur ajoutée, employés dans diverses applications industrielles, commerciales et même alimentaires. Ces méthodes de dépolymérisation peuvent aussi être utilisées pour la valorisation des matériaux polymères issus de la biomasse. En effet, la dépolymérisation des sources de biomolécules aromatiques naturelles comme la lignine et les tanins en molécules mono-aromatiques, pourrait constituer une alternative durable au traitement pétrolier, fournisseur quasi-exclusif de molécules aromatiques de base.

Dans ce contexte, les travaux de ma thèse auront pour objectif l'élaboration de nouveaux procédés catalytiques pour le recyclage de déchets ligno-cellulosiques, de polymères et de dérivés du CO₂, ceci en suivant trois grands axes de recherche (Fig. 1). Le premier (chap. I) est la valorisation de l'acide oxalique, facilement formé à partir du CO₂ par voie électrochimique, et permettant l'obtention de synthons renouvelables contenant deux atomes de carbone. Le second axe (chap. II) traite du recyclage chimique des matériaux polymères, en particulier ceux à base de polyéthers, de polyesters et de polycarbonates, pour obtenir des

molécules organiques ayant un intérêt industriel. Le troisième axe constitue la plus grande partie de cette thèse et vise la valorisation de quelques sources de biomolécules aromatiques naturelles, en particulier les tanins hydrolysables (chap. II), la subérine (chap. II) et la lignine (chap. III et IV).

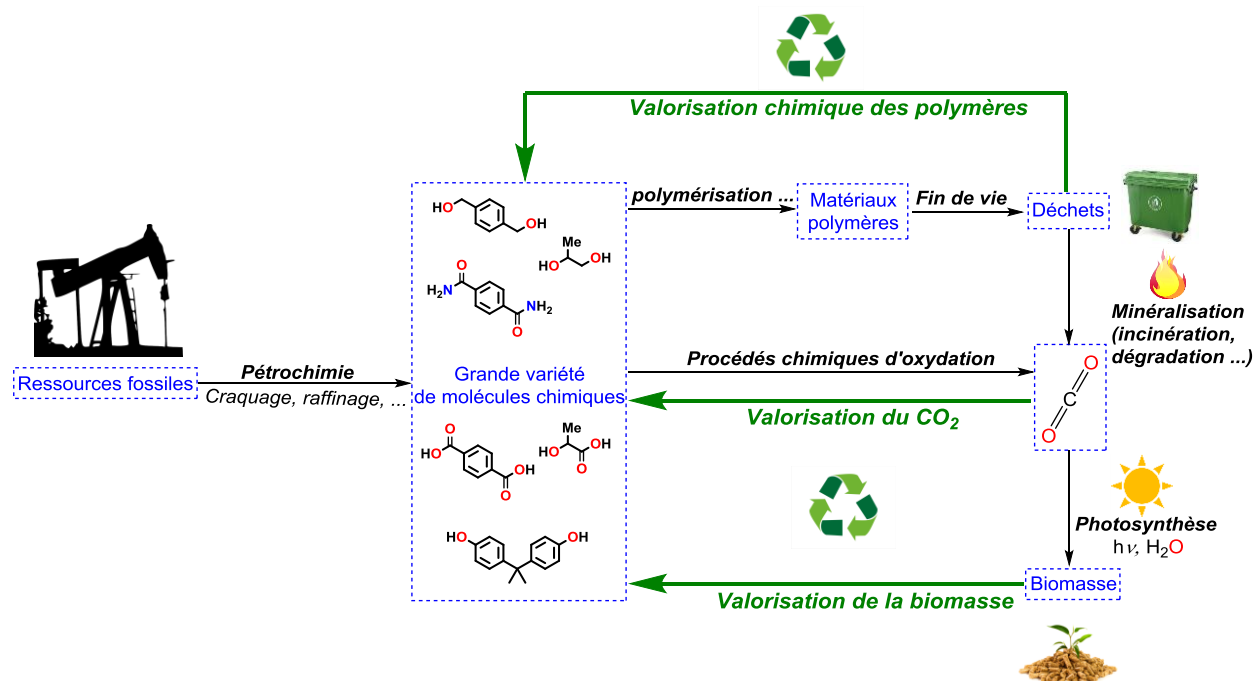


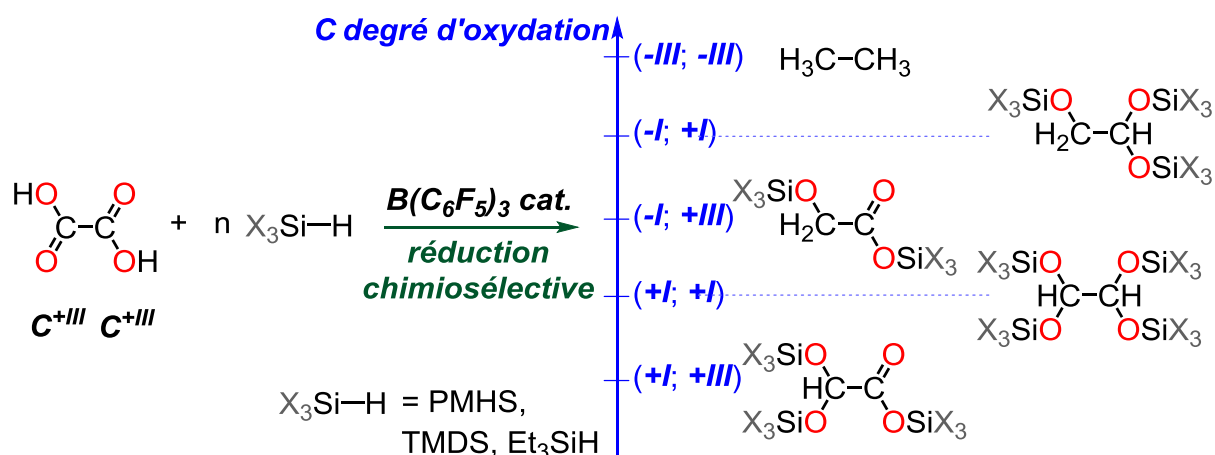
Figure 1. Représentation des trois grands axes de valorisation visés dans le cadre de cette thèse pour la synthèse de produits organiques.

Afin d'atteindre les objectifs fixés dans ces trois axes de valorisation, une stratégie de transformation réductrice basée sur le clivage des liaisons C–O a été adoptée. Par le biais de la désoxygénation, cette méthode permettra la synthèse de produits ayant un contenu énergétique plus important et une grande valeur ajoutée comme les phénylpropanoïdes. De plus, la réduction sera effectuée dans des conditions douces de température et de pression en utilisant des réactions d'hydrosilylation. Celles-ci pourront se révéler efficaces car elles combinent le caractère réducteur de la liaison Si–H des hydrosilanes à la forte affinité de l'atome de silicium pour l'oxygène. Plus spécifiquement, la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ a été choisie car elle permet la réduction d'une grande variété de fonctions chimiques telles que les éthers, les esters et les acides carboxyliques, ceci avec des conversions et des sélectivités contrôlées, sans l'utilisation de métaux. Cette stratégie ouvre la possibilité de l'emploi du polyméthylhydrosiloxane (PMHS) et du tétraméthylidisiloxane (TMDS) qui sont deux sous-produits de l'industrie des silicones, bon marché et non toxiques.

Enfin, les atouts que présente la réaction d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$ seront mis à profit dans la valorisation d'une grande gamme de polymères bio-sourcés et de déchets organiques.

Chapitre I

Hydrosilylation de l'acide oxalique avec $B(C_6F_5)_3$



N.B : Une partie des informations présentées dans ce chapitre a fait l'objet de la communication scientifique suivante : E. Féghali, O. Jacquet, P. Thuéry et T. Cantat, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 2230-2234.

"I believe luck is a matter of preparation meeting opportunity"

Lucius Annaeus Seneca

Sommaire du chapitre I

I.	Hydrosilylation de l'acide oxalique	10
I.1.	Réactions d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$	10
I.1.1.	Généralités sur $B(C_6F_5)_3$	10
I.1.2.	Les réactions d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$	10
I.1.3.	Mécanisme des réactions d'hydrosilylation des fonctions carbonyle catalysées par $B(C_6F_5)_3$	11
I.1.4.	Les réactions de réduction catalytique du CO_2 catalysées par $B(C_6F_5)_3$	15
I.2.	Valorisation de l'acide oxalique comme source de composés C2.....	17
I.2.1.	Du CO_2 à l'acide oxalique.....	17
I.2.2.	Généralités sur l'acide oxalique et intérêt de sa valorisation	17
I.2.3.	Les méthodes de réduction de l'acide oxalique dans la littérature.....	19
I.2.4.	Utilisation de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ pour la réduction sélective de l'acide oxalique	21
I.3.	Réactions d'hydrosilylation de l'acide oxalique avec $B(C_6F_5)_3$: résultats et discussion.....	23
I.3.1.	Essais de réduction de l'acide oxalique dihydraté par hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$	23
I.3.2.	Réduction de l'acide oxalique en éthane catalysée par $B(C_6F_5)_3$	24
I.3.3.	Réduction de l'acide oxalique à $2e^-$ en composés 1 et 2 par la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$	27
I.3.4.	Réduction de l'acide oxalique à $4e^-$ et à $6e^-$ par la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$	31
I.3.5.	Essais d'hydrolyse des composés issus de la réaction d'hydrosilylation de l'acide oxalique catalysée par $B(C_6F_5)_3$	36
I.4.	Conclusion	38
	Références	41

I. Hydrosilylation de l'acide oxalique

I.1. Réactions d'hydrosilylation avec B(C₆F₅)₃

I.1.1. Généralités sur B(C₆F₅)₃

Le composé B(C₆F₅)₃ a été initialement préparé par Stone, Massey et Park en 1963.¹ Selon Childs et *al.*, B(C₆F₅)₃ est un acide de Lewis fort, dont l'acidité se situe entre celle de BF₃ et de BCl₃.² En combinant la forte acidité de Lewis avec un encombrement stérique significatif, B(C₆F₅)₃ acquiert la possibilité de fixer des anions, ce qui fait de lui un catalyseur très utile.³ En effet, au début des années 1990, Marques et *al.* ont constaté que B(C₆F₅)₃ est un excellent co-catalyseur qui, par l'abstraction d'un groupement alkyle, active les métallocènes lors de la polymérisation en phase homogène des alcènes selon Ziegler-Natta (Schéma 1).⁴ La réactivité chimique ainsi que les applications de B(C₆F₅)₃ sont décrites en détail dans la littérature.⁵

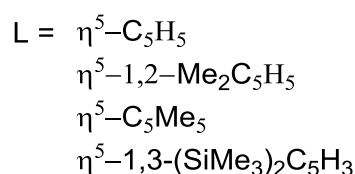
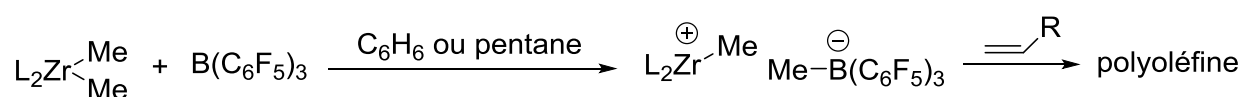


Schéma 1. Activation des zirconocènes pour la polymérisation des oléfines, par abstraction d'un groupement méthyle par B(C₆F₅)₃.⁴

I.1.2. Les réactions d'hydrosilylation avec B(C₆F₅)₃

A la fin des années 1990, le groupe de Piers a trouvé que B(C₆F₅)₃ se comporte comme un catalyseur d'hydrosilylation pour la réduction d'une variété de fonctions organiques, en particulier les fonctions oxygénées.⁶ Ces réactions d'hydrosilylation sont d'une grande importance car elles ouvrent de nouvelles voies de synthèse basées sur la réduction sélective dans des conditions organocatalytiques douces,^{5b} et elles ont suscité un intérêt considérable.^{3,5} L'utilisation de B(C₆F₅)₃ comme catalyseur d'hydrosilylation a permis la réduction d'une grande variété de substrats organiques comme les éthers,⁷ les alcools (silylation et désoxygénation),⁸ les aldéhydes,⁶ les imines,⁹ les acides carboxyliques,¹⁰ les esters,¹¹ les amides¹² et récemment les carbonates¹³ (Fig. 2).

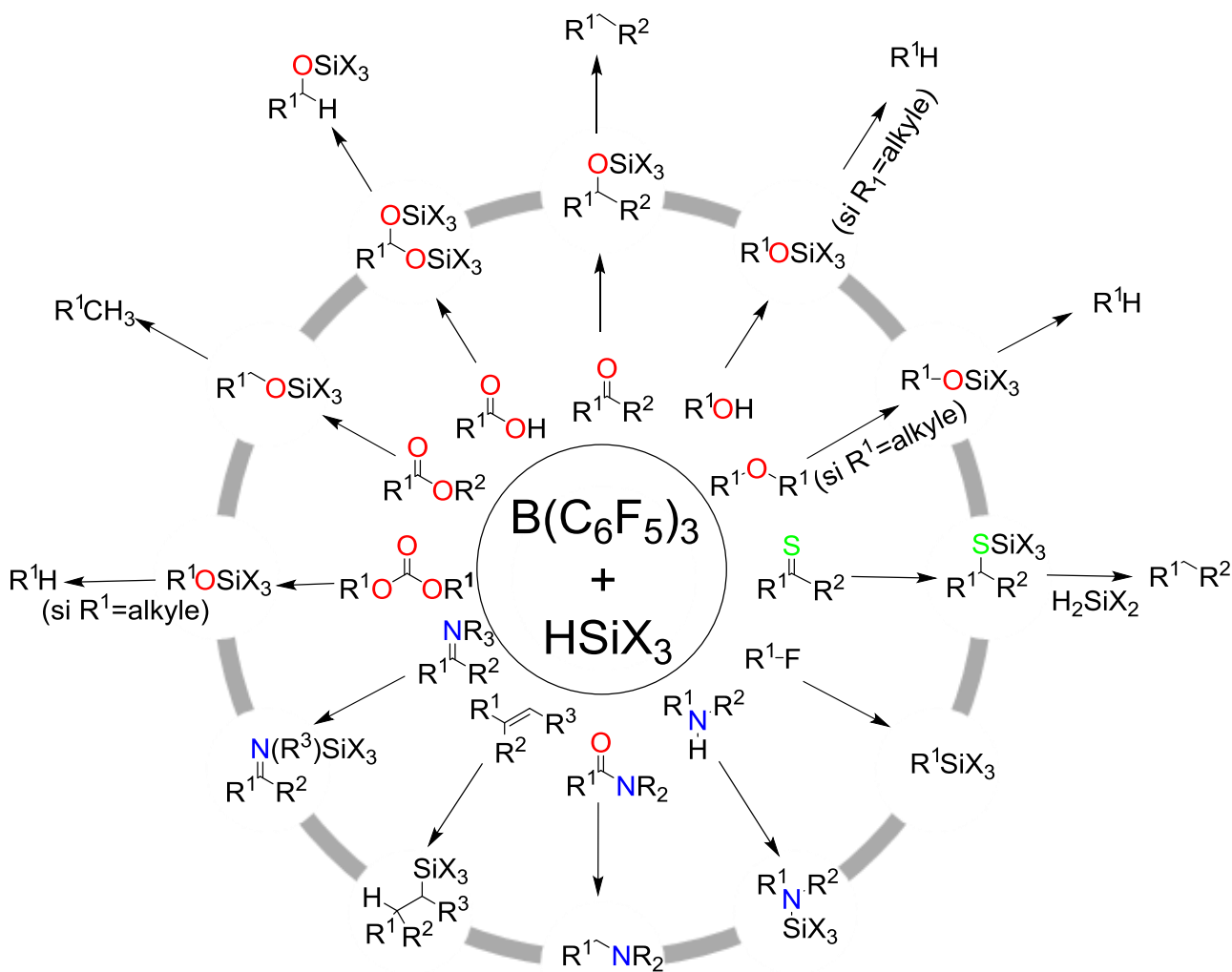
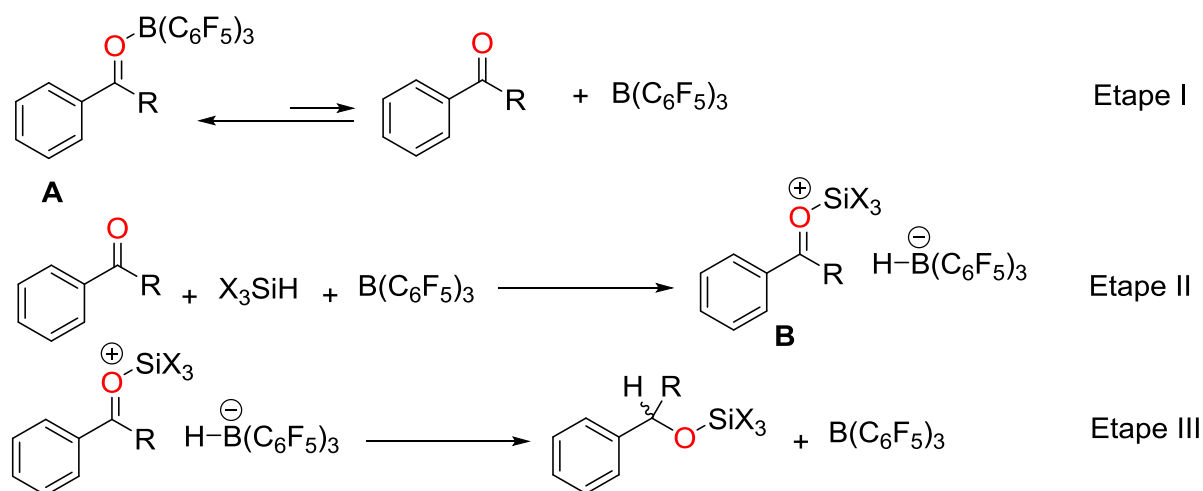


Figure 1. Quelques exemples de réactions d'hydrosilylation à l'aide du système $B(C_6F_5)_3$ –Silane.

I.1.3.Mécanisme des réactions d'hydrosilylation des fonctions carbonyle catalysées par $B(C_6F_5)_3$

Le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation des fonctions carbonyle catalysée par $B(C_6F_5)_3$ a été étudié par Piers et *al.*⁶ En se basant sur des données cinétiques, ces auteurs ont conclu que l'adduit **A** formé entre les substrats oxygénés et $B(C_6F_5)_3$ n'est pas un intermédiaire actif dans la réaction d'hydrosilylation des fonctions carbonyle (Schéma 2).



R = H, Me, OEt

Schéma 2. Les étapes de la réaction d'hydrosilylation des substrats contenant des fonctions carbonyle par le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane.

Un mécanisme contre-intuitif basé sur trois étapes a été proposé (Schéma 2). Ce dernier s'appuie sur la dissociation de l'adduit substrat-B(C₆F₅)₃ **A** (étape I) suivie de l'activation du substrat par le silicium qui est accompagnée par la formation d'un borohydride HB(C₆F₅)₃⁻ (étape II). Enfin, l'étape III est la réduction du substrat activé par HB(C₆F₅)₃⁻ avec la régénération du catalyseur. Dans ce scénario, le substrat contenant la fonction carbonyle la plus stabilisée (la moins polarisée) et qui se lie à l'acide de Lewis B(C₆F₅)₃ avec une énergie de liaison faible devrait par conséquent être réduit le plus rapidement, puisque plus de B(C₆F₅)₃ "libre" serait disponible pour former le borohydride. De plus, quand la fonction carbonyle du substrat est stabilisée, la paire d'ion **B** (formée d'un borohydride et d'un ion silylcarboxonium) résultant de l'activation du substrat par le silicium est elle aussi stabilisée, ce qui favorise le déroulement de l'étape II. Ces effets se traduisent expérimentalement par des vitesses de réduction plus élevées dans le cas des esters (fonction carbonyle stabilisée par effet mésomère) que dans le cas des cétones et des aldéhydes pour le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane.⁶ Dans une autre étude réalisée par le même groupe, un état de transition impliquant la coordination du silicium sur l'oxygène et le transfert de l'hydrure du silane au borane a été proposé (Fig. 3).¹⁴ L'acidité de Lewis de l'atome de silicium facilite l'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène qui joue le rôle d'une base de Lewis. D'après ces auteurs, c'est la coordination du substrat qui induit le transfert de l'hydrure sur B(C₆F₅)₃. De plus, la différence de réactivité avec le catalyseur d'hydrosilylation [Ph₃C]⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻ (générant des ions Et₃Si⁺) ainsi que les réactions de marquage isotopique ont montré que l'étape III se

fait exclusivement par le transfert d'un hydrure du borohydure $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (et non pas de l'hydrosilane) sur l'atome de carbone électrophile de l'ion silylcarboxonium.

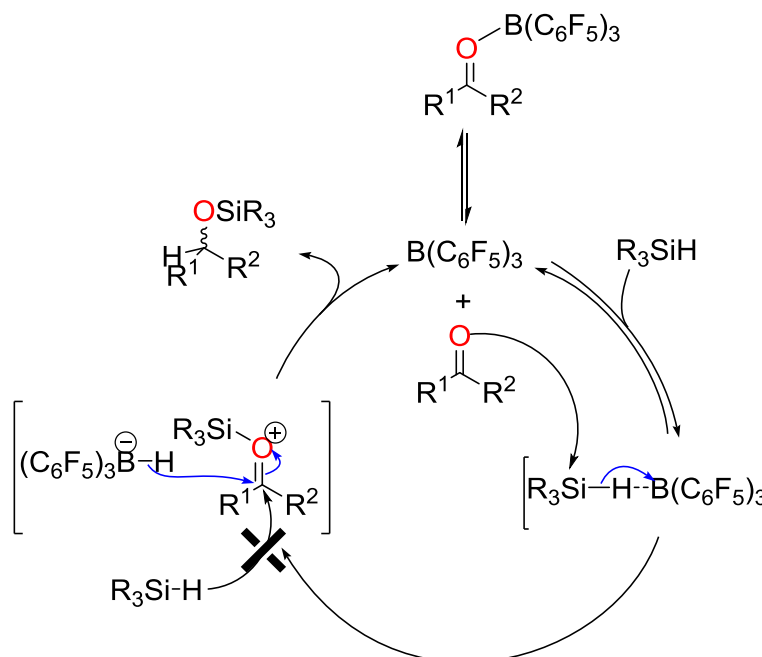


Figure 2. Mécanisme de la réaction d'hydrosilylation des fonctions carbonyle avec le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane.

D'autre part, Rendler et Oestreich ont vérifié le mécanisme de transfert d'hydrure de l'hydrosilane sur $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ à l'aide d'un hydrosilane contenant un centre stéréogénique.¹⁵ Lors du traitement de l'acétophénone prochirale avec le silane ($^{\text{Si}}\mathbf{R}$)-**C** en présence de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, deux diastéréomères silylés ($^{\text{Si}}\mathbf{R,R}$)-**D** et ($^{\text{Si}}\mathbf{R,S}$)-**D** ont été obtenus (Schéma 3). Ces deux produits présentent une inversion de configuration au niveau de l'atome de silicium, ce qui prouve que l'activation de la liaison Si-H se fait selon un mécanisme concerté de type $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$. Ces voies mécanistiques proposées par les groupes de Piers et de Oestreich ont été récemment confirmées par des calculs de DFT en utilisant Me_3SiH et l'acétone comme modèles.¹⁶

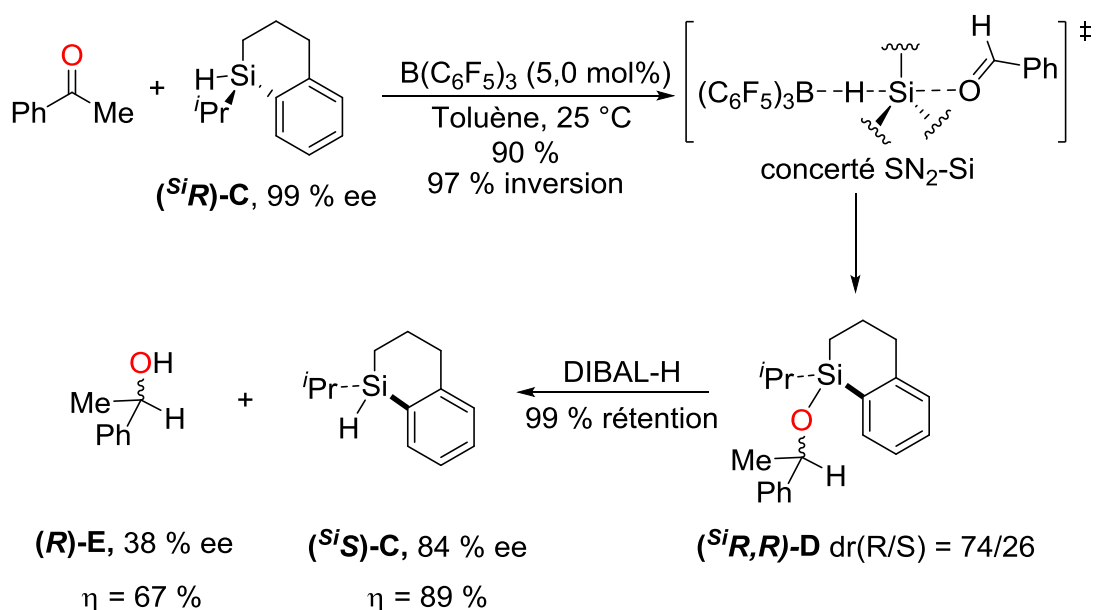


Schéma 3. Hydrosilylation de l'acétophénone catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et avec un hydrosilane contenant un centre stéréogénique.¹⁵

Plus récemment, le groupe de Piers a finalement présenté la preuve expérimentale de l'existence du chaînon manquant du cycle catalytique, c'est à dire l'adduit Si-H-B .¹⁷ Ces auteurs ont utilisé le composé anti-aromatique 1,2,3-tris(pentafluorophényl)-4,5,6,7-tétrafluoro-1-boraindène **F** comme modèle de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, avec toutefois une acidité de Lewis plus grande. L'adduit **G** formé entre Et_3SiH et le composé **F** a pu être isolé et caractérisé par spectroscopie RMN et par diffraction des rayons X (Fig. 4). La structure cristallographique de **G** révèle la présence du pont Si-H-B avec l'atome d'hydrogène restant lié à l'atome de silicium. En effet, la distance Si-H égale à 1,51(2) Å se trouve dans la plage typique des liaisons Si-H (~ 1,48 Å), tandis que la distance B-H de 1,46(2) Å est sensiblement plus longue que les liaisons B-H typiques (~1,14 Å).^{5b} Le pont Si-H-B est coudé de manière significative avec un angle de liaison de 157°. Cette non linéarité a aussi déjà été observée dans le cas des ions hydronium $[\text{Si-H-Si}]^+$.¹⁸ D'autre part, des calculs de DFT ont été menés pour étudier la stabilité du composé **G** par rapport au système $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. D'après ces études, l'adduit formé entre Et_3SiH et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a été jugé moins stable et donc plus difficile à isoler que le composé **G**. La plus grande stabilité de **G** a été attribuée à un équilibre entre les effets stériques et électroniques dans la structure de ce composé plutôt qu'à un simple effet d'une acidité de Lewis accrue par rapport à $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

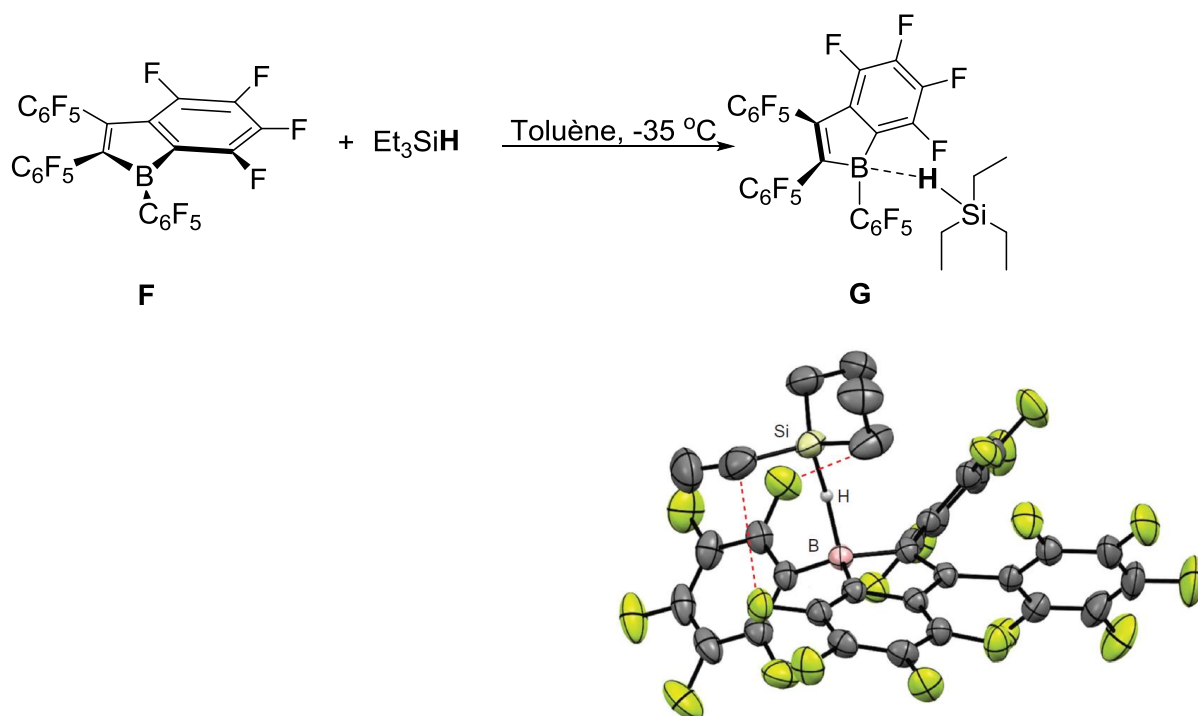


Figure 3. Synthèse de l'adduit G à partir de F et de Et_3SiH . Structure cristallographique du composé G obtenu par Piers et *al.*¹⁷

I.1.4. Les réactions de réduction catalytique du CO_2 catalysées par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Dans les années 2000, les groupes de Stephan et Erker ont trouvé que $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ peut jouer le rôle d'un acide de Lewis dans des paires de Lewis frustrées (FLP) pour activer des petites molécules comme NO , N_2O , SO_2 et spécialement pour réaliser le clivage hétérolytique du dihydrogène et la réduction du CO_2 sans le recours à des métaux.¹⁹ Dans ce dernier cas, Piers et *al.* ont utilisé un adduit issu de FLP ainsi que Et_3SiH pour effectuer la réduction catalytique du CO_2 en CH_4 .²⁰ En se basant sur les travaux de O'Hare et Ashley, l'adduit issu de la paire de Lewis frustrée $[\text{TMPH}]^+ [\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ **H** a été utilisée pour activer le CO_2 via la formation du formatoborate $[\text{TMPH}]^+ [\text{HC}(\text{O})\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$.²¹ La paire **H** peut être formée par la réaction entre 2,0 équivalents de 2,2,6,6 tétraméthylpipéridine (TMP), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et CO_2 en présence de Et_3SiH (Schéma 4).

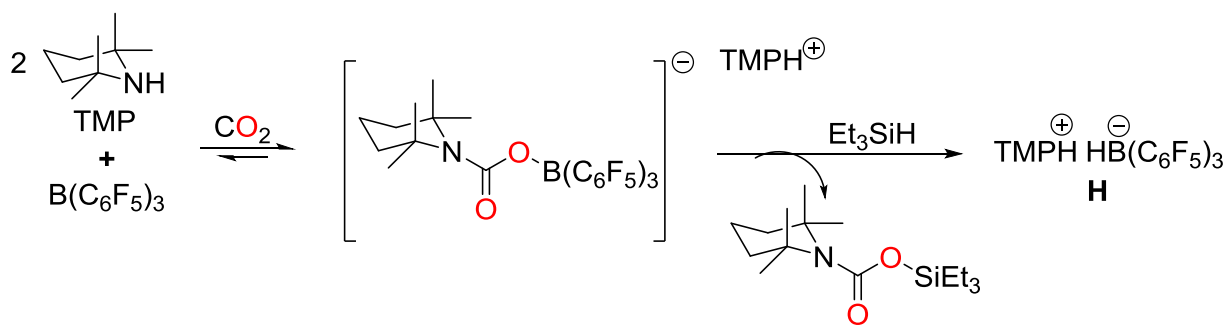


Schéma 4. Formation de la paire de Lewis frustrée [TMPH]⁺ [HB(C₆F₅)₃]⁻ d'après Piers et al.²⁰

En présence d'une quantité supplémentaire (0,1 à 1,0 équiv) de B(C₆F₅)₃ et de 18 équivalents de Et₃SiH, le formatoborate [TMPH]⁺[HC(O)OB(C₆F₅)₃]⁻ est hydrosilylé rapidement pour former le formosilane **I** et régénérer le composé **H** (Schéma 5). Le formosilane **I** est à son tour rapidement réduit par le système B(C₆F₅)₃ / Et₃SiH en CH₄, selon le même mécanisme de réduction des fonctions carbonyle décrit précédemment (voir I.1.3). En utilisant un défaut de Et₃SiH, un mélange de produits intermédiaires de réduction a été obtenu.

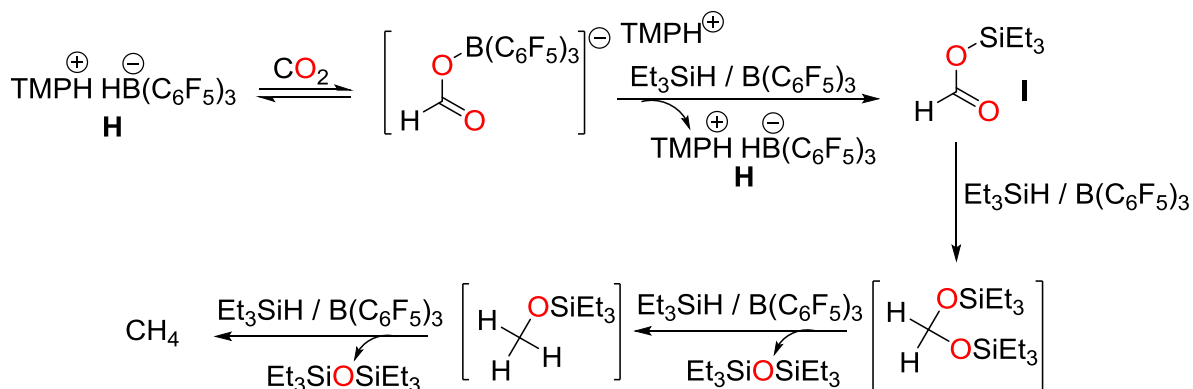


Schéma 5. Réduction catalytique du CO₂ en utilisant le système B(C₆F₅)₃ / Et₃SiH.

Puisque l'étape cinétiquement limitante est l'activation du CO₂ à travers la formation du formatoborate, l'obtention sélective de molécules fonctionnalisées pouvant servir comme synthons C1 à partir de la réduction du CO₂ semble très difficile à réaliser en utilisant le système développé par le groupe de Piers. Toutefois, cet obstacle peut probablement être surmonté par la dissociation des deux étapes d'activation et de réduction du CO₂. Cependant, les réactions de molécules dérivées du CO₂, telles que l'acide oxalique, avec le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane pourraient produire sélectivement des molécules fonctionnalisées susceptibles d'être utilisées comme briques de construction en chimie de synthèse.

I.2. Valorisation de l'acide oxalique comme source de composés C2

I.2.1. Du CO₂ à l'acide oxalique

En 2012, Sabo-Etienne, Bontemps et *al.* ont montré que la réaction d'hydroboration du CO₂ en méthoxyborane catalysée par un catalyseur du ruthénium génère un intermédiaire contenant deux atomes de carbone.²² Le composé Bpin-OCH₂-OCHO (Bpin = 4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaboryl) résulte du couplage de la liaison C–O de deux molécules de CO₂, via la formation transitoire de formaldéhyde (Schéma 6).^{22a} Jusqu'à présent, l'acide oxalique HO₂CCO₂H est le principal sous-produit en C2 accessible à partir de la réduction du CO₂. En effet, des électrocatalyseurs sélectifs ont été élaborés pour promouvoir la formation de liaisons C–C à partir de CO₂ avec un grand rendement faradique (allant jusqu'à 90 %) en l'absence d'eau.²³ Dans ce contexte, la réduction de l'acide oxalique pourrait fournir de nouvelles voies pour la conversion du CO₂ en composés C2.

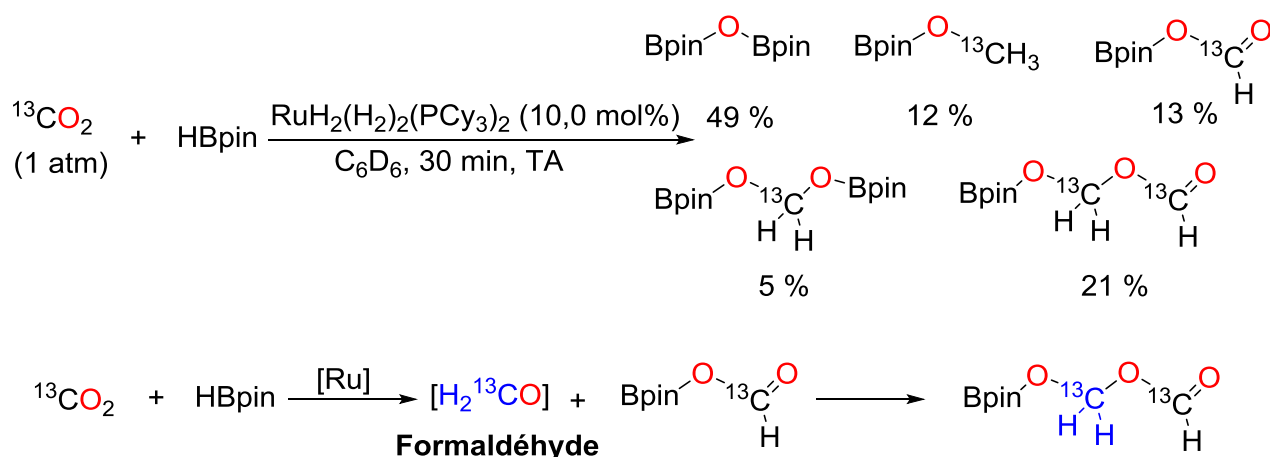


Schéma 6. Formation des produits de couplage à partir du CO₂ catalysée par RuH₂(H₂)₂(PCy₃)₂.^{22b}

I.2.2. Généralités sur l'acide oxalique et intérêt de sa valorisation

L'acide oxalique est l'acide dicarboxylique le plus simple. Il est principalement fabriqué par l'oxydation des glucides, en particulier le glucose, à l'aide de l'acide nitrique en présence du pentoxyde de vanadium et de Fe³⁺ (Schéma 7).²⁴

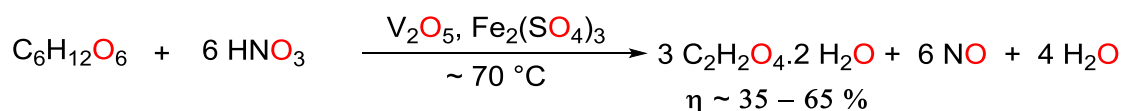


Schéma 7. Oxydation du glucose en acide oxalique dihydraté catalysée par le pentoxyde de vanadium et le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

L'acide oxalique est largement distribué dans le règne végétal et animal (presque toujours sous la forme de ses sels) et possède diverses applications industrielles notamment dans le domaine du blanchiment des textiles et de la pâte de bois ainsi que dans l'extraction des terres rares. La capacité mondiale de production de l'acide oxalique a augmenté d'environ 190 000 tonnes métriques entre 2007 et 2009 et la demande était d'environ 450 000 tonnes en 2009.²⁵ La Chine est le plus grand producteur, consommateur et exportateur de l'acide oxalique dans le monde en raison du grand marché des oxydes de terres rares (Fig. 5), pour lequel la demande en Chine était supérieure à 150 000 tonnes en 2010.²⁶

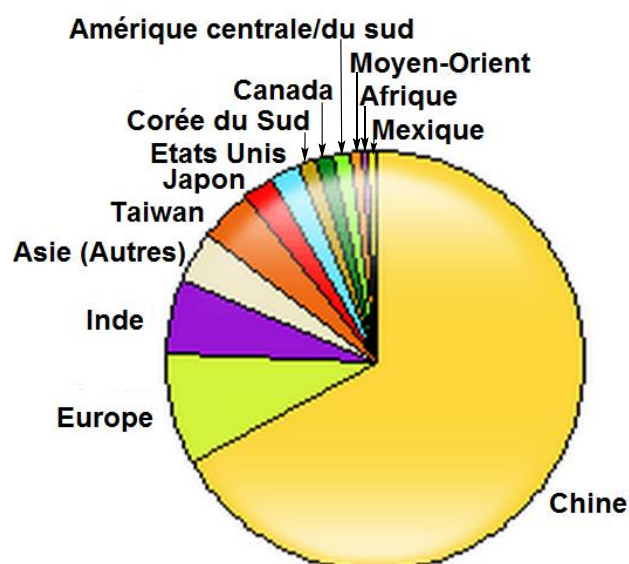


Figure 4. Distribution de la consommation mondiale d'acide oxalique en 2009 selon le rapport de l'IHS.²⁵

L'acide oxalique est utilisé dans la fabrication des colorants, l'industrie textile, certaines applications de détergents, l'industrie électronique et celle du cuir, et aussi comme agent de décapage, composant dans le traitement anodique des surfaces métalliques, agent de protection contre la rouille et les incrustations, ou encore dans le traitement de l'eau pour sa capacité à précipiter le calcium, dans les ruches comme acaricide contre le parasite *Varroa* ou dans la fabrication des circuits électroniques.²⁷

Dans l'industrie pharmaceutique, l'acide oxalique est utilisé principalement pour la purification des molécules biologiquement actives à travers la formation de complexes

oxalates, par exemple pour la production des antibiotiques de la classe des tétracyclines comme la tétracycline,²⁸ la chlortétracycline,²⁹ l'oxytétracycline³⁰ et d'autres médicaments.^{27a} Cependant l'utilisation de l'acide oxalique comme brique de construction en synthèse organique, pour ajouter deux atomes de carbone, semble être très peu exploitée. Or la réduction de cet acide pourrait fournir une large gamme de molécules intéressantes utilisées industriellement comme synthons C2, comme l'acide glyoxylique et le glyoxal (*vide infra*). En effet, les deux atomes de carbone C (+III) de l'acide oxalique peuvent subir chacun une réduction à six électrons pour produire de l'éthane ou une réduction séquentielle à deux électrons pour donner une variété de molécules fonctionnalisées contenant deux atomes de carbone. Comme représenté dans le Schéma 8, la réduction partielle de l'acide oxalique pourrait conduire à la formation de l'acide glyoxylique, du glyoxal, de l'acide glycolique, de l'éthylène glycol, de l'acétaldéhyde et de l'éthanol.

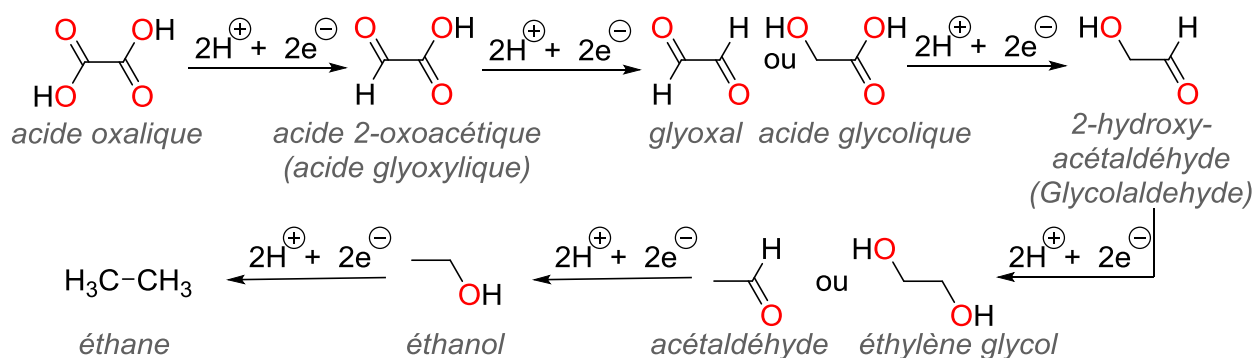


Schéma 8. Produits formés lors de la réduction séquentielle à 2 électrons de l'acide oxalique en éthane.

1.2.3. Les méthodes de réduction de l'acide oxalique dans la littérature

Bien que l'acide oxalique soit le plus souvent utilisé en tant que ligand dans l'extraction des terres rares,^{27a} la chimie de réduction de cet acide dicarboxylique simple reste un domaine largement inexploré. En fait, l'acide glyoxylique, l'acide glycolique et le glyoxal sont les principaux produits accessibles par réduction de l'acide oxalique (Schéma 9). Il est à noter qu'aucune méthode de réduction catalytique de l'acide oxalique n'a été développée jusqu'à présent.

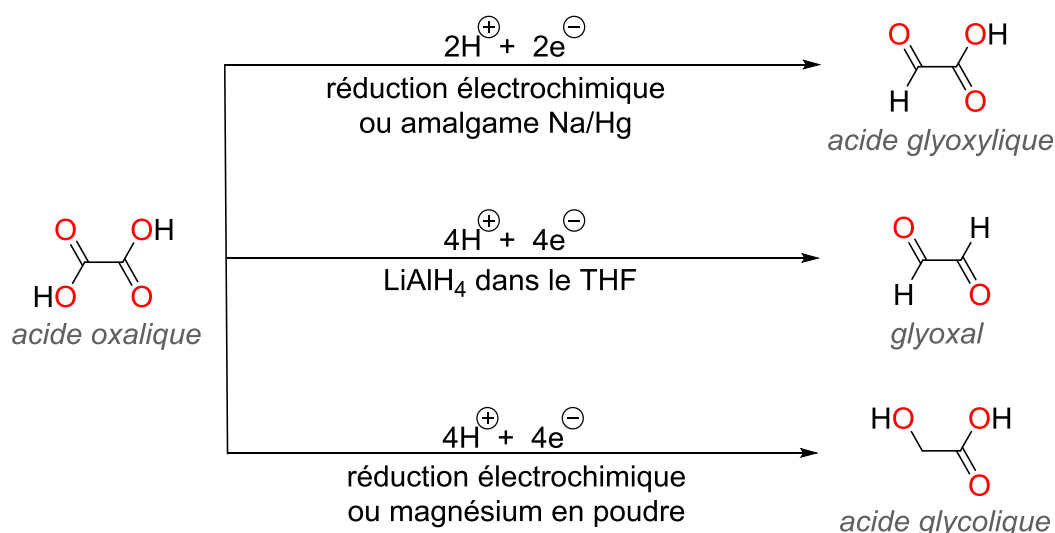


Schéma 9. Principales méthodes de réduction de l'acide oxalique décrites dans la littérature et principaux produits issus de cette réduction.

1.2.3.1. Réduction de l'acide oxalique en acide glyoxylique

Une des méthodes les plus utilisées pour la synthèse de l'acide glyoxylique est la réduction électrochimique de l'acide oxalique. Cette méthode est connue depuis 1869 et est généralement effectuée en milieu acide, à basse température (0 à 30 °C), avec des électrodes à hydrogène présentant des surtensions élevées.³¹ L'électro-réduction peut se réaliser parfois en présence d'un acide minéral protonique tel que l'acide sulfurique et avec une membrane échangeuse d'ions. L'électrolyte est généralement maintenu en circulation.³² A titre d'exemple, dans un brevet de la société Hoechst, les inventeurs ont employé une cathode en graphite et une anode en graphite recouverte de dioxyde de plomb. Après 36 h à 20 °C, l'acide glyoxylique a été obtenu avec un rendement chimique de 86,7 % et un rendement faradique de 81,6 %.³³

La deuxième méthode pour la production de l'acide glyoxylique à partir de l'acide oxalique a été décrite par Nakanishi et *al.* Elle consiste à traiter l'acide oxalique par un amalgame Na/Hg (1,2 %) dans l'eau à pH 1,5 – 2.³⁴

1.2.3.2. Réduction de l'acide oxalique en acide glycolique

La réduction de l'acide oxalique en acide glycolique a été réalisée par V. Calkins en utilisant du magnésium en poudre. Cette technique a été utilisée pour la quantification colorimétrique de l'acide oxalique basée sur la couleur produite lors de la réaction en milieu acide du 2,7-dihydroxynaphtalène avec l'acide glycolique.³⁵

De plus, un procédé industriel a été décrit par D. Andrzej pour la réduction de l'acide oxalique en acide glycolique. Ce processus implique une réduction électrochimique de l'acide oxalique entre 5 et 35 °C sur une cathode de mercure dans un électrolyseur à membrane. L'acide oxalique solide a été employé sous forme de suspension dans la solution de catholyte qui a été ajoutée à l'électrolyseur périodiquement ou en continu au cours de sa consommation.³⁶

1.2.3.3. Réduction de l'acide oxalique en glyoxal

L'acide oxalique ainsi que d'autres acides carboxyliques tels que l'acide salicylique ont été réduits en aldéhydes au moyen de LiAlH_4 dans le THF. La réduction est effectuée de préférence à 0 °C, mais lorsque l'encombrement stérique est grand, une température plus élevée et des quantités accrues de LiAlH_4 sont requises. Le rendement de la réduction de l'acide oxalique en glyoxal dans ces conditions (LiAlH_4 1,5 équiv, 3 à 5 h dans le THF) est de 50 %.³⁷

1.2.3.4. Réduction de l'acide oxalique en éthylène glycol

La littérature décrit des systèmes catalytiques développés pour la réduction des esters issus de l'acide oxalique (généralement le diméthyle oxalate).³⁸ La réduction s'effectue par hydrogénation à des températures élevées. Par exemple, Z. M. Yang et *al.* ont réussi à obtenir un rendement de 96 % en éthylène glycol lorsque la réaction d'hydrogénation était conduite entre 180 et 240 °C sous une pression de 2 MPa de H_2 dans le méthanol.³⁹

Il est à noter qu'aucun système permettant la réduction directe de l'acide oxalique en éthylène glycol n'est décrit.

1.2.4. Utilisation de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ pour la réduction sélective de l'acide oxalique

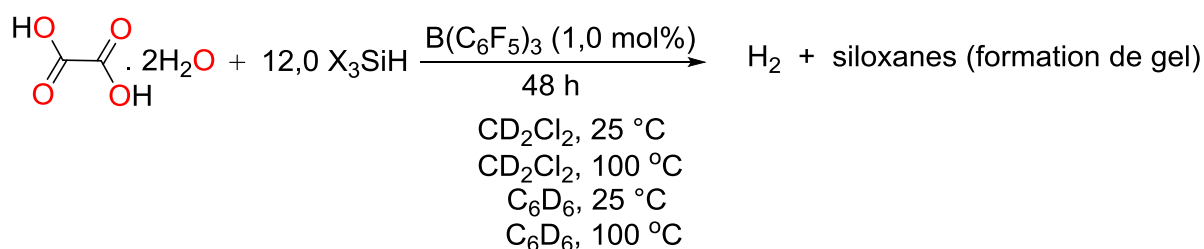
Les réactions d'hydrosilylation catalytiques ont montré une chimiosélectivité supérieure à celle des méthodes de réduction classiques impliquant des hydrures métalliques pour la réduction d'un large éventail de groupements carbonyle, y compris les acides carboxyliques.⁴⁰ En effet, le développement récent de catalyseurs moléculaires très actifs et sélectifs a permis d'utiliser avec succès des réactions d'hydrosilylation dans la réduction des esters, des acides carboxyliques, des amides et des urées.^{40c, 41} A titre d'exemple, Sortais, Darcel et *al.* ont développé des catalyseurs à base de NHC-Fe(0) (comme $[(\text{NHC})\text{Fe}(\text{CO})_4]$) pour promouvoir l'hydrosilylation sélective des esters en aldéhydes.^{41c} D'autre part, l'acide de

Lewis $B(C_6F_5)_3$ est un catalyseur d'hydrosilylation efficace pour la réduction sélective des dérivés carbonylés, notamment les acides carboxyliques, dans des conditions douces (voir I.1.2). Par conséquent, nous avons pensé que la conversion sélective de l'acide oxalique selon une réduction séquentielle à deux électrons pourrait être réalisée par hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$. Cette réaction permettrait d'accéder à de nombreuses molécules fonctionnalisées contenant deux atomes de carbone, et contribuerait ainsi à la valorisation du CO_2 . En outre, cet organocatalyseur pourrait être utilisé avec le polyméthylhydrosiloxane ($Me_3Si(OSiMeH)_nOSiMe_3$, PMHS) et le tétraméthylhydrosiloxane ($Me_2SiHOSiHMe_2$, TMDS), deux hydrosilanes qui sont des sous-produits de l'industrie des silicones, de faible coût (2 – 5 € par mole), stables vis-à-vis de l'humidité et non-toxiques.^{41g, 42}

I.3. Réactions d'hydrosilylation de l'acide oxalique avec $B(C_6F_5)_3$: résultats et discussion

I.3.1. Essais de réduction de l'acide oxalique dihydraté par hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$

Lors des premiers essais, l'acide oxalique dihydraté (commercial) a été utilisé comme réactif. Les réactions d'hydrosilylation ont été réalisées en utilisant $B(C_6F_5)_3$ comme catalyseur. L'addition d'un hydrosilane (choisi parmi $PhMe_2SiH$, PMHS, TMDS et $PhSiH_3$) dans la suspension dans le dichlorométhane entraîne la formation immédiate d'un gel avec dégagement d'hydrogène (Schéma 10). Le chauffage du mélange réactionnel à 100 °C et le changement de solvant n'ont eu aucun effet sur la réaction. Dans tous les cas, aucun produit de réduction n'a pu être détecté par CG-SM ou par RMN, et seuls les dérivés siloxanes ont pu être caractérisés. Cette dernière observation explique la formation des gels provoquée essentiellement par les polymères siloxanes issus de la réaction d'hydrolyse des hydrosilanes.



$X_3SiH = PhMe_2SiH, EtMe_2SiH, PMHS, TMDS$

Schéma 10. Essais de réduction de l'acide oxalique dihydraté en utilisant la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$.

Pour éviter la formation d'un gel et pour mieux contrôler la quantité d'acide oxalique ajoutée, ce dernier a été déshydraté. Après chauffage pendant 3 h à 60 °C et sous pression réduite, un solide blanc est formé (Schéma 11). Les analyses élémentaires et les spectres de RMN de la poudre suggèrent la formation quantitative de l'acide oxalique anhydre (Voir Partie Expérimentale 2.1). Par la suite, toutes les réactions ont été menées en utilisant cet acide oxalique anhydre.

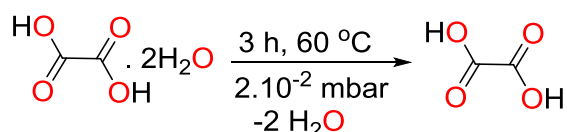


Schéma 11. Déshydratation de l'acide oxalique dihydraté.

I.3.2. Réduction de l'acide oxalique en éthane catalysée par $B(C_6F_5)_3$

La réduction complète de l'acide oxalique a été effectuée d'abord dans le chlorure de méthylène, en utilisant 4,3 équivalents de TMDS, soit un léger excès des fonctionnalités Si-H par rapport au substrat. Le catalyseur $B(C_6F_5)_3$ favorise la réduction de l'acide oxalique en éthane en 2 h, à 25 °C, avec une charge catalytique faible (1,0 % en moles) (Schéma 12). La formation quantitative d'éthane et d'hydrogène a été observée par RMN et chromatographie en phase gazeuse (voir Partie Expérimentale 2.9).

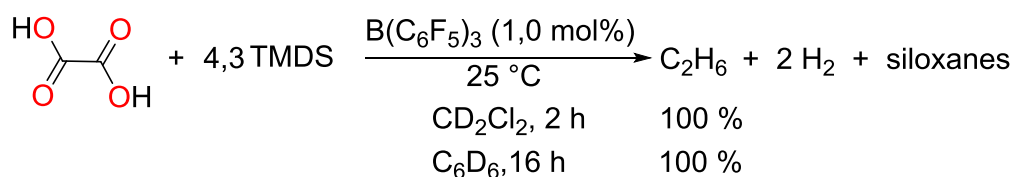


Schéma 12. Réduction de l'acide oxalique en éthane catalysée par $B(C_6F_5)_3$ avec TMDS comme réducteur.

Cette transformation représente le premier exemple de la réduction de l'acide oxalique en éthane. Il est à noter que le solvant joue un rôle important dans cette réaction d'hydrosilylation qui est beaucoup plus lente dans le benzène puisque 16 h sont alors nécessaires pour la réduction complète de l'acide oxalique en éthane (Schéma 12). Ce dernier a également été produit en utilisant le PMHS comme source d'hydrure (Schéma 13). Cependant, la conversion est alors plus faible que dans le cas du TMDS, probablement à cause de la formation concomitante d'un gel de siloxanes qui augmente la viscosité de la solution et empêche la conversion complète des réactifs figés dans le gel.

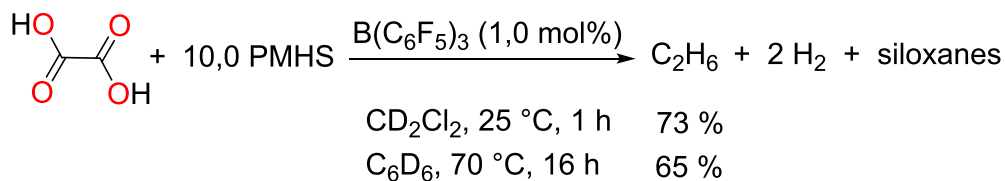


Schéma 13. Réduction de l'acide oxalique en éthane catalysée par $B(C_6F_5)_3$ avec PMHS comme réducteur.

Dans l'ensemble, cette réaction illustre la capacité de $B(C_6F_5)_3$ à promouvoir la réduction des différents groupes fonctionnels impliqués dans la réduction à 12 électrons de l'acide oxalique en éthane. En effet, pour accéder à l'éthane comme produit final, la réaction doit passer par des intermédiaires comportant des esters, des acétals et des éthers silylés. Malheureusement, aucun intermédiaire n'a pu être isolé lorsque le PMHS et le TMDS étaient utilisés comme

sources d'hydrures. Même dans le cas d'un défaut de silane, l'éthane est le seul produit détecté dans le milieu (Schéma 14).

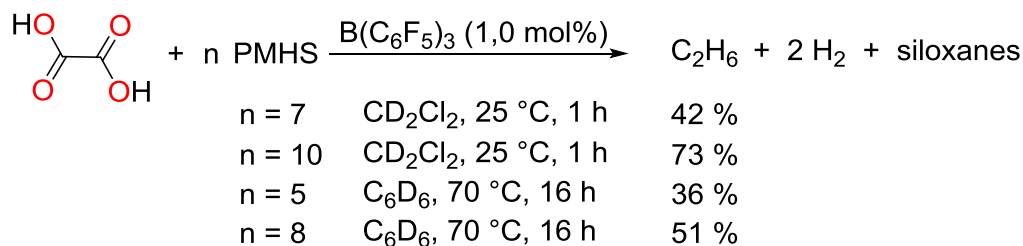
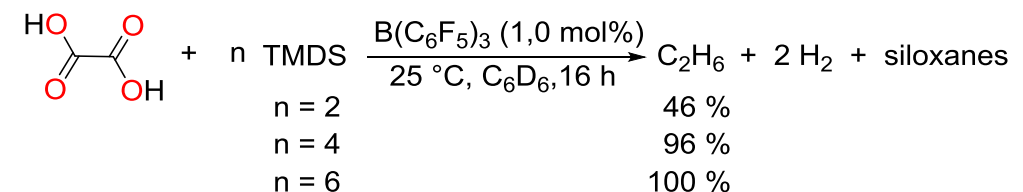


Schéma 14. Réduction de l'acide oxalique en éthane catalysée par B(C₆F₅)₃ en variant les conditions d'hydrosilylation.

Bien que l'éthane puisse être utilisé comme carburant ou comme un réactif utile pour la production de l'éthylène,⁴³ sa formation à partir de l'acide oxalique (ou du CO₂) n'est manifestement pas compétitive avec son extraction à partir de matières premières fossiles. Toutefois, la réduction partielle de l'acide oxalique en molécules possédant une ou plusieurs fonctionnalités peut présenter un grand intérêt car ces molécules peuvent être utilisées comme synthons C₂ pour la synthèse d'une grande variété de molécules organiques. Parmi les produits pouvant être obtenus à partir de la réduction de l'acide oxalique, l'acide glyoxylique et le glyoxal sont particulièrement intéressants d'un point de vue industriel pour la synthèse d'autres produits chimiques (Fig. 6 et 7).^{44, 45}

Les applications industrielles les plus marquantes de l'acide glyoxylique sont:

- La synthèse de la vanilline par réaction de condensation avec le gaiacol (voir IV.2.2).⁴⁶
- La synthèse de la 4-hydroxyphénylglycine, un intermédiaire dans la préparation de l'antibiotique semi synthétique amoxicilline, par réaction entre l'acide glyoxylique, le phénol et l'ammoniac.⁴⁴
- La synthèse de l'acide 4-hydroxyphénylacétique, un précurseur du médicament aténolol (β bloquant).⁴⁷

- La synthèse de l'acide acrylamidoglycolique, utilisé comme un agent de réticulation copolymérisable, obtenu lors de la réaction en milieu légèrement alcalin de l'acide glyoxylique avec l'acrylamide.⁴⁸

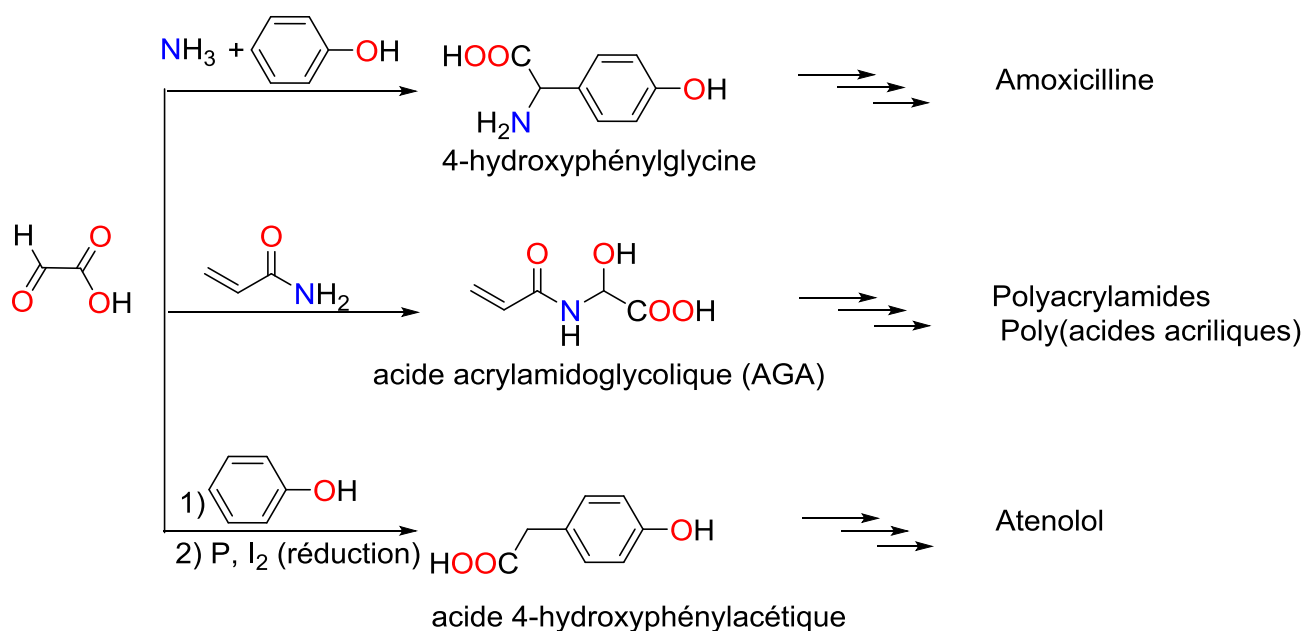


Figure 5. Quelques applications industrielles intéressantes de l'acide glyoxylique.

Les applications industrielles les plus marquantes du glyoxal (production mondiale de 120 à 170×10^3 tonnes en 2002) sont :⁴⁵

- La réticulation des polymères fonctionnalisés tels que la cellulose, les polyacrylamides, les poly(vinylalcools).⁴⁹
- La formation des composés hétérocycliques utilisés pour la production de résines qui confèrent une résistance au froissement des textiles. La réaction procède par la formation d'un intermédiaire 4,5-dihydroxy-2-imidazolidinone (DHEU) et ses dérivés hydroxyméthyle (DMDHEU). Après la polymérisation, les éthers du DMDHEU sont parmi les résines les plus efficaces pour rendre infroissables les textiles à base de coton.⁴⁵
- La production du bisacrylamide et du tétraallylacétal qui sont deux molécules utilisées comme agents de réticulation.⁵⁰
- La production des glyoxalbisacrylamides qui sont employés pour la fonctionnalisation des résines échangeuses d'ions et pour le traitement des textiles.⁵⁰
- La production en chimie fine de divers composés hétérocycliques dont le tétraacétylglycolurile, des imidazoles tels que le métronidazole qui est efficace contre

les bactéries anaérobies, et les dérivés de la pyrazine comme la sulfapyrazine, la thionazine, et la pyrazinamide.⁴⁵

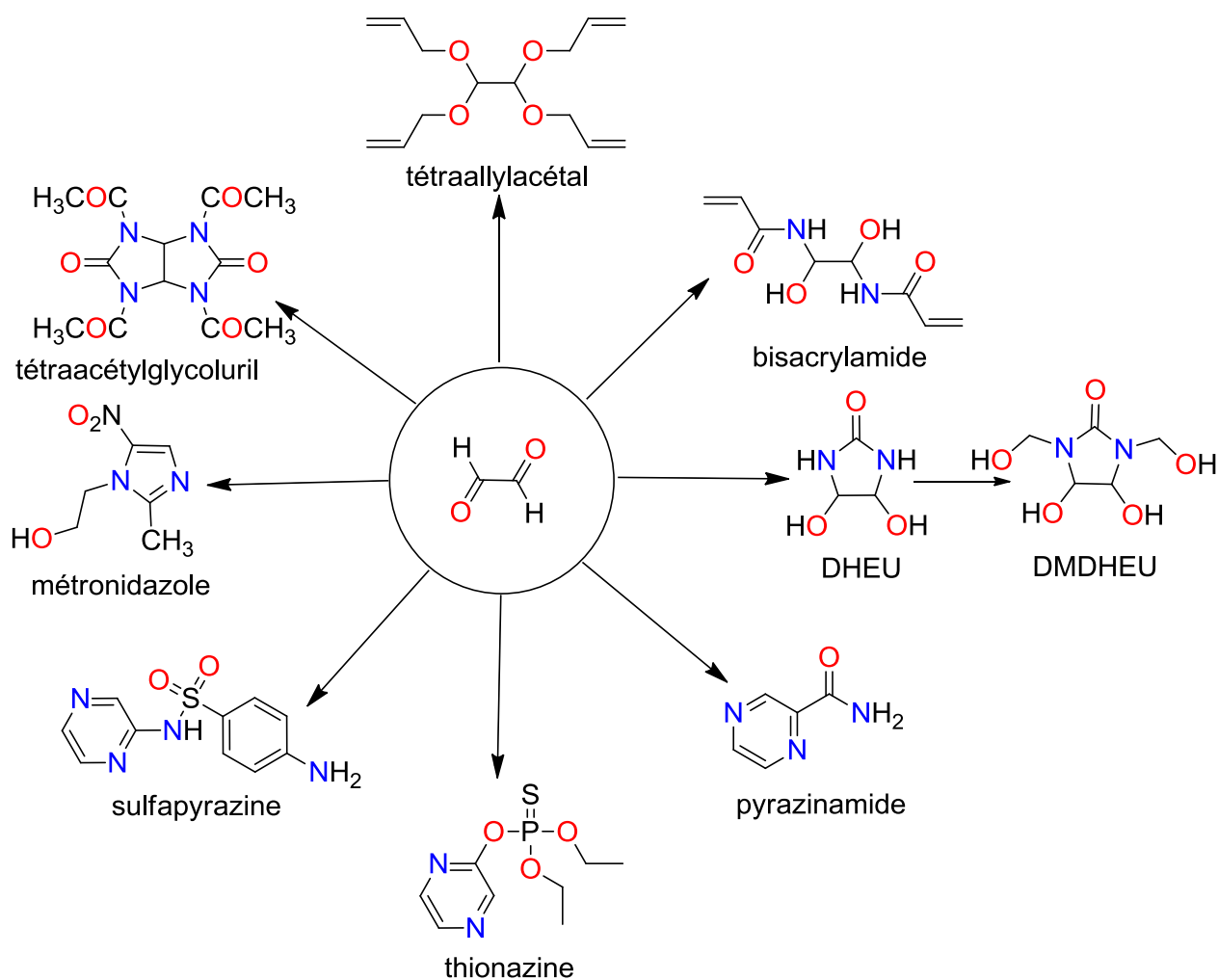


Figure 6. Quelques utilisations industrielles du glyoxal.

I.3.3. Réduction de l'acide oxalique à $2e^-$ en composés 1 et 2 par la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$

La réduction partielle de l'acide oxalique a été explorée en se basant sur ce qui précède. L'hydrosilane Et_3SiH , ayant une réactivité chimique plus faible que TMSD et PMHS,^{7b, 10a} a été utilisé en quantité variable pour la réduction séquentielle de l'acide oxalique. L'addition de 3,0 équivalents de Et_3SiH à une solution d'acide oxalique dans CD_2Cl_2 anhydre, en présence de 1,0 mol% de $B(C_6F_5)_3$, conduit à la formation rapide du composé **1** avec 61 % de rendement (Schéma 15). Ce résultat est en accord avec les conclusions antérieures de Brookhart et *al.* sur les réactions d'hydrosilylation catalysées par $B(C_6F_5)_3$. En

effet, ces auteurs ont démontré que les acides carboxyliques peuvent être convertis de manière efficace en acétals silylés en utilisant la réaction d'hydrosilylation catalysées par $B(C_6F_5)_3$.^{10a}

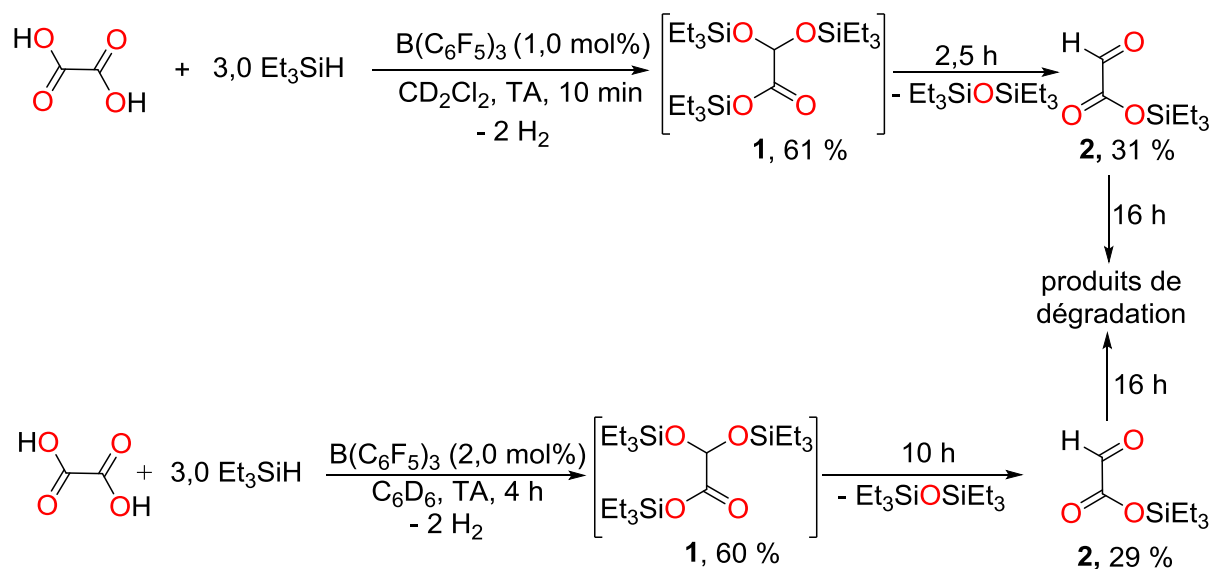


Schéma 15. Réduction de l'acide oxalique en composé 1 et 2 catalysée par $B(C_6F_5)_3$ avec Et_3SiH comme réducteur.

La même réaction de formation du composé **1** se déroule dans C_6D_6 comme solvant, avec une cinétique plus lente (*vide infra*). Le groupement acétal du composé **1** élimine rapidement une molécule de $Et_3SiOSiEt_3$ pour donner le triéthylsilyle-2-oxoacétate **2** avec des rendements variant de 29 à 31 % selon le solvant utilisé (Schéma 15). Les composés **1** et **2** sont les dérivés silylés de l'acide 2-oxoacétique (acide glyoxylique) et leur formation illustre le potentiel de la réaction d'hydrosilylation catalytique dans la promotion de la réduction contrôlée de l'acide oxalique. Bien que le composé **2** soit instable et se dégrade en des produits non identifiés, le composé **1** a pu être préparé avec un rendement quantitatif par la réduction catalytique de l'acide oxalique avec 3,5 équivalents de Et_3SiH dans C_6D_6 (Schéma 16). L'excès de Et_3SiH ainsi que la cinétique plus lente de la réaction dans C_6D_6 contribuent à la stabilisation de l'intermédiaire **1** qui n'évolue pas (en composé **2** ou autre) dans le milieu réactionnel.

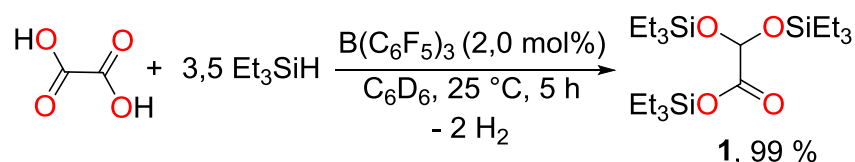


Schéma 16. Réduction sélective de l'acide oxalique en composé 1 catalysée par $B(C_6F_5)_3$ avec Et_3SiH comme réducteur.

D'autre part, la conversion de l'acide oxalique en **1** est accompagnée par la formation de H_2 résultant de la déshydrogénation des groupes OH du diacide (observée par RMN 1H). La

silylation des fonctions acides carboxyliques précède probablement la réduction de l'acide oxalique, bien que les composés intermédiaires mono- et bis-(triéthylsilyle)oxalates n'aient pas pu être détectés.

Toutefois, la pré-activation de l'acide oxalique peut être obtenue de façon indépendante par la réaction de ce substrat avec deux équivalents de Me_3SiCl_3 pour fournir l'oxalate disilylé **3** (voir Partie Expérimentale 2.5). Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C de **3** sont en accord avec les données de la littérature pour le même composé.⁵¹ La structure cristalline du composé **3** a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal (Fig. 8). L'angle de torsion O2–C1–C2–O4 est de $121,36(18)^\circ$ [et l'angle dièdre entre les plans définis par O1/O2/C1 et O3/O4/C2 est de $56,49(12)^\circ$]. Cette structure est le seul exemple contenant le motif $R_3\text{SiOC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{OSiR}_3$ répertorié dans la banque de données cristallographiques de Cambridge (CSD, Version 5.36),⁵² mais environ 50 structures contenant le motif $\text{ROC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$, avec des groupements R et R' identiques ou différents et présentant des encombrements stériques variables, sont connues, dans lesquelles l'angle de torsion $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ varie entre 0 et 180° , avec une forte prédominance des angles autour de 180° (anti). Seuls deux composés présentent des angles proches de celui mesuré dans **3**, avec des valeurs de $128,8$ et $127,3^\circ$, et tous deux ont des substituants très encombrants.⁵³

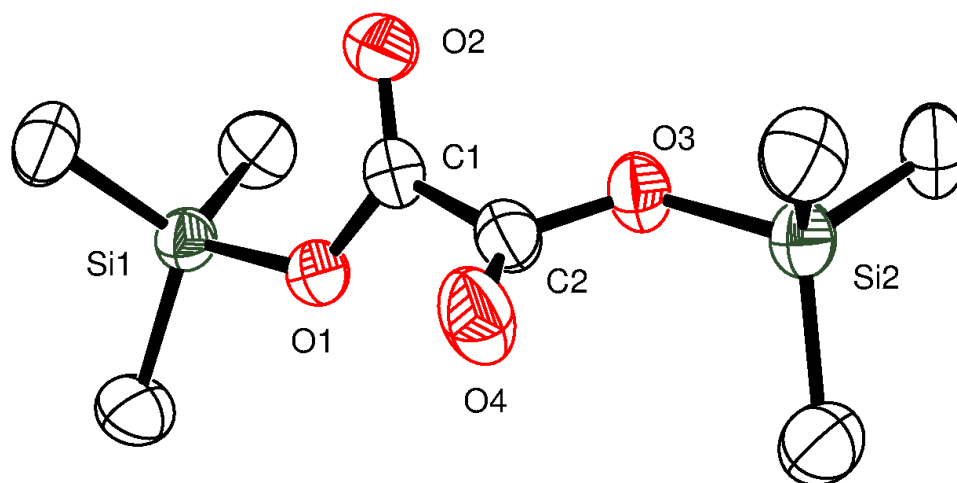


Figure 7. Vue ORTEP de la structure cristalline de 3. Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50 %. Longueurs de liaisons (Å) et angles ($^\circ$): C2–O4 1,197(2) ; C1–O2 1,200(2) ; C1–C2 1,524 (2) ; Si1–O1 1,720(1) ; Si2–O3 1,721(1) ; C1–C2–O4 122,12(13) ; C2–C1–O2 122,29(13) ; C1–C2–O3 111,91(12) ; C2–C1–O1 111,63(12) ; Si2–O3–C2 124,38(10) ; Si1–O1–C1 123,96(9).

Comme le montre le schéma 17, la réduction de **3** avec 1,0 équivalent de Et₃SiH et 2,0 mol% de B(C₆F₅)₃ donne des résultats identiques à ceux obtenus lors de la réduction de l'acide oxalique en présence de 3,0 équivalents de Et₃SiH. Ceci confirme l'implication d'une espèce silyloxalate comme intermédiaire dans la formation du composé **1**.



Schéma 17. Réduction sélective du composé **3 en **1'** et **2'** catalysée par B(C₆F₅)₃ avec Et₃SiH comme réducteur.**

1.3.3.1. Discussion du mécanisme de la réduction de l'acide oxalique en composé **1**

Le mécanisme proposé est basé sur les études réalisées par le groupe de Piers. (voir I.1.3). Ces auteurs ont déduit que la réaction d'hydrosilylation des groupes carbonyle catalysée par B(C₆F₅)₃ implique la formation d'une paire d'ions dans laquelle la fonction carbonyle est activée par coordination à un cation silylium, tandis que le réducteur actif est l'anion HB(C₆F₅)₃⁻.¹⁴ Comme cette étape d'activation de la fonction carbonyle est cinétiquement déterminante d'après Piers et *al.*, la formation de cette paire d'ions devrait être plus favorisée dans un solvant polaire, ce qui expliquerait pourquoi les vitesses de réaction sont plus grandes dans le dichlorométhane que dans le benzène. En effet, la constante diélectrique qui est un indicateur de la capacité du solvant à stabiliser les espèces chargées est quatre fois plus grande pour le dichlorométhane ($\epsilon = 8,9$) que pour le benzène ($\epsilon = 2,3$).⁵⁴ Le mécanisme proposé pour la réduction de l'acide oxalique en **1** est présenté dans la Figure 9. La réaction commence par la déshydrogénation rapide de l'acide oxalique pour former l'intermédiaire disilylé **3**. Le doublet non liant de la fonction carbonyle joue ensuite le rôle de base et facilite le transfert de l'hydruire du silane sur B(C₆F₅)₃. Après l'activation de la fonction carbonyle par le silicium, cette dernière est réduite rapidement par le borohydrure HB(C₆F₅)₃⁻ pour donner le composé **1**.

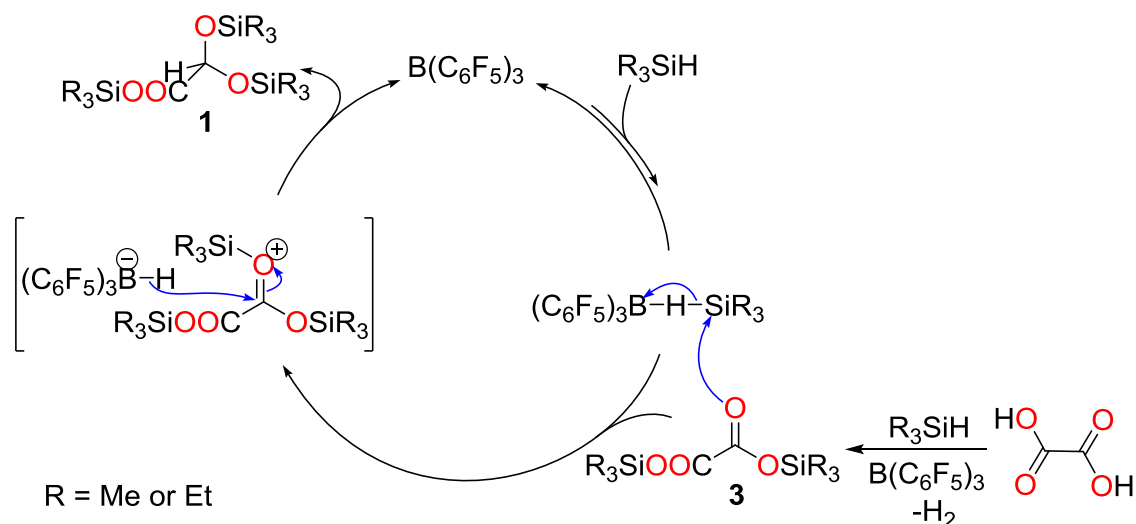


Figure 8. Mécanisme proposé pour la réduction de **3** en **1**, basé sur les études mécanistiques réalisées par Piers *et al.*

I.3.4. Réduction de l'acide oxalique à $4e^-$ et à $6e^-$ par la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$

L'acide oxalique a montré une différence de réactivité vis-à-vis du système $B(C_6F_5)_3$ - Et_3SiH et ceci en fonction du type de solvant utilisé.

I.3.4.1. Cas des réactions se déroulant dans le dichlorométhane

Formellement, la réduction à 4 électrons de l'acide oxalique peut conduire à deux composés, à savoir le glyoxal ou l'acide glycolique (Schéma 8). L'utilisation de 4,0 équivalents de Et_3SiH dans la réaction d'hydrosilylation de l'acide oxalique conduit à l'obtention du produit **1** avec un rendement quantitatif, après 1 h à 25 °C. Le mélange réactionnel évolue ensuite lentement, jusqu'à ce que l'agent réducteur soit entièrement consommé, pour donner un mélange de **1** et de **4** dans les proportions 54 : 45, après 16 h (Schéma 18). Le composé **4**, qui a été caractérisé par spectroscopie RMN 1H et ^{13}C , constitue une forme silylée du 2-hydroxyacétaldéhyde et, par conséquent, un produit de la réduction à 6 électrons de l'acide oxalique.

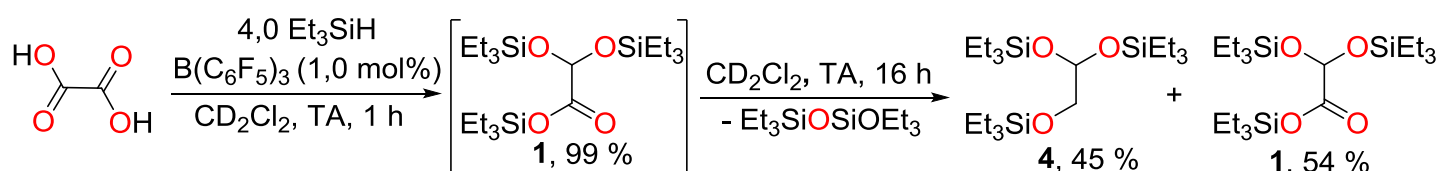


Schéma 18. Réduction de l'acide oxalique en un mélange de composés (**1** et **4**) catalysée par $B(C_6F_5)_3$ avec Et_3SiH comme réducteur.

L'avancement de la transformation de l'acide oxalique en composé **4** en fonction du taux catalytique de $B(C_6F_5)_3$ montre qu'une conversion quasi quantitative est obtenue en utilisant 5,0 mol% de catalyseur (Fig. 10). Par conséquent, en utilisant 5,2 équivalents de Et_3SiH et 5,0 mol% de $B(C_6F_5)_3$, le composé **4** a été obtenu avec un rendement quantitatif par réduction de l'acide oxalique dans CD_2Cl_2 , en 1 h à 25 °C (Schéma 19).

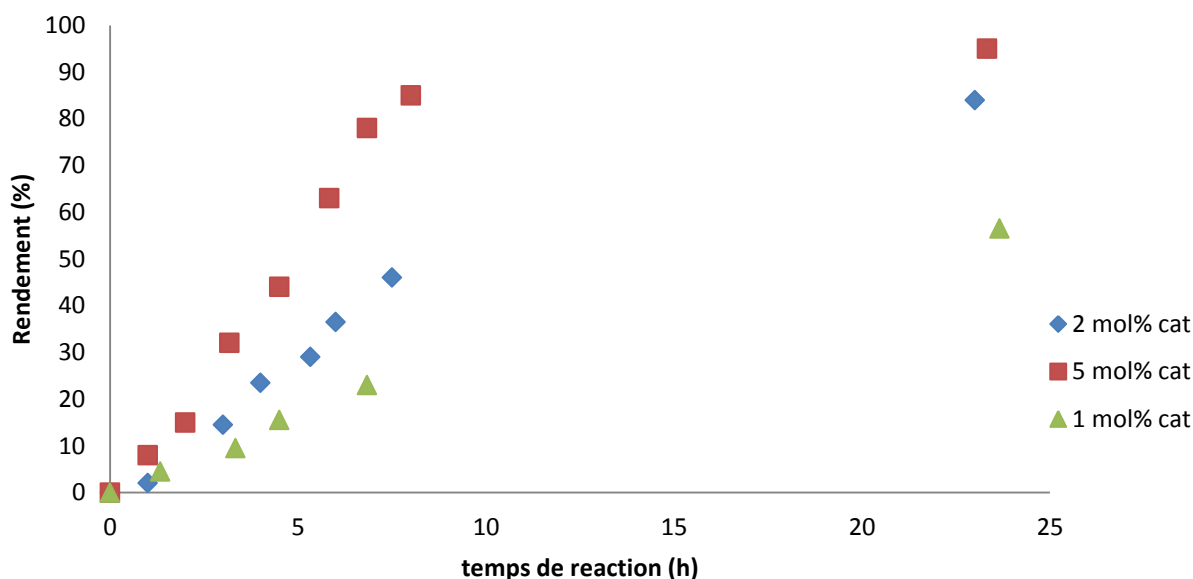


Figure 9. Avancement de la transformation de **1** en **4** en fonction du taux catalytique de $B(C_6F_5)_3$.

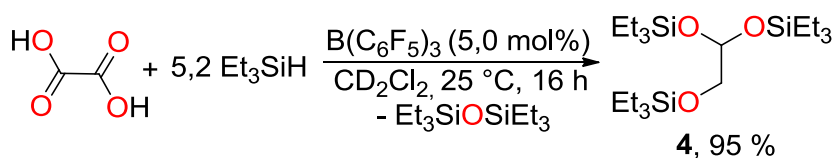


Schéma 19. Réduction sélective de l'acide oxalique en **4** catalysée par $B(C_6F_5)_3$ avec Et_3SiH comme réducteur.

La réaction d'hydrosilylation de l'acide oxalique dans les conditions optimisées a été suivie par spectroscopie RMN (Fig. 11). La première étape de formation du composé **1** est rapide et s'effectue en 1 h, alors que la deuxième étape de réduction de **1** en **4** est relativement lente (16 h pour 95 % de conversion). L'étude cinétique de la transformation de **1** en **4** a été réalisée en se basant sur les données RMN (Fig. 12). Il est à noter qu'aucun composé intermédiaire n'a pu être observé dans cette dernière réaction. Ces résultats suggèrent que, dans le CD_2Cl_2 , la réaction d'hydrosilylation avec Et_3SiH passe par un intermédiaire issu de la réduction à 4 électrons possédant une réactivité accrue vis-à-vis de la réduction, ce qui conduit à l'accumulation du composé **4**. En effet, **4** est le produit résultant de la réduction à 6 électrons

de l'acide oxalique. Ce composé constitue le produit final dans l'hydrosilylation de l'acide oxalique avec Et_3SiH et aucun dégagement d'éthane (ni formation d'éthoxysilane) n'a été observé lorsque l'acide oxalique a été amené à réagir avec un excès de Et_3SiH (> 15 équiv.) et 10,0 % en moles de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, même après 48 h à 100 °C.

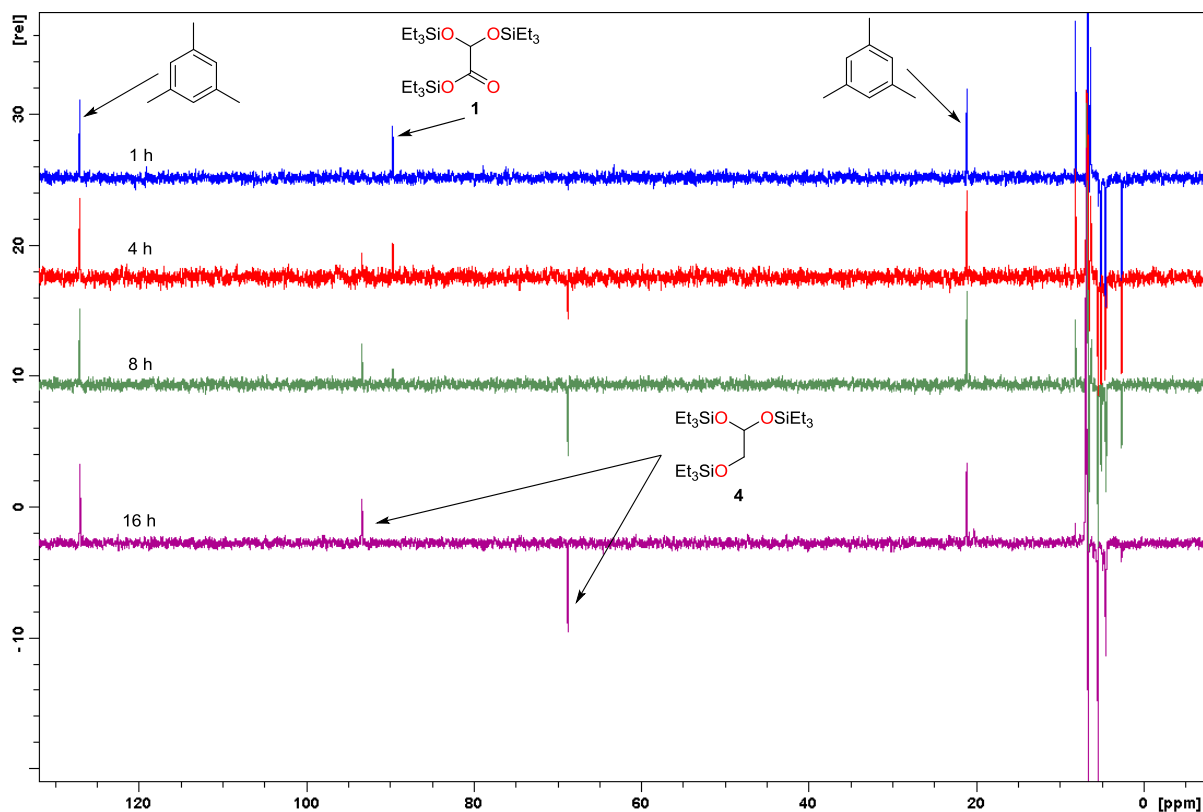


Figure 10. Analyse DEPT 135 de la transformation sélective de l'acide oxalique en composé 4 en passant par l'intermédiaire 1.

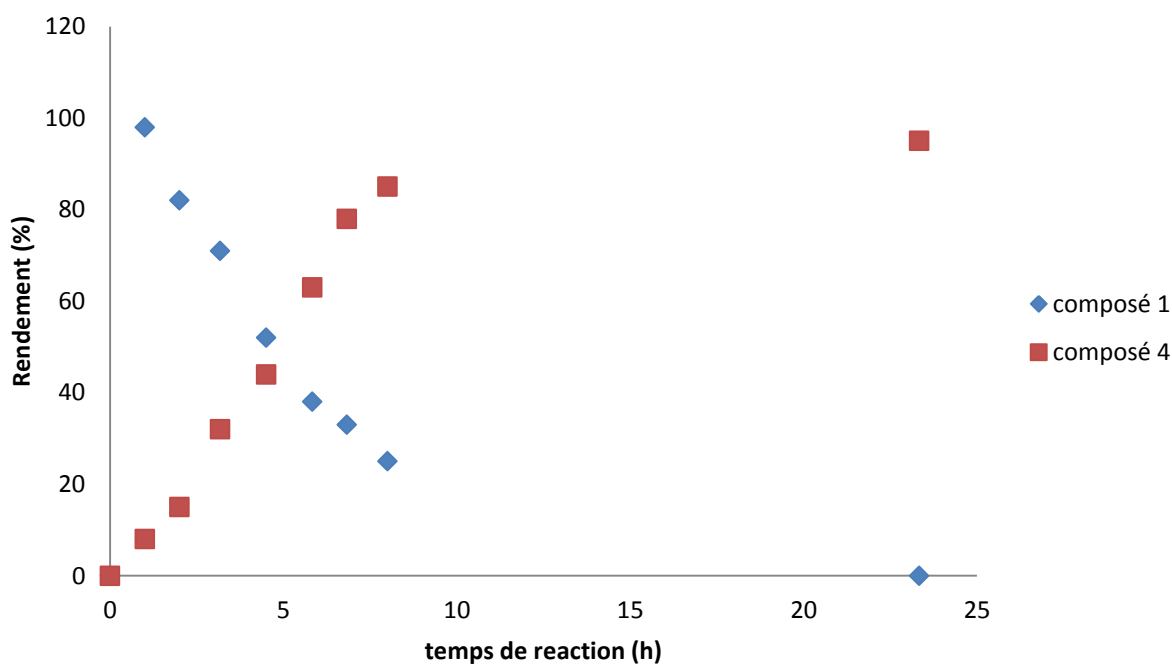


Figure 11. Variation des rendements des composés 1 et 4 en fonction du temps, lors de la transformation de 1 en 3 dans les conditions optimisées.

Il est à noter que le traitement du produit **3** avec 3,2 équivalents de Et_3SiH en présence de 5,0 mol% de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ fournit avec 80 % de rendement le composé **4'**, analogue du composé **4**, en passant par l'intermédiaire **1'** (Schéma 20).

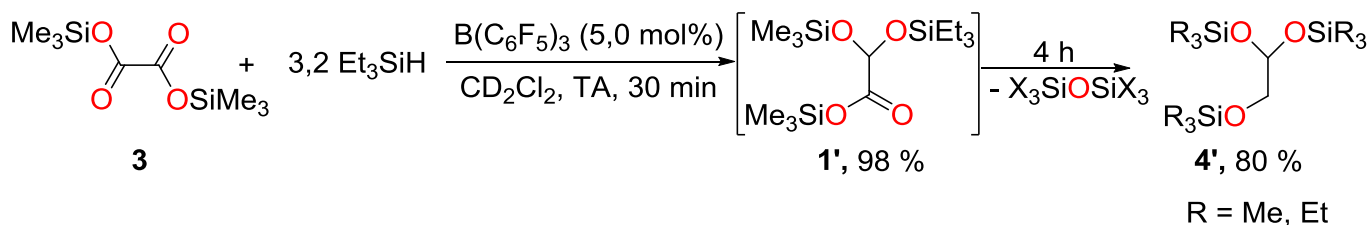


Schéma 20. Réduction du composé **3** en composé **4'** catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ avec Et_3SiH comme réducteur.

D'autre part, le traitement de l'acide oxalique dihydraté avec un grand excès de Et_3SiH (20 équiv.) en présence de 5,0 mol% $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dans le dichlorométhane n'a pas conduit à la formation de gel, et le composé **4** a été obtenu avec un rendement de 93 % (Schéma 21). Malgré la présence d'un large excès du réducteur, aucune réduction supplémentaire n'a été observée, même en effectuant la réaction sous pression réduite et à 100 °C.

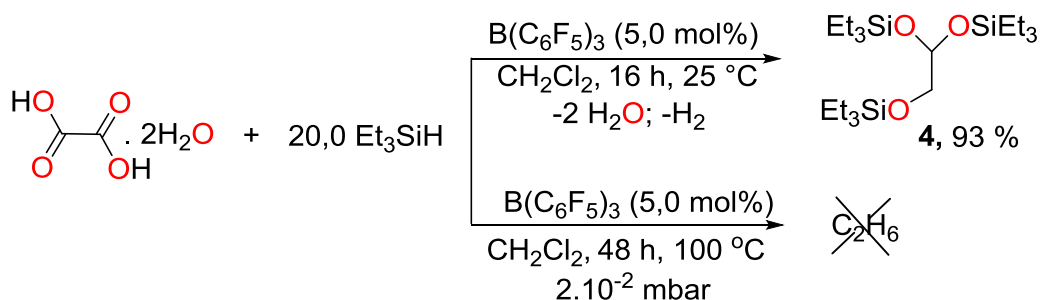


Schéma 21. Réduction sélective de l'acide oxalique dihydraté en **4** catalysée par $B(C_6F_5)_3$ avec Et_3SiH comme réducteur.

1.3.4.2. Cas des réactions se déroulant dans le benzène

La réaction d'hydrosilylation de l'acide oxalique catalysée par $B(C_6F_5)_3$ est beaucoup plus lente dans le benzène, et conduit à une chimiosélectivité différente. En effet, le composé **5** a été formé avec un rendement de 90 % après 50 h à 25 °C, lors de la réduction de l'acide oxalique avec 4,2 équivalents de Et_3SiH et 7,5 % en moles de $B(C_6F_5)_3$ (Schéma 22). Le produit **5** est issu de la réduction à 4 électrons de l'acide oxalique. Il est instable dans CD_2Cl_2 (voir I.3.4.1), et nécessite des conditions réactionnelles plus dures pour être formé dans C_6D_6 .

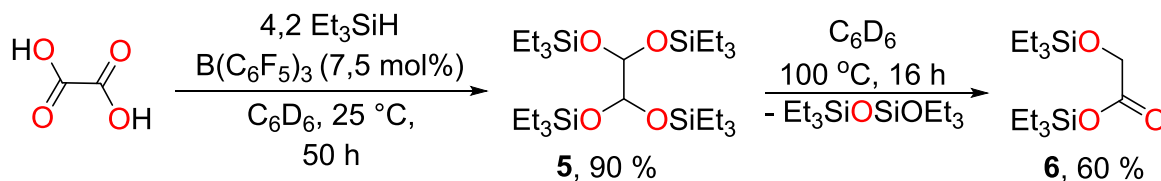


Schéma 22. Réduction sélective de l'acide oxalique en composés **5** et **6** catalysée par $B(C_6F_5)_3$ avec Et_3SiH comme réducteur.

Ce produit de réduction à 4 électrons évolue lentement lors du chauffage à 100 °C pour donner le composé **6**, avec élimination concomitante de $Et_3SiOSiEt_3$ (Schéma 22). Les deux composés **5** et **6** sont formellement des produits de réduction de l'acide oxalique à 4 électrons et les formes silylées du glyoxal et de l'acide glycolique, respectivement. La tautomérie redox (ou dismutation intramoléculaire) mise en jeu dans la conversion de **5** en **6** est inhabituelle, puisque le glyoxal et l'acide glycolique sont des composés stables qui ne s'interconvertissent pas à 100 °C. Récemment, la conversion du glyoxal en acide glycolique a été signalée pour la première fois par Mondelli, Pérez-Ramirez et *al.*⁵⁵ Ces auteurs ont montré qu'en utilisant des zéolithes comme catalyseurs acides de Lewis, le glyoxal pouvait subir entre 90 et 100 °C une séquence intramoléculaire d'oxydation d'Oppenauer⁵⁶ et de réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley⁵⁷ (MPV/O) pour produire de l'acide glycolique.⁵⁵ Le mécanisme proposé est basé sur la transposition 1,2 de l'atome d'hydrogène qui a été mise en évidence par des réactions de

marquage isotopique au deutérium. Ce mécanisme repose sur une oxydation de la fonction α -hydroxyle du glyoxal hydrolysé et une réduction du groupe carbonyle adjacent pour former l'acide glycolique (Schéma 23).

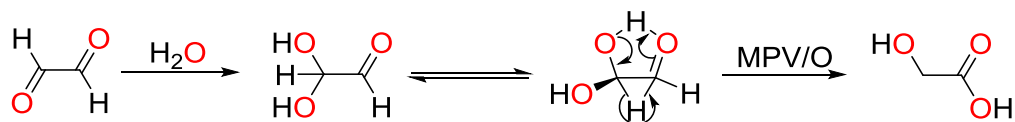


Schéma 23. Mécanisme proposé par le groupe de Pérez-Ramirez pour la conversion du glyoxal en acide glycolique.

Selon ces résultats, il est probable que la formation du composé **6** résulte de la transposition 1,2 de l'atome d'hydrogène dans le composé **5** selon un mécanisme MPV/O. Il est à noter que dans le benzène, les composés **5** et **6** sont les produits finaux de la réaction d'hydrosilylation de l'acide oxalique. En effet, le composé **4**, l'éthane ou les dérivés éthoxy silanes ne sont pas formés lorsque l'acide oxalique est mis en présence de 10,0 équivalents de Et_3SiH et 10,0 mol% de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ à 100 °C. D'autre part, la conversion du composé **3** dans C_6D_6 conduit à la formation de **5'**, analogue du composé **5**, ce qui confirme le passage par l'oxalate disilylé lors de la formation de ce dernier.

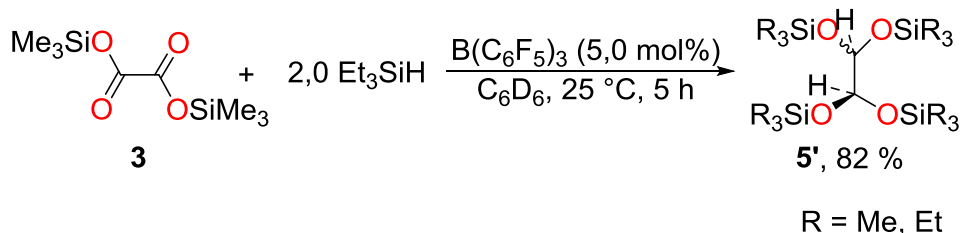


Schéma 24. Réduction du composé 3 en 5' catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ avec Et_3SiH comme réducteur.

I.3.5. Essais d'hydrolyse des composés issus de la réaction d'hydrosilylation de l'acide oxalique catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Les composés **1**, **2**, **4**, **5** et **6** sont des produits chimiques fonctionnalisés possédant deux atomes de carbone et pouvant être utilisés comme synthons C_2 pour la synthèse d'autres molécules plus complexes (voir I.3.2). Pour ce faire, la réaction de dé-silylation de ces composés a été explorée de manière à libérer l'acide 2-oxoacétique, le glyoxal, l'acide glycolique et le 2-hydroxyacétaldéhyde. Cependant, les méthodes classiques impliquant des conditions acides (comme HCl dans le THF), basiques (comme KOH dans le méthanol) ou utilisant un fluorure (comme le TBAF) se sont avérées infructueuses et la dégradation complète des produits organiques a été observée par spectroscopie de RMN. En outre, **1**, **2**, **4**,

5 et **6** sont très sensibles à l'humidité et se dégradent facilement sous pression réduite pour former des produits non identifiés. Des essais de piégeage des composés **1**, **2**, **4** et **5** sous forme d'hydrazones en utilisant le réactif de Brady⁵⁸ [0,15 g de 2,4-dinitrophénylhydrazine (30 % H₂O), 0,5 mL de H₂SO₄ concentré, 0,75 mL de H₂O et 2,5 mL d'EtOH] ont été réalisés mais aucun produit issu de la réduction de l'acide oxalique n'a pu être isolé.

I.4. Conclusion

Durant la dernière décennie, un énorme progrès a été réalisé dans la compréhension des réactions d'hydrosilylation catalysées par $B(C_6F_5)_3$. Ce dernier a été d'abord employé comme un activateur de catalyseur de Ziegler-Natta en phase homogène, et son utilisation a été étendue à d'autres réactions de la chimie organique et organométallique, en particulier l'hydrosilylation. Cette réaction organocatalytique qui a d'abord été étudiée par le groupe de Piers, a rapidement suscité un intérêt considérable de la part de plusieurs groupes de recherche dans le monde. En effet, l'importance de cette réaction réside dans le fait qu'elle ouvre de nouvelles voies de synthèse pour moduler le degré d'oxydation d'une large gamme de produits chimiques, en utilisant des conditions douces. L'emploi de $B(C_6F_5)_3$ comme catalyseur dans la réaction d'hydrosilylation a permis la réduction d'une grande variété de substrats organiques comme les éthers, les alcools, les aldéhydes, les imines, les acides carboxyliques, les esters et récemment les amides et les carbonates. Toutefois, malgré ses avantages, cette réaction n'a été considérée que récemment pour la valorisation des composés biosourcés et des déchets polymériques.

L'acide oxalique constitue une porte très intéressante pour accéder à des composés contenant deux atomes de carbone et pouvant être utilisés dans la synthèse de produits complexes. Ce composé est produit à grande échelle dans le monde (450 000 tonnes métriques en 2009) et est le plus souvent utilisé en tant que ligand dans l'extraction des terres rares. De plus, l'acide oxalique est l'un des principaux sous-produits pouvant être obtenus à partir de la réduction électrochimique du CO_2 . Toutefois, l'utilisation de l'acide oxalique comme synthon C2 en chimie fine n'a guère été exploitée. Dans ce contexte, la réduction de l'acide oxalique pour ouvrir de nouvelles voies à la valorisation du CO_2 a été réalisée par le biais de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$. Bien que l'hydrosilylation des acides carboxyliques monofonctionnels ait été réalisée avec succès en utilisant $B(C_6F_5)_3$ comme catalyseur, il semble que la réduction d'un acide di-carboxylique suive un cours différent. En effet, les produits issus de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ dépendent de plusieurs paramètres, essentiellement de la nature du solvant et de la nature et la quantité de l'hydrosilane employés.

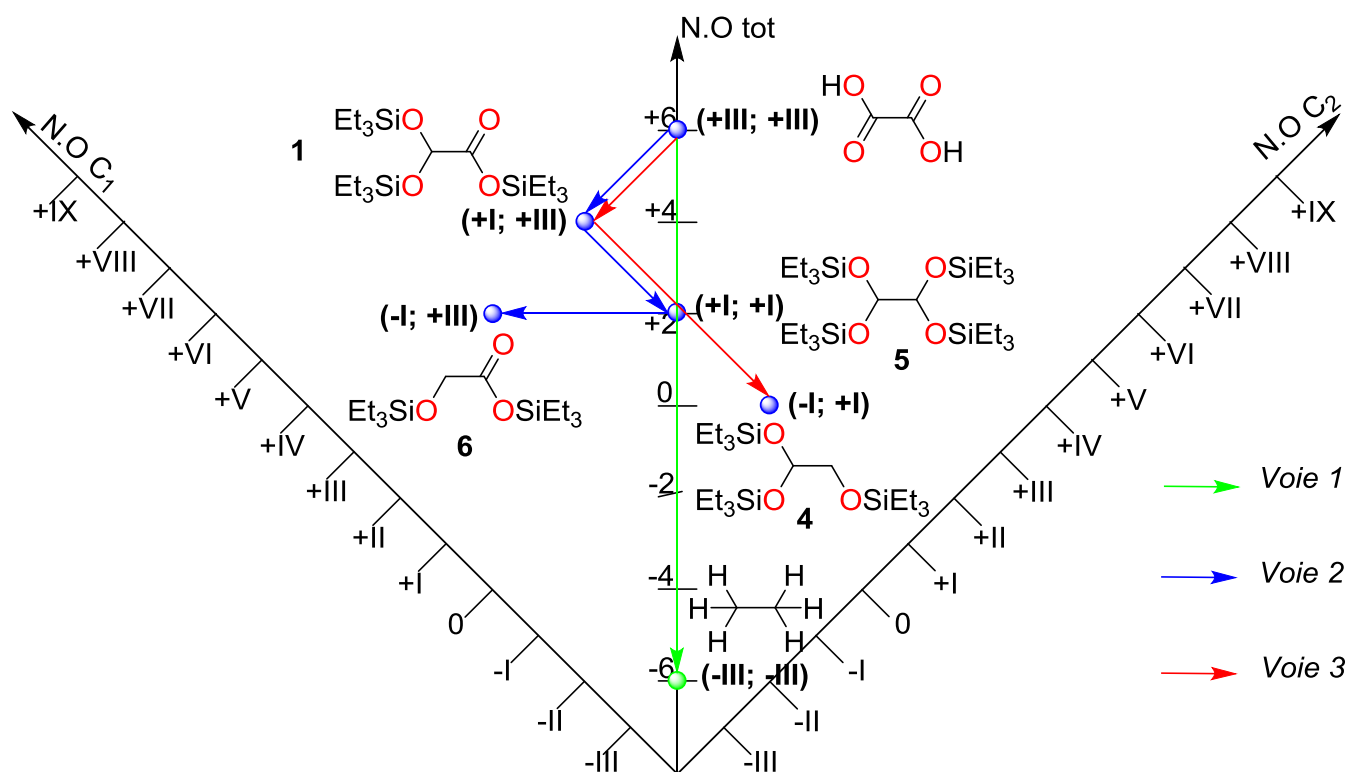


Figure 12. Les trois chemins réactionnels permettant l'obtention des différents composés C_2 à partir de l'hydrosilylation de l'acide oxalique catalysée par $B(C_6F_5)_3$. $N.O_{C_1}$: degré d'oxydation du carbone 1 dans la molécule. $N.O_{C_2}$: degré d'oxydation du carbone 2 dans la molécule. $N.O_{tot}$: somme des degrés d'oxydation des deux atomes de carbone dans la molécule.

Les différences de réactivité dictées par les conditions opératoires impliquent trois grands chemins réactionnels (Fig. 13). Le PMHS et le TMDS, deux sources d'hydrures peu coûteuses et stables à l'air, sont en mesure de réduire l'acide oxalique directement en éthane (*voie 1*). En revanche, une haute chimiosélectivité a été obtenue dans la réduction partielle de l'acide oxalique avec Et_3SiH . Ces réactions ont permis l'obtention de composés C_2 dissymétriques. En fonction de la nature du solvant et de la quantité de silane employé, des dérivés silylés de l'acide 2-oxoacétique (**1**), du glyoxal (**5**) et de l'acide glycolique (**6**) sont formés quand le benzène est employé comme solvant (*voie 2*). En revanche, le dérivé silylé du glycolaldéhyde (**4**) est formé de manière sélective dans le dichlorométhane en passant par le produit **1** comme intermédiaire réactionnel (*voie 3*).

D'après ce qui précède, la valorisation du CO_2 par réduction de l'acide oxalique est possible grâce au système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane. Considérant la capacité remarquable de cette réaction catalytique à réaliser les réactions de réduction et de désoxygénation de fonctions chimiques

difficilement réductibles comme les acides carboxyliques, pourrait-on l'employer dans les réactions de dépolymérisation en vue de la valorisation des déchets polymériques ?

Références

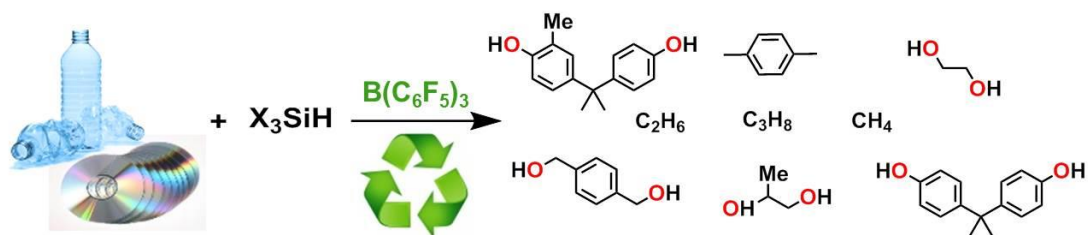
1. (a) Massey, A. G.; Park, A. J.; Stone, F. G. A.; *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 212. (b) Massey, A.; Park, A., J.; *Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.
2. (a) Childs, R. F.; Mulholland, D. L.; Nixon, A.; *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 801. (b) Childs, R. F.; Mulholland, D. L.; Nixon, A.; *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 809.
3. Erker, G.; *Dalton Trans.* **2005**, 1883.
4. (a) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623. (b) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015.
5. (a) Piers, W. E.; Chivers, T.; *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345. (b) Oestreich, M.; Hermeke, J.; Mohr, J.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2202.
6. Parks, D. J.; Piers, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9440.
7. (a) Gevorgyan, V.; Liu, J.-X.; Rubin, M.; Benson, S.; Yamamoto, Y.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8919. (b) Feghali, E.; Cantat, T.; *Chem. Commun.* **2014**, 50, 862. (c) Zhang, J.; Chen, Y.; Brook, M. A.; *ACS Sustain Chem Eng.* **2014**, 2, 1983.
8. (a) Gevorgyan, V.; Rubin, M.; Benson, S.; Liu, J.-X.; Yamamoto, Y.; *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6179. (b) Blackwell, J. M.; Foster, K. L.; Beck, V. H.; Piers, W. E.; *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4887. (c) Nimmagadda, R. D.; McRae, C.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5755.
9. Blackwell, J. M.; Sonmor, E. R.; Scoccitti, T.; Piers, W. E.; *Org. Lett.* **2000**, 2, 3921.
10. (a) Bézier, D.; Park, S.; Brookhart, M.; *Org. Lett.* **2013**, 15, 496. (b) Feghali, E.; Jacquet, O.; Thuéry, P.; Cantat, T.; *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 2230.
11. (a) Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E.; *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3090. (b) Yamamoto, Y.; *Synthesis* **2004**, 2004, 308. (c) Li, X.-Y.; Shang, R.; Fu, M.-C.; Fu, Y.; *Green Chem.* **2015**, 17, 2790.
12. (a) Blondiaux, E.; Cantat, T.; *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9349. (b) Tan, M.; Zhang, Y.; *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4912. (c) Chadwick, R. C.; Kardelis, V.; Lim, P. Adronov, A., J.; *Org. Chem.* **2014**, 79, 7728.
13. Feghali, E.; Cantat, T.; *ChemSusChem* **2015**, 8, 980.
14. Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E.; *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3090.
15. Rendler, S.; Oestreich, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5997.
16. Sakata, K.; Fujimoto, H.; *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 12505.
17. Houghton, A. Y.; Hurmalainen, J.; Mansikkamäki, A.; Piers, W. E.; Tuononen, H. M.; *Nat. Chem.* **2014**, 6, 983.
18. (a) Connelly, S. J.; Kaminsky, W.; Heinekey, D. M.; *Organometallics* **2013**, 32, 7478. (b) Hoffmann, S. P.; Kato, T.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; *Chem. Commun.* **2006**, 767.
19. (a) Stephan, D. W.; *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 306. (b) Stephan, D. W.; Erker, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 10.1002/anie.201409800, n/a.
20. Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10660.
21. Ashley, A. E.; Thompson, A. L.; O'Hare, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9839.
22. (a) Bontemps, S.; Sabo-Etienne, S.; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10443. (b) Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S.; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1703. (c) Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4419.
23. (a) Senthil Kumar, R.; Senthil Kumar, S.; Anbu Kulandainathan, M.; *Electrochem. Commun.* **2012**, 25, 70. (b) Tomita, Y.; Teruya, S.; Koga, O.; Hori, Y.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 4164. (c) Abbott, A. P.; Eardley, C. A.; *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 775. (d) Tyssee, D.; Wagenknecht, J.; Baizer, M. Chruma, J.; *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 4809.
24. (a) Stevens, S. G.; Method of producing oxalic acid. US 2057119 A: 1936. (b) Fuchs, G. H.; Watson, W. E.; Manufacture of oxalic acid. US 3536754 A: 1970. (c) Brooks, M. J., Manufacture of oxalic acid. US 2322915 A: 1943.

25. IHS report 2010 *Oxalic Acid*, URL: <https://www.ihs.com/products/oxalic-acid-chemical-economics-handbook.html> (last accessed may 2015).
26. *Research Report on China's Oxalic Acid Industry, 2010-2012*; URL: http://www.researchandmarkets.com/reports/1470697/research_report_on_chinas_oxalic_acid_industry.
27. (a) Riemenschneider, W.; Tanifuji, M.; Oxalic Acid. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000, 10.1002/14356007.a18_247. (b) Global Industry Analysts, I. http://www.strategyr.com/Oxalic_Acid_Market_Report.asp; Oxalic Acid: A Global Strategic Business Report.
28. Hiroshi, O.; Shigeharu, I.; Method of purifying tetracycline. US 2929837 A: 1960.
29. Xian, X.; Tian, L. Y.; Weikang, D.; Wei, Y.; Pengfei, W.; Preparation method of chlortetracycline hydrochloride. CN 102898326 B: 2014.
30. Lin, L.; Yuming, Z.; Fei, C.; Method for reclaiming oxalic acid from terramycin purification liquid. CN 101085731 B: 2010.
31. Pickett, D.; Yap, K.; *J. Appl. Electrochem.* **1974**, *4*, 17.
32. (a) Mohrschulz, W.; *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1926**, *82* 449. (b) Baur, S. E.; *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1919**, *25*, 104.
33. Gimenez, I.; Barbier, M. J.; Maximovitch, S.; Christidis, Y.; Process to manufacture glyoxylic acid by electrochemical reduction of oxalic acid. US 4692226 A: 1987.
34. Ok, H.; Caldwell, C.; Schroeder, D. R.; Singh, A. K.; Nakanishi, K.; *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2275.
35. Calkins, V.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1943**, *15*, 762.
36. Andrzej, D.; Electrochemical Process for Manufacturing Concentrated Solution of Glyoxalic Acid Pat., PL135855 (B1). 1985.
37. Weygand, F.; Eberhardt, G.; Linden, H.; Schäfer, F.; Eigen, I.; *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 525.
38. (a) Yin, A.; Guo, X.; Dai, W.-L.; Li, H.; Fan, K.; *Appl. Catal., A*, **2008**, *349*, 91. (b) Chen, L.-F.; Guo, P.-J.; Qiao, M.-H.; Yan, S.-R.; Li, H.-X.; Shen, W.; Xu, H.-L. Fan, K.-N.; *J. Catal.* **2008**, *257*, 172. (c) Xu, G.-h.; Li, Y.-c.; Li, Z.-h. Wang, H.-J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, *34*, 2371.
39. Ying, L.; Dongping, L.; Chao, Y.; Xuejun, X.; Dongsheng, X.; Donghai, H.; Guo, M.; System and method for preparing ethylene glycol through oxalate hydrogenation; CN 102775274 A. 2012.
40. (a) Addis, D.; Das, S.; Junge, K.; Beller, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6004. (b) Motoyama, Y.; Mitsui, K.; Ishida, T.; Nagashima, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13150. (c) Bézier, D.; Venkanna, G. T.; Castro, L. C. M.; Zheng, J.; Roisnel, T.; Sortais, J. B.; Darcel, C.; *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1879. (d) Pouessel, J.; Jacquet, O.; Cantat, T.; *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3552. (e) Bézier, D.; Sortais, J. B.; Darcel, C.; *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 19. (f) Zheng, J.; Chevance, S.; Darcel, C.; Sortais, J.-B.; *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10010.
41. (a) Das, S.; Li, Y.; Junge, K.; Beller, M.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10742. (b) Zhou, S.; Junge, K.; Addis, D.; Das, S.; Beller, M.; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9671. (c) Li, H.; Misal Castro, L. C.; Zheng, J.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Sortais, J. B.; Darcel, C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045. (d) Castro, L. C. M.; Li, H.; Sortais, J.-B.; Darcel, C.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10514. (e) Miyamoto, K.; Motoyama, Y.; Nagashima, H.; *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 229. (f) Cheng, C.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11304. (g) Cheng, C.; Brookhart, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9422.
42. Jacquet, O.; Das Neves Gomes, C.; Ephritikhine, M.; Cantat, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934.

43. Minet, R. G.; Tsotsis, T. T.; Champagnie, A. M.; Process for production of ethylene from ethane. WO1991006520A1, Medalert Inc: 1992.
44. Mattioda, G.; Christidis, Y.; Glyoxylic Acid. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000, 10.1002/14356007.a12_495.
45. Mattioda, G.; Blanc, A.; Glyoxal. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000, 10.1002/14356007.a12_491.pub2.
46. Kamlet, J.; Mathieson, O.; Manufacture of vanillin and its homologues. U.S. Patent 2,640,083, 1953.
47. Hoefnagel, A. J.; Glyoxylic acid: a key chemical. TU Delft, Delft University of Technology, 1993.
48. Sidot, C.; Christidis, Y.; Pure anhydrous crystallized acrylamidoglycolic acid and a method for the preparation thereof, US4810822, Societe Francaise Hoeschst. 1989.
49. Head, F. S. H.; *J. Text. I.* **1958**, 49, T345.
50. Dutia, P.; *Chemical Weekly-Bombay-* **2007**, 52, 217.
51. Zhao, C.; Lercher, J. A.; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6037.
52. (a) Allen, F. H.; *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, 58, 380. (b) Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R.; *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, 58, 389.
53. (a) Collins, D. J.; Dosen, M.; Fallon, G. D.; Jacobs, H. A.; Meijs, G. F. Rizzardo, E.; *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 1171. (b) Cox, P. J.; Nahar, L.; Sarker, S. D.; Turner, A. B.; *Acta Crystallogr., Sect. E* **2007**, 63, 3222.
54. Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K.; *Organic solvents: physical properties and methods of purification. Fourth edition.* 1986, p Medium: X; Size: Pages: 1343.
55. Dapsens, P. Y.; Mondelli, C.; Kusema, B. T.; Verel, R.; Pérez-Ramírez, J.; *Green Chem.* **2014**, 16, 1176.
56. Ponndorf, W.; *Angew. Chem.* **1926**, 39, 138.
57. Cha, J. S.; *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 10, 1032.
58. (a) Bézier, D.; Park, S.; Brookhart, M.; *Org. Lett.* **2013**, 15, 496. (b) Behforouz, M.; Bolan, J. L.; Flynt, M. S.; *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1186.

Chapitre II

Dépolymérisation réductrice des matériaux polymères



N.B : Une partie des informations présentées dans ce chapitre a fait l'objet d'une communication scientifique (E. Féghali and Thibault Cantat, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 980–984), ainsi que du dépôt d'une demande de brevet (E. Feghali, T. Cantat, French Patent Application **FR1462581**, 17/12/2014).

"If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants"

Sir Isaac Newton

Sommaire du chapitre II

II. Dépolymérisation réductrice des matériaux polymères (principalement les matières plastiques)	48
II.1. Généralités sur les matériaux polymères et l'intérêt de leur recyclage	48
II.2. Quelles matières plastiques recycler ?	51
II.3. Les méthodes de recyclage des matériaux polymères	52
II.3.1. Recyclage primaire ou ré-extrusion	52
II.3.2. Recyclage secondaire ou mécanique	53
II.3.3. Recyclage tertiaire ou chimique	53
II.3.4. Recyclage quaternaire ou incinération	58
II.4. Réactions d'hydrosilylation des esters catalysées par $B(C_6F_5)_3$	59
II.5. Utilisation du système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane dans les réactions de dépolymérisation	63
II.6. Résultats des réactions de dépolymérisation des matériaux polymères avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	64
II.6.1. Dépolymérisation du PEG avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	64
II.6.2. Dépolymérisation du PLA avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	68
II.6.3. Intérêt de la dépolymérisation du PET	70
II.6.4. Dépolymérisation du PET avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	73
II.6.5. Dépolymérisation des mélanges de polymères contenant du PET avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	76
II.6.6. Dépolymérisation de polyesters naturels avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	78
II.6.7. Dépolymérisation des fonctions carbonate avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	83
II.6.8. Dépolymérisation du PC-BPA avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane	85
II.6.9. Dépolymérisation du PC-BPA avec le système $[Ph_3C^+ ; B(C_6F_5)_4^-]$ -Silane	88
II.7. Conclusion	90
Références	92

II. Dépolymérisation réductrice des matériaux polymères (principalement les matières plastiques)

II.1. Généralités sur les matériaux polymères et l'intérêt de leur recyclage

Dans cette partie une brève présentation sera faite des matériaux polymères, principalement les matières plastiques, de leurs applications et des contraintes réglementaires et environnementales concernant leur recyclage. Les méthodes de recyclage connues seront décrites, ainsi que leurs avantages et désavantages.

Pendant des milliers d'années, les humains ont utilisé des polymères naturels, par exemple les fibres de chanvre servaient à faire des cordes naturelles et le coton est utilisé dans la fabrication des vêtements depuis des millénaires.¹ Après la deuxième guerre mondiale et suite aux travaux d'Hermann Staudinger, les travaux sur l'élaboration des polymères synthétiques ont pris de l'ampleur. Depuis 1950, l'industrie des polymères connaît un large essor du fait que les matériaux polymères de synthèse ont réussi à substituer des produits déjà existants sur le marché ou même à créer de nouveaux marchés.² Une fabrication facile, un coût relativement faible, une polyvalence et une étanchéité à l'eau sont leurs principaux atouts. Ces plastiques sont généralement des polymères organiques de masse moléculaire élevée qui contiennent souvent d'autres substances, par exemple des colorants. Ils sont généralement synthétiques, le plus souvent issus de la pétrochimie, mais il existe aussi des plastiques partiellement naturels.² D'après une étude récente de l'organisation PlasticsEurope (association des producteurs de matières plastiques en Europe), la production mondiale de matériaux plastiques est passée de 1,7 millions de tonnes en 1950 à 280 millions de tonnes en 2012, soit une augmentation de l'ordre de 165 fois (Fig. 1). La production européenne en matières plastiques constitue la seconde plus importante mondialement avec 20,4 %, derrière la Chine avec 23,9 %.³

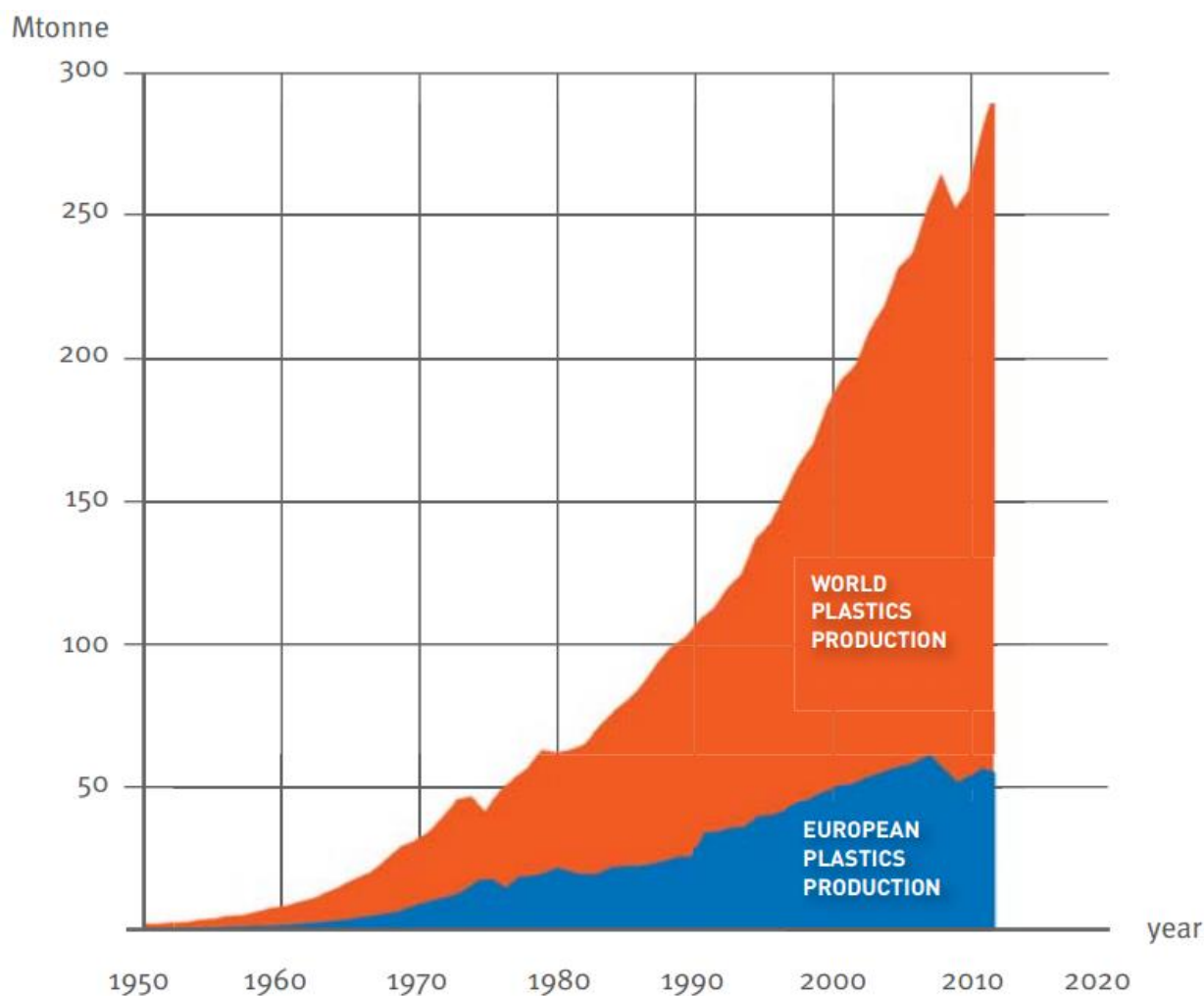


Figure 1. Evolution de la production mondiale de matières plastiques dans le monde et en Europe de 1950 à 2012.³

Les matériaux utilisés ainsi que leur quantité dépendent du marché concerné (bâtiment, industrie automobile, industrie électrique et électronique, industrie agricole...). En Europe, le secteur des emballages en 2012 est le plus grand secteur d'application pour l'industrie des plastiques et représente 39,4 % de la demande totale (Fig. 2).

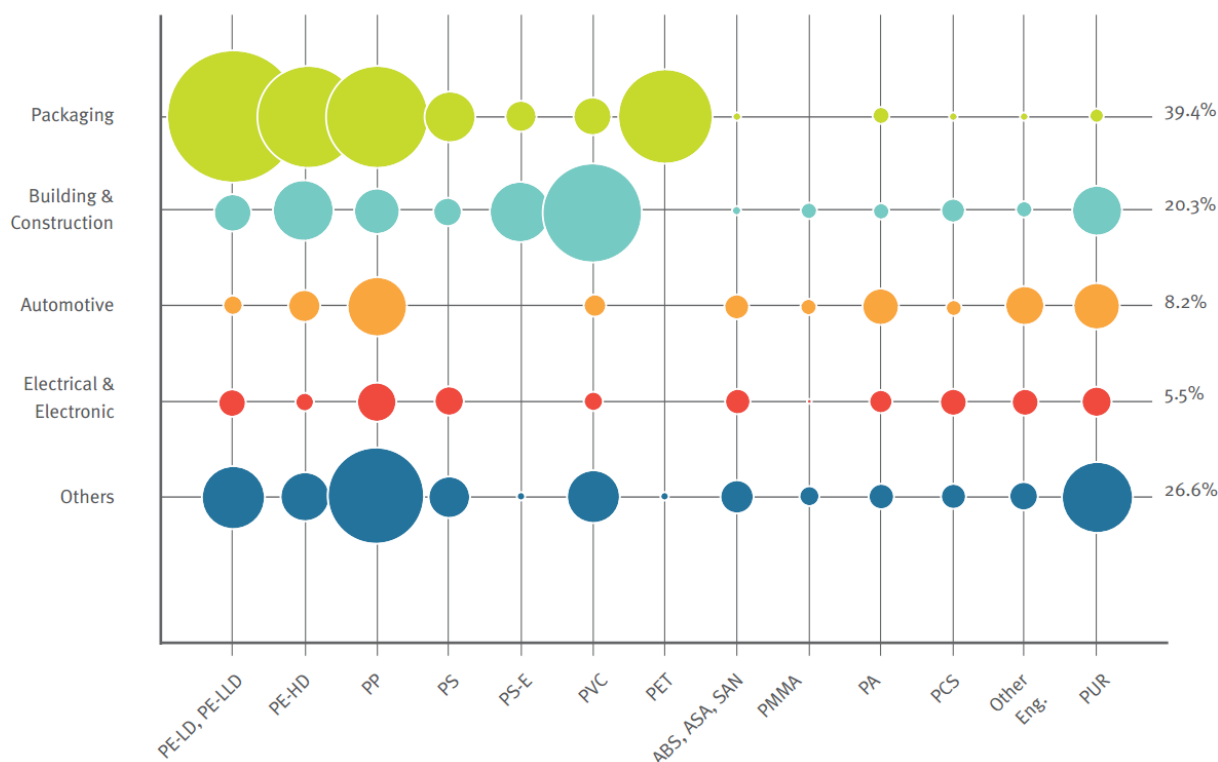


Figure 2. Le marché européen des matières plastiques en 2012 en fonction de l'application et du type de polymère.³

Cette très forte croissance du marché des plastiques dans le monde entraîne la production de plusieurs millions de tonnes de déchets chaque année. Malheureusement, ce sont les avantages que présentent les matériaux plastiques, comme la durabilité, la légèreté et le faible coût, qui rendent problématique leur traitement de fin de vie. Ces déchets ont engendré une pollution massive des océans. A titre d'exemple, l'Europe a produit 25,2 millions de tonnes de déchets plastiques en 2012, dont seulement 26,3 % ont été recyclés, le plus souvent par des méthodes mécaniques ; près de 50 % des déchets plastiques dans l'UE sont encore mis en décharge.³ De plus, la synthèse de nouveaux polymères nécessite l'utilisation de ressources non renouvelables. Par conséquent, beaucoup d'énergie et de matières premières traitées sont perdues au lieu d'être recyclées en nouveaux produits.

Face à cette situation, le Parlement Européen a adopté en Janvier 2014 une résolution visant à augmenter les taux de recyclage, l'incinération et l'enfouissement de matières plastiques devant prendre fin après 2020.⁴ L'application de cette stratégie conduira à une économie potentielle de 80 millions de tonnes de déchets plastiques par an, ce qui équivaut à 1 milliard de barils de pétrole, soit 72 milliards d'euros par an d'économies et la création de 400 000 emplois d'ici 2020.³⁻⁴

Dans ce contexte, le problème de gestion de la fin de cycle de vie des matériaux polymères, essentiellement les matières plastiques, apparaît primordial d'un point de vue législatif, environnemental et économique.⁵ Ceci nécessite le développement de méthodes de recyclage présentant une grande efficacité, un faible impact environnemental et une bonne viabilité économique.

II.2. Quelles matières plastiques recycler ?

Parmi les matériaux recyclés, les plastiques à base de polyesters et de polycarbonates ont suscité un grand intérêt, car ces matériaux sont communément utilisés dans les industries de la construction, de l'automobile, de l'emballage et de l'agriculture.⁶ Le recyclage du polyéthylène téréphtalate (PET), de l'acide polylactique (PLA) et du polycarbonate de bisphénol A (PC-BPA) a été le plus étudié :



- Le PET est l'un des plastiques les plus couramment utilisés dans le monde du fait de sa légèreté, sa durabilité, sa résistance chimique et aussi de son faible coût. Bien que principalement utilisé dans l'industrie du textile, d'énormes quantités de PET sont consommées dans la fabrication de bandes vidéo et audio, des emballages alimentaires et surtout des bouteilles de boissons gazeuses.⁷



- Le PLA est très intéressant d'un point de vue environnemental puisqu'il est principalement dérivé de ressources renouvelables, telles que le maïs, les pommes de terre et autres produits agricoles. En raison de sa biodégradabilité/biocompatibilité combinée à sa résistance mécanique et sa transparence, le PLA est considéré comme un matériau vert et durable qui peut être vu comme une alternative prometteuse aux résines polymères à base de pétrole comme le PET. Le PLA est utilisé dans les imprimantes 3D, dans le milieu biomédical (prothèses, fils de suture), pour faire des emballages alimentaires ainsi que dans les cosmétiques.⁸



- Le PC-BPA est un polymère thermoplastique ayant d'excellentes propriétés mécaniques, une grande résistance aux chocs et aux UV, ainsi qu'une excellente résistance électrique. En conséquence, les polycarbonates sont utilisés dans une grande variété d'applications comme dans les

disques compacts, les fenêtres blindées, les casques de moto, les boucliers de police et les verres optiques.⁹

II.3. Les méthodes de recyclage des matériaux polymères

Plusieurs méthodes de recyclage sont décrites dans la littérature pour le traitement des matériaux polymères. L'utilisation de ces techniques dépend du type de matériau recyclé, des additifs et impuretés qu'il contient (par exemple des colorants), ainsi que de l'application visée pour les produits issus du recyclage. A titre d'exemple, les déchets de PET sont communément recyclés mécaniquement ou chimiquement.¹⁰ Les méthodes de recyclage des matériaux polymères sont essentiellement divisées en quatre grandes catégories : la ré-extrusion (recyclage primaire), le recyclage mécanique (secondaire), le recyclage chimique (tertiaire) et l'incinération (quaternaire) (Fig. 3).¹¹

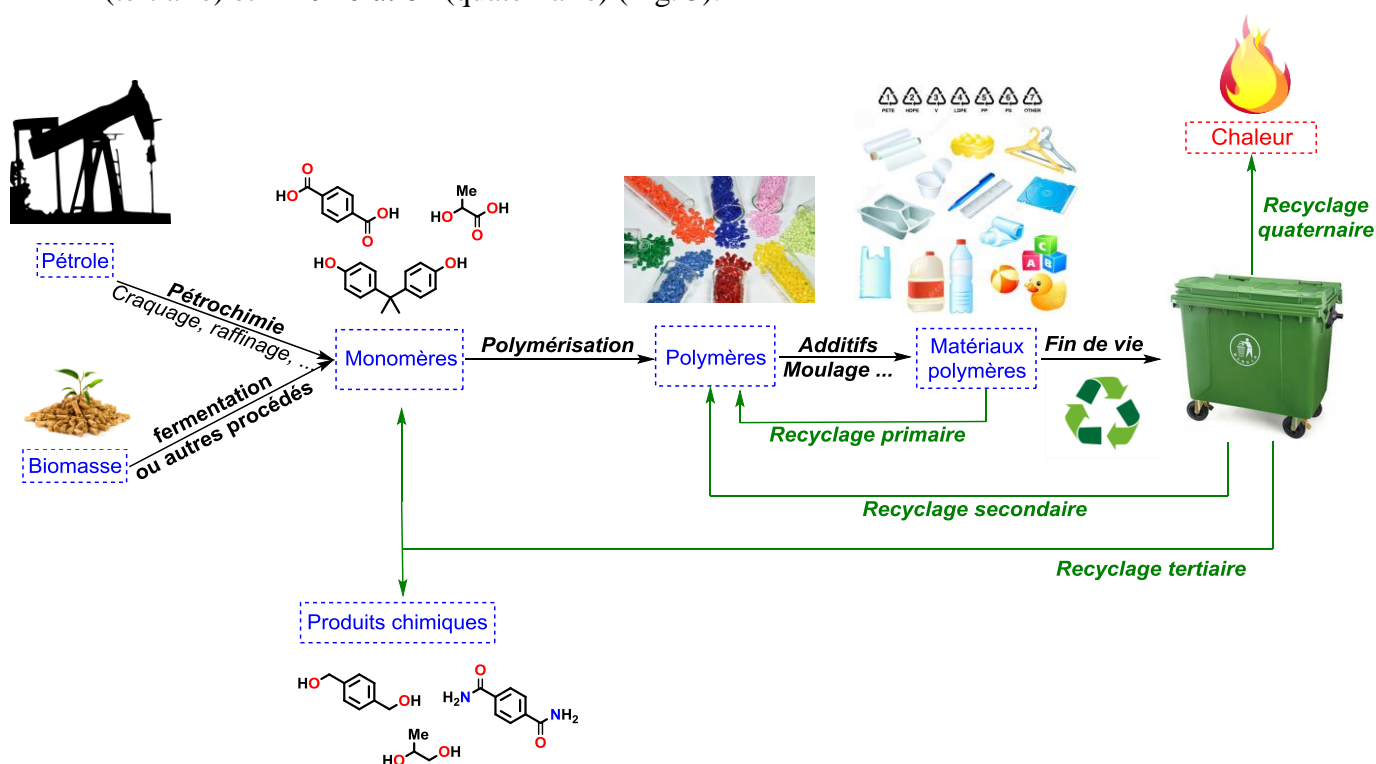


Figure 3. Les quatre grandes méthodes de recyclage des matériaux polymères.

II.3.1. Recyclage primaire ou ré-extrusion

Cette méthode de recyclage est basée sur la réintroduction de déchets industriels ou de mono-polymères plastiques qui ont des caractéristiques similaires dans une extrudeuse, afin de produire le même type de matériaux. Le recyclage primaire nécessite la présence de matériaux polymères semi-propres et donc la nécessité d'introduire des étapes

supplémentaires relativement coûteuses de triage et de séparation des déchets. Il est de ce fait impopulaire auprès des industriels.⁶

II.3.2. Recyclage secondaire ou mécanique

Ce type de recyclage est basé sur des transformations mécaniques de matériaux plastiques contenant un seul type de polymère, ce qui exclut le traitement de matériaux contaminés. Cette méthode présente plusieurs désavantages tels qu'un surcoût élevé lié à la collecte, le tri et la séparation, ainsi que la formation de produits de dégradation thermique et oxydante qui provoquent le jaunissement et dégradent les propriétés mécaniques du plastique.^{10, 12}

Les deux catégories de recyclage citées précédemment se basent sur des transformations mécaniques des matériaux polymères et présentent plusieurs limitations. Ces dernières sont surtout dues à :

- La présence d'impuretés comme les étiquettes et les adhésifs qui provoquent la décoloration et l'opacification du plastique.
- La présence d'un autre polymère dans la matrice plastique ayant des propriétés similaires au polymère de base et par conséquent difficilement séparable. Dans le cas du PET, par exemple, des membranes en PVC dans des capsules de bouteilles posent des problèmes, car le PVC et le PET ont presque la même densité et sont donc difficiles à séparer. De plus, le PVC libère de l'acide chlorhydrique au cours du recyclage du PET, ce qui réduit la valeur commerciale du PET recyclé.¹⁰
- Les résidus de catalyseur ainsi que les additifs peuvent promouvoir des réactions secondaires comme la transestérification et la polycondensation dans le cas du PET. Ces réactions rendent le matériau recyclé chimiquement hétérogène, ce qui peut modifier ses propriétés rhéologiques.

II.3.3. Recyclage tertiaire ou chimique

II.3.3.1. Les méthodes courantes de recyclage chimique

Le recyclage chimique est un processus qui, par une dépolymérisation du matériau initial, donne des monomères, oligomères (dépolymérisation partielle) et autres substances chimiques. Ce type de recyclage ouvre des voies nouvelles pour l'utilisation des déchets des matériaux polymères comme précurseurs de produits à haute valeur ajoutée pour diverses applications industrielles, commerciales et même alimentaires. Ceci présente un grand

potentiel en raison des désavantages du recyclage mécanique. En effet, les méthodes chimiques permettent de récupérer des constituants de la pétrochimie, des déchets plastiques et donc de considérer les matériaux polymères comme une source de matières carbonées.^{11, 13} Dans ce contexte, le développement de méthodes de dépolymérisation efficaces pour le recyclage des déchets polymères en molécules chimiques de base apparaît comme une stratégie prometteuse.

Il existe différentes voies de recyclage chimique produisant des molécules de base de la chimie de synthèse. Selon le solvant utilisé pour la scission, on distingue la méthanolyse (méthanol)^{14,15} la glycolyse (éthylène glycol),^{10,16} l'hydrolyse (eau),¹³ l'ammonolyse (ammoniac)^{10,17} et l'aminolyse (amines).¹⁷ De même, il existe d'autres procédés pouvant produire des carburants comme la pyrolyse, la gazéification, l'hydrogénation liquide-gaz et le craquage catalytique.^{11, 18} En fonction du type du matériau polymère, les conditions réactionnelles utilisées ainsi que les produits obtenus varient (Tableau 1). Par exemple, dans le cas de la méthanolyse du PET, les réactions s'effectuent entre 180 et 280 °C et sous une pression comprise entre 20 et 40 atm pour générer le téréphtalate de diméthyle (DMT) et l'éthylène glycol (EG).¹⁰ D'après Liu et *al.*, la méthanolyse du PC-BPA conduit à l'obtention des monomères de départ, le bisphénol A (BPA) et le diméthylcarbonate (DMC) et ceci dans des conditions réactionnelles modérées (2 h 30 à 90 °C) en l'absence de catalyseur dans un liquide ionique.¹⁴ D'autre part, la méthanolyse est une méthode courante pour le recyclage chimique du PLA. La dépolymérisation du PLA peut aussi se réaliser dans le méthanol au reflux avec l'acétate de zinc comme catalyseur. Après 15 h de chauffage, le méthyle lactate est obtenu avec 70 % de rendement. Comme la dépolymérisation du PLA se réalise dans des conditions plus douces que celles utilisées pour le recyclage du PET, la méthanolyse offre une possibilité de dépolymérisation sélective du PLA dans un mélange contenant les deux polymères.¹⁵

Tableau 1 Quelques exemples de produits de dépolymérisation obtenus en fonction du type du matériau polymère et de la méthode de recyclage chimique utilisée.

	Hydrolyse	Glycolyse	Méthanolyse	Aminolyse	Pyrolyse
PET	TPA + EG	BHET + oligomères	DMT + EG	EG + diamide du TPA	mélange de produits parmi lesquels: CO ₂ , acétaldéhyde, acide benzoïque, acide 4-(vinyloxy-carbonyl) benzoïque
PC	BPA	BPA	BPA + DMC	-----	CO ₂ + CO + mélange de produits contenant le BPA
PLA	acide lactique	Oligomères	Méthyle lactate	-----	Lactide méso

* *Téréphtalate de diméthyle = DMT ; éthylène glycol = EG ; bisphénol A = BPA ; diméthylcarbonate = DMC ; acide téréphtalique = TPA ; bis(hydroxyéthylène)téréphtalate = BHET.*

II.3.3.2. Intérêt de l'utilisation de la dépolymérisation réductrice pour le recyclage des matériaux polymères

La plupart des méthodes de recyclage citées ci-dessus nécessitent des conditions réactionnelles dures et présentent de faibles sélectivités. Ces difficultés résultent de la faible solubilité des matériaux polymères dans les solvants utilisés ainsi que de la présence d'additifs ou de mélanges de polymères dans la matrice de ces matériaux. Alternativement, le clivage de la liaison C–O induit par des méthodes de réduction pourrait favoriser la dépolymérisation des polymères oxygénés, tels que les polyéthers, les polyesters et les polycarbonates, permettant ainsi la synthèse de produits plus énergétiques et pouvant avoir une grande valeur ajoutée comme les alcools. Pourtant, cette stratégie reste largement sous-développée et ce n'est que récemment que les premiers exemples de dépolymérisation réductrice des polyesters et des polycarbonates au moyen du dihydrogène et de catalyseurs à base de ruthénium ont été décrits dans la littérature.^{19, 20}

II.3.3.3. Réactions de dépolymérisation réductrices des polyesters et des polycarbonates

En 2012, Ding et *al.* ont utilisé le catalyseur de ruthénium-PN^HP de Kuriyama pour l'hydrogénation catalytique de carbonates cycliques en méthanol et en diols.¹⁹ Ceux-ci sont formés avec des rendements presque quantitatifs sous 50 atm de pression d'hydrogène et à une température de 140 °C (Schéma 1). De même, l'hydrogénation d'un échantillon de poly(carbonate de propylène) (PPC) en méthanol et en 1,2-propylène glycol a pu être réalisée avec des rendements élevés (99 %) en présence de 0,1 mol% du complexe Ru-PN^HP (Schéma 1).

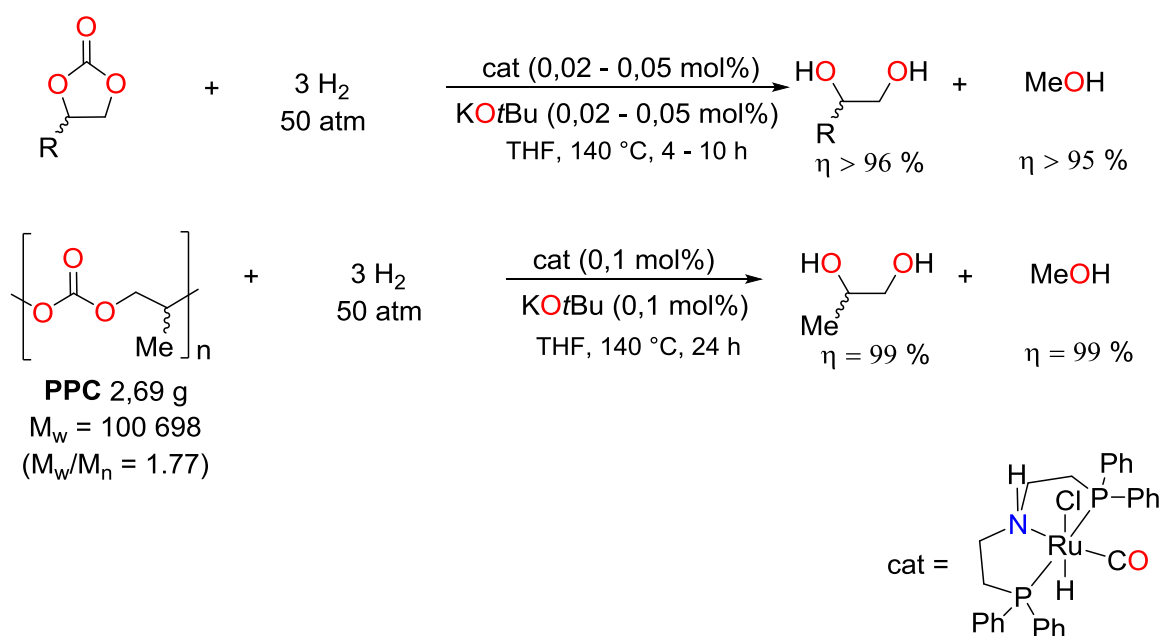


Schéma 1. Hydrogénation des carbonates cycliques et du PPC avec le complexe Ru-PN^HP.

Robertson et *al.* ont récemment décrit des exemples de dépolymérisation réductrice de divers polyesters et polycarbonates en utilisant 1,0 à 2,0 mol% de catalyseurs à base de ruthénium développés par Milstein et *al.*²⁰ L'espèce active est formée *in situ* à partir d'un précurseur de ruthénium-PNN et 2,0 équivalents de base (*t*BuOK).²¹ Les réactions se font en présence d'anisole comme co-solvant afin d'augmenter la solubilité des polymères, et à une température de 160 °C et une pression de 54,4 atm de H₂ (Schéma 2). Le PLA et le PET ainsi que quelques polyesters ont été dépolymérisés pour donner des diols avec des conversions allant de 91 à >99 % après 48 h de réaction. De plus, le catalyseur de ruthénium employé a pu tolérer les pigments et les additifs présents dans les bouteilles d'eau commerciales à base de PET. En utilisant des conditions opératoires similaires, la dépolymérisation par hydrogénation

du PPC et du carbonate d'éthylène (PEC) conduit à la formation de diols (propylène glycol et éthylène glycol respectivement) et de méthanol avec de très bons rendements (> 91 %) (Schéma 2).

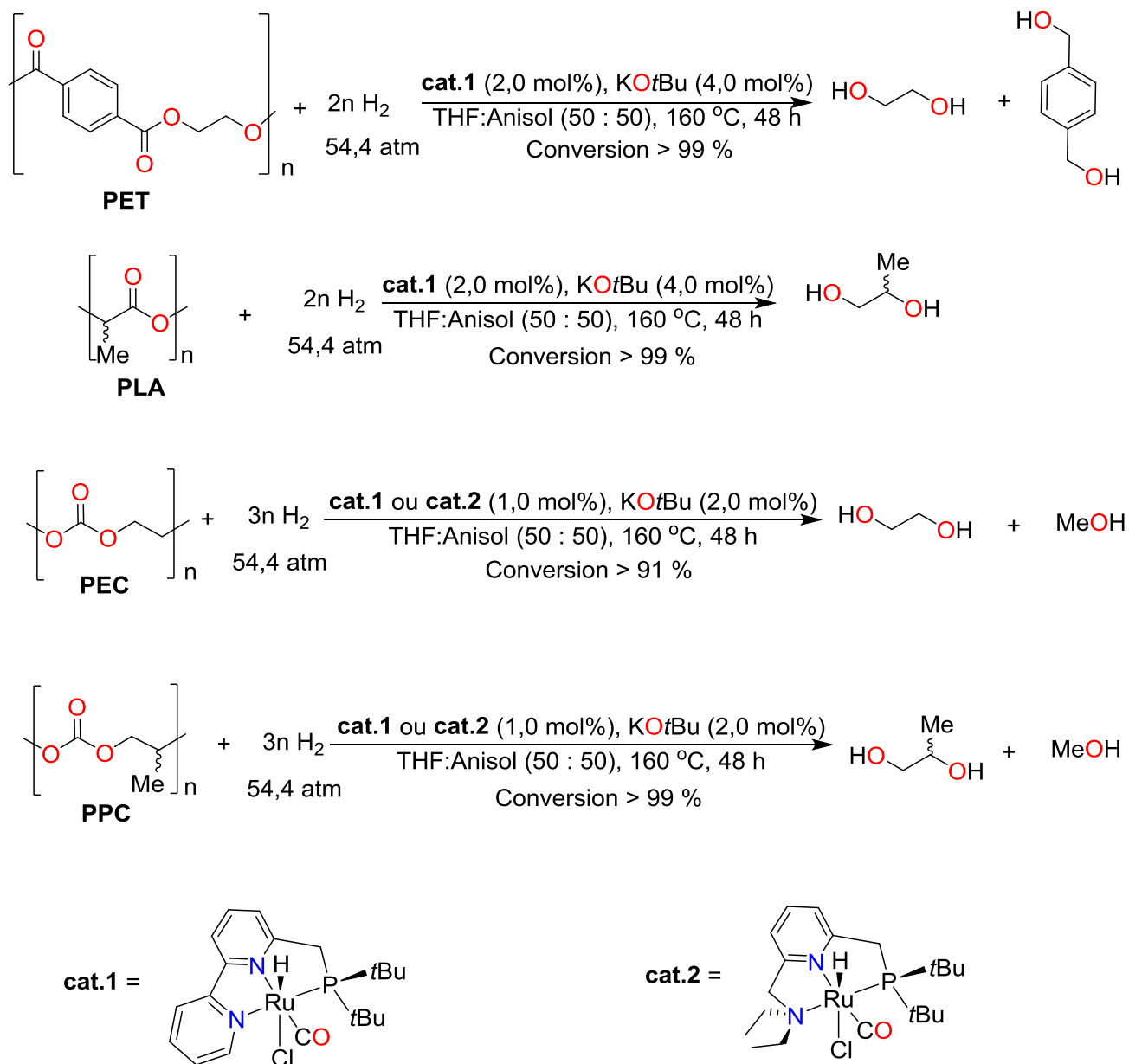


Schéma 2. Dépolymérisation réductrice de divers polyesters et polycarbonates au moyen des complexes ruthénium-PNN.

II.3.4. Recyclage quaternaire ou incinération

Ce type de recyclage constitue une méthode de récupération par incinération de l'énergie chimique stockée dans les déchets plastiques sous forme d'énergie thermique. Il est considéré comme indésirable car il provoque la pollution de l'air ainsi que des risques sanitaires à cause des gaz toxiques produits.

En conclusion, le recyclage des matériaux polymères principalement formés à partir des polyesters et des polycarbonates est devenu un des problèmes majeurs de la société contemporaine. Plusieurs méthodes de recyclage ont été développées pour faire face à cette problématique. Parmi ces méthodes, le recyclage chimique présente des avantages notables : possibilité de traitement de mélanges de matériaux polymères, compatibilité avec les additifs et production de produits chimiques pouvant être utilisés en chimie fine pour diverses applications. Toutefois, ces méthodes de recyclage tertiaire présentent encore des désavantages opérationnels non négligeables comme l'utilisation de hautes températures et pressions et celle de métaux nobles comme catalyseurs. De plus, rares sont les méthodes permettant de recycler à la fois plusieurs types de matériaux polymères (recyclage de copolymères ou de mélange de polymères) qui soient en outre compatibles avec les additifs présents dans les matériaux. De ce fait, il semble primordial de développer une réaction de dépolymérisation chimique des matériaux polymères pouvant opérer dans des conditions douces (basse température et pression atmosphérique), et préférentiellement sans l'utilisation de métaux. Cette méthode se doit d'être générale vis-à-vis du type de matériau polymère et elle doit aussi permettre l'obtention de molécules ayant des applications industrielles potentielles, avec de grandes conversions et des sélectivités contrôlées. Il est aussi préférable que cette méthode soit en voie réductrice, de manière à conduire à la formation de molécules moins oxygénées et ayant un contenu énergétique plus important.

La dépolymérisation des matériaux polymères pourra être effectuée dans des conditions douces de température et de pression si l'on utilise le potentiel de la liaison Si-H des hydrosilanes pour les réactions de réduction, combiné à la forte affinité de l'atome de silicium pour l'oxygène.²² En particulier, la dépolymérisation des polyéthers, des polyesters et des polycarbonates ainsi que des mélanges contenant ces polymères pourra s'effectuer avec des conversions et des efficacités élevées et sans l'utilisation de métaux avec le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane.

II.4. Réactions d'hydrosilylation des esters catalysées par $B(C_6F_5)_3$

Dès le développement des réactions d'hydrosilylation des fonctions carbonyle catalysées par $B(C_6F_5)_3$, Piers et *al.* se sont intéressés à la réduction des esters²³ et ont montré que la cinétique de cette réaction est plus rapide que celle de la réduction des cétones et des aldéhydes, du fait que la fonction carbonyle des esters est stabilisée par effet mésomère et se coordonne moins facilement au $B(C_6F_5)_3$ (voir I.1.3). De plus, les auteurs ont réussi à réduire d'une manière sélective les esters en acétals silylés correspondants, selon le mécanisme d'hydrosilylation typique du système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane (voir I.1.3). L'hydrolyse de l'acétal silylé donne ensuite l'aldéhyde correspondant (Schéma 3).

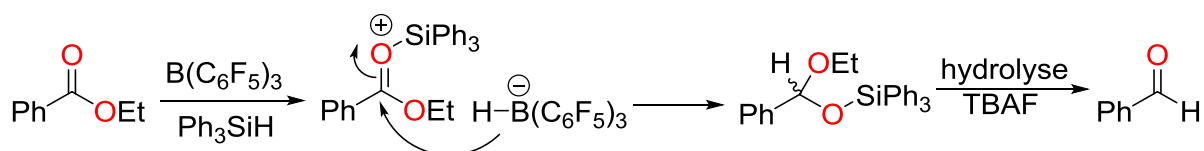


Schéma 3. Synthèse du benzaldéhyde à partir de l'éthanoate de phényle selon Piers et *al.*

Il est important de noter que l'utilisation d'un excès d'hydrosilane conduit à la réduction poussée de l'acétal silylé **A** en un mélange de produits (Schéma 4).²⁴ En effet, l'acétal silylé peut subir une réaction de désoxygénation supplémentaire dans les mêmes conditions. La présence de deux fonctions éther dans la molécule peut entraîner la formation de deux molécules contenant des fonctions oxonium (**B** et **D**) à partir de la coordination des atomes d'oxygène sur le silicium de Ph_3SiH . Les composés **B** et **D** subissent ensuite chacun la perte d'une molécule de $Ph_3SiOSiPh_3$ pour conduire à la formation de deux intermédiaires carbénium très réactifs qui sont directement réduits par un transfert d'hydrure de $HB(C_6F_5)_3^-$ pour former les molécules **C** et **E**.

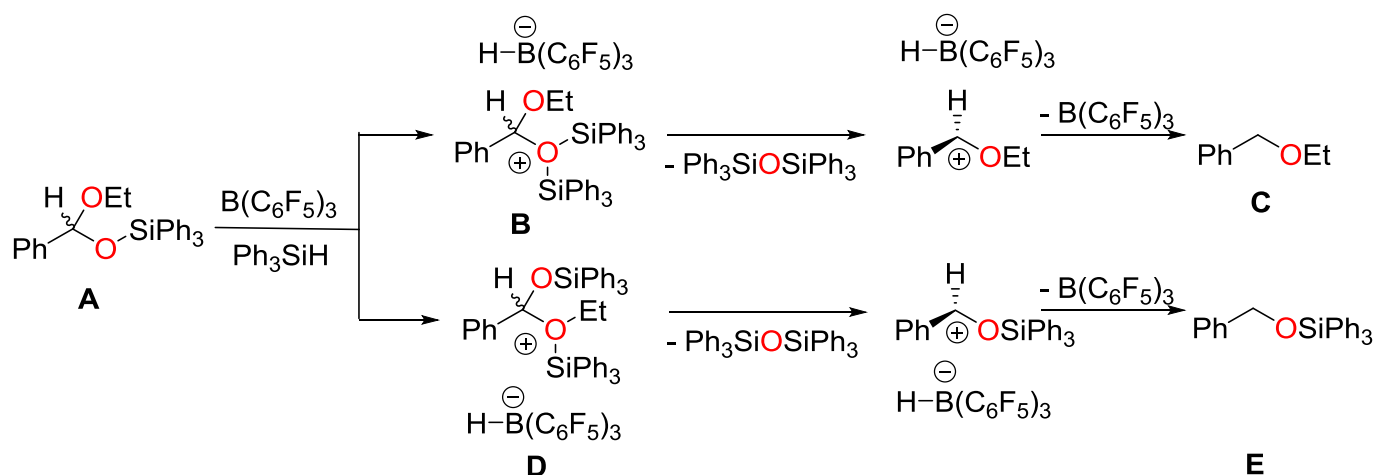


Schéma 4. Réduction de l'acétal silylé A en présence d'un excès de silane.

Les éthers silylés **C** et **E** sont susceptibles de subir des réactions de désoxygénation par le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane. Cette possibilité a été vérifiée par Gevorgyan, Yamamoto, et *al.*²⁵ qui ont montré que les alcools, les éthers ainsi que des composés carbonylés sont totalement désoxygénés à la température ambiante avec le système $B(C_6F_5)_3$ - Et_3SiH . Les alcools et les éthers primaires peuvent être convertis en l'alcane correspondant ; cependant, les alcools secondaires et tertiaires subissent seulement le couplage déshydrogénant pour donner les éthers silylés correspondants. L'encombrement stérique de ces derniers rend très difficile leur désoxygénation supplémentaire par le système $B(C_6F_5)_3$ - Et_3SiH . D'autre part, en s'appuyant sur des études cinétiques et des marquages isotopiques, le groupe de Yamamoto a proposé un mécanisme de type SN_1 pour les réactions de désoxygénation des éthers silylés (et des alkyles éthers) primaires pouvant résulter de la réduction des fonctions carbonyle (Fig. 4).^{25b} Ce mécanisme se base sur l'activation de l'éther silylé par le silylium pour former le complexe oxonium **F**, qui livre l'intermédiaire carbénium **G** par perte d'une molécule de siloxane. Cette dernière étape est beaucoup plus rapide quand le carbocation est stabilisé. Enfin, le transfert d'hydrure de $HB(C_6F_5)_3^-$ à l'intermédiaire carbénium donne rapidement l'hydrocarbure et régénère le catalyseur. L'étape cinétiquement déterminante de cette réaction est la formation de l'intermédiaire oxonium, qui est très sensible à l'encombrement stérique autour de l'atome d'oxygène. Il est à noter que Piers et *al.* ont de même proposé un chemin réactionnel similaire pour la désoxygénation de l'acétophénone en phénylthane.²⁴

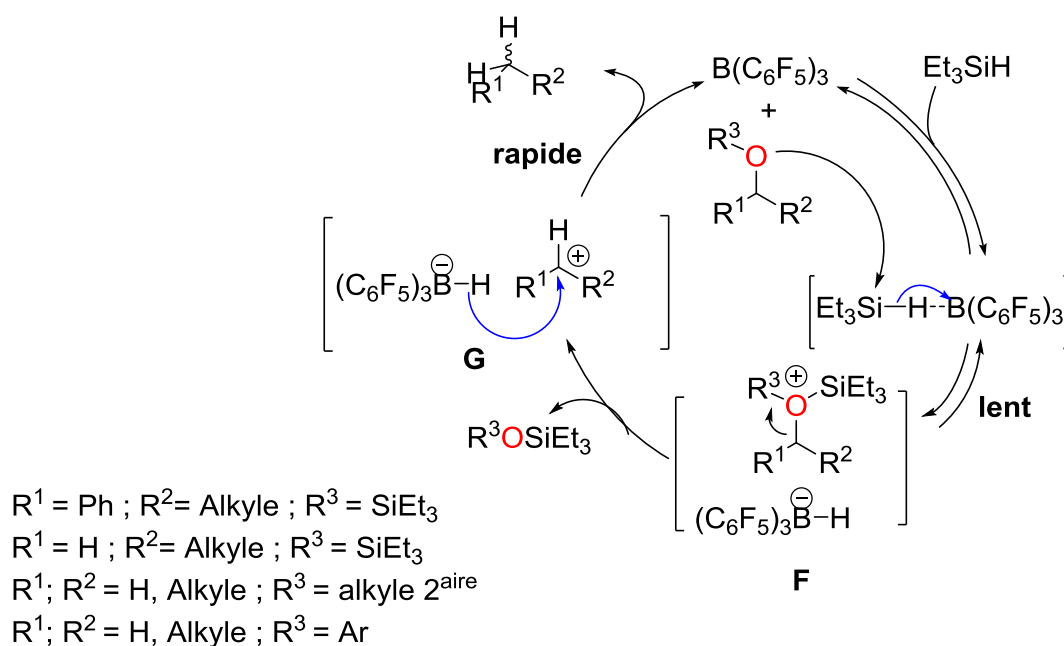
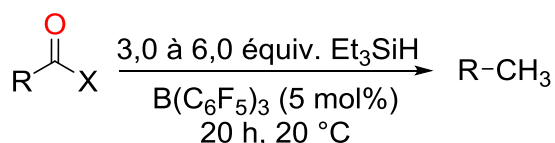
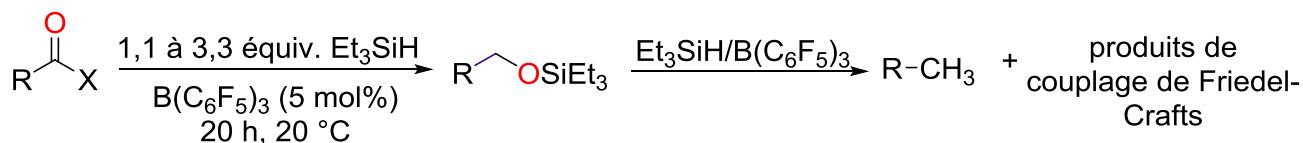


Figure 4. Mécanisme de désoxygénation des éthers primaires de type SN1 selon Yamamoto et Piers.

En se basant sur ces études mécanistiques, Gevorgyan, Yamamoto et *al.* ont réussi à réaliser la désoxygénation complète en série aliphatique de fonctions carbonylées comme les aldéhydes, les chlorures d'acyle, les esters et les acides carboxyliques en utilisant le triéthylsilane comme réducteur.²⁶ Après 20 h d'agitation à 20 °C, des rendements isolés jusqu'à 98 % ont été obtenus. En revanche, en série aromatique et dans les mêmes conditions d'hydrosilylation, les fonctions carbonyle subissent une désoxygénation totale formant des mélanges inséparables du produit de réduction et du dimère obtenu par réaction de couplage C-C de Friedel-Crafts (voir III.8). De plus, la réduction partielle des substrats aromatiques en leurs éthers silylés correspondants s'effectue sélectivement sans la formation de produit de couplage et avec de très bons rendements (> 91 %) (Schéma 5).



R = alkyle
X = H, Cl, OMe, OH



R = aryle
X = H, Cl, OMe, OH

Schéma 5. Réactions d'hydrosilylation catalysées par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ de quelques fonctions carbonylées en hydrocarbures ou en éthers silylés.

Récemment, Fu et *al.* ont utilisé la réaction de désoxygénation catalysée par le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ pour la conversion des acides gras issus de la biomasse ainsi que de leurs esters en hydrocarbures.²⁷ En utilisant 5 mol% de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ainsi que le polyméthylhydrosiloxane ($\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMeH})_n\text{OSiMe}_3$, PMHS) comme agent réducteur, l'acide laurique (C_{12}), l'acide myristique (C_{14}), l'acide palmitique (C_{16}), ainsi que l'acide stéarique (C_{18}) ont été réduits en alcanes correspondants et l'acide oléique (C_{18}) a été désoxygéné en alcènes avec des rendements allant de 70 à 99 % après 6 h à 20 °C (Schéma 6). L'utilisation des esters méthylés des acides gras ou des triglycérides comme la palmitine conduit à des rendements supérieurs en alcane par comparaison aux réactions avec les acides gras. Ceci a été expliqué par la coordination de l'anion carboxylate à l'atome de bore du catalyseur, réduisant ainsi son activité. Enfin, les huiles de colza et d'olive commerciales ont été testées dans les mêmes conditions d'hydrosilylation : leur désoxygénation fournit respectivement 32 %m et 36 %m d'oléfines par rapport à la masse d'huile.

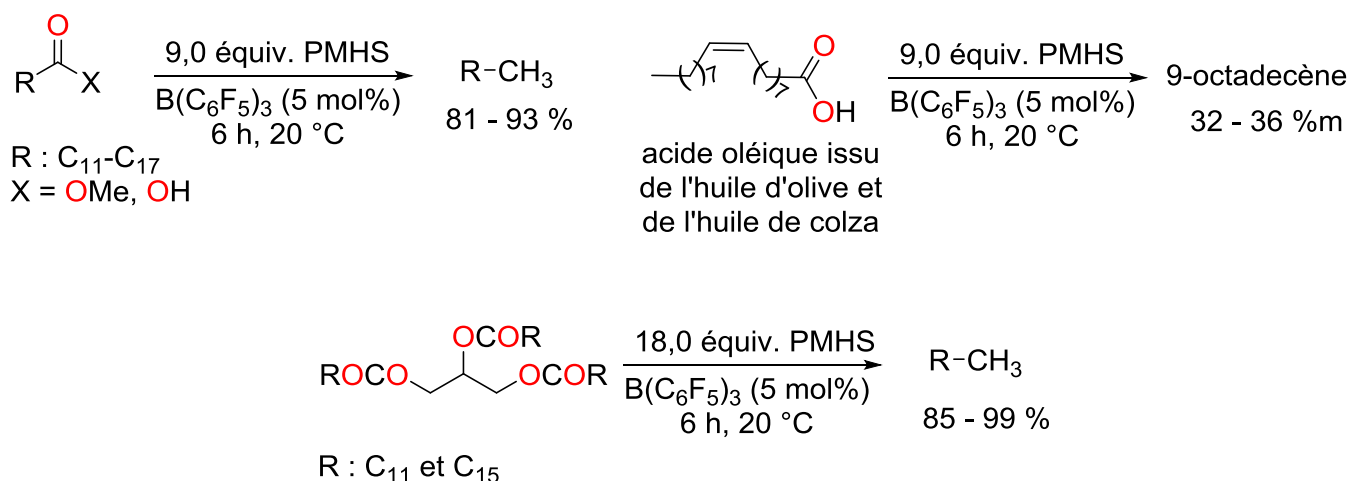
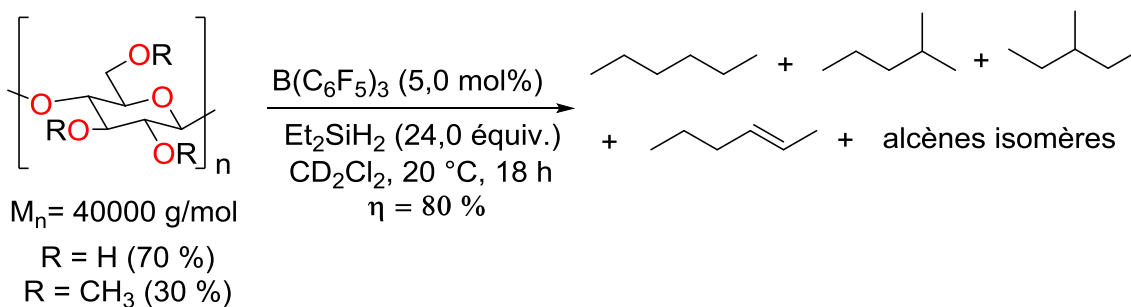


Schéma 6. Désoxygénation des acides gras issus de la biomasse et de leurs esters en hydrocarbures d'après Fu *et al.*

II.5. Utilisation du système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane dans les réactions de dépolymérisation

Une application intéressante des réactions de désoxygénation a été rapportée par Gagné *et al.*²⁸ Ces derniers ont pu convertir des monosaccharides (comme le glucose et le mannose) et des polysaccharides (en particulier la cellulose méthylée) en des mélanges d'hydrocarbures saturés et insaturés. En utilisant 5,0 mol% de B(C₆F₅)₃ et 24,0 équivalents de Et₂SiH₂, la désoxygénation des molécules dérivant de la biomasse cellulosique se fait après 18 h de réaction à la température ambiante. Les réactions ont été menées dans CD₂Cl₂ et donnent un mélange d'alcane (*n*-hexane, 2-méthylpentane, 3-méthylpentane) et d'alcènes (typiquement des hexènes) avec des rendements globaux variant de 60 à 90 %. Le choix de l'agent réducteur influe sur le taux de désoxygénation des sucres : avec le diéthylsilane, la transformation en hexane est complète tandis que l'utilisation des mono-silanes conduit à la formation de produits partiellement désoxygénés, typiquement des tétraols et des triols. D'autre part, la cellulose elle-même est complètement insoluble et non-réactive dans les conditions d'hydrosilylation utilisées, même à des températures élevées. Toutefois, la cellulose commerciale méthylée à 30 %, nettement plus soluble, a été désoxygénée avec le système B(C₆F₅)₃- Et₂SiH₂. Après 18 h à 20 °C, le rendement global en alcanes et alcènes est de 80 % (Schéma 7).



Sch\u00e9ma 7. R\u00e9action de d\u00e9polym\u00e9risation suivie par la d\u00e9soxyg\u00e9nation compl\u00e8te de la cellulose m\u00e9thyl\u00e9e \u00e0 30 % avec le syst\u00e8me $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-Et}_2\text{SiH}_2$.

Le syst\u00e8me $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane a de m\u00eame \u00e9t\u00e9 employ\u00e9 par Brook et *al.* pour la d\u00e9polym\u00e9risation de la lignine extraite par le proc\u00e9d\u00e9 Kraft.²⁹ Cette r\u00e9action sera trait\u00e9e en d\u00e9tail dans le chapitre IV (voir chap IV.3.4).

II.6. R\u00e9sultats des r\u00e9actions de d\u00e9polym\u00e9risation des mat\u00e9riaux polym\u00e8res avec le syst\u00e8me $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane

II.6.1. D\u00e9polym\u00e9risation du PEG avec le syst\u00e8me $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane

Les poly\u00e9thers constituent une classe de polym\u00e8res largement utilis\u00e9s (par exemple, le polyt\u00e9trahydrofuranne, l'oxyde de poly\u00e9thyl\u00e8ne, l'oxyde de polypropyl\u00e8ne). N\u00e9anmoins, la d\u00e9polym\u00e9risation catalytique de cette famille de polym\u00e8res par le clivage des liaisons \u00e9ther constitue un vrai d\u00e9fi. R\u00e9cemment, Enthaler et *al.* ont d\u00e9montr\u00e9 que les sels de fer ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)³⁰ et de zinc (ZnCl_2)³¹ catalysent la d\u00e9polym\u00e9risation des poly\u00e9thers. Les r\u00e9actions se font \u00e0 100 °C en pr\u00e9sence d'un chlorure d'acyle et conduisent \u00e0 la formation de chloroesters, qui peuvent \u00eatre utilis\u00e9s comme monom\u00e8res pour synth\u00e9tiser de nouveaux polym\u00e8res. Toutefois, la d\u00e9polym\u00e9risation r\u00e9ductrice et organocatalytique des poly\u00e9thers reste inconnue dans la litt\u00e9rature, alors que les r\u00e9actions d'hydrosilylation des \u00e9thers avec le syst\u00e8me $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane sont bien document\u00e9es (voir I.I.2).³² De plus, l'organocatalyseur employ\u00e9 permet l'utilisation du t\u00e9tram\u00e9thylidisiloxane ($\text{Me}_2\text{SiHOSiHMe}_2$, TMDS), et du PMHS qui sont deux hydrosilanes sous-produits de l'industrie des silicones, de faible co\u00fbt (2 – 5 \u20ac par mole), stables vis-\u00e0-vis de l'humidit\u00e9 et non-toxiques.³³ Pour ce faire, le poly\u00e9thyl\u00e8ne glycol (PEG) a \u00e9t\u00e9 utilis\u00e9 en tant que syst\u00e8me mod\u00e8le pour la d\u00e9polym\u00e9risation des poly\u00e9thers. La r\u00e9action de d\u00e9soxyg\u00e9nation r\u00e9ductrice du PEG ($M_n = 750 \text{ g/mol}$) a ainsi \u00e9t\u00e9 r\u00e9alis\u00e9e \u00e0 l'aide de 2,3 \u00e9quivalents de PMHS et 2 % en moles de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Tableau 2). Apr\u00e8s 1 h d'agitation \u00e0 20 °C dans le chlorure de m\u00e9thyl\u00e8ne, les analyses RMN

^1H et CG (de la phase gazeuse) montrent que 94 % de PEG a été complètement désoxygéné pour produire l'éthane ainsi que des sous-produits siloxanes.

Tableau 2. Dépolymérisation du PEG catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Les rendements en produit 1 ont été obtenus par analyse CG-SM, après étalonnage. Les rendements en éthane ont été déduits des conversions totales obtenues par analyse RMN ^1H .

	2,3 PMHS	1 h	0 %	94 %
	1,1 TMDS	1 h	0 %	>99 %
	1,3 Et_3SiH	3 h	41 %	58 %
	2,3 Et_3SiH	16 h	0 %	90 %

Il est à noter que, du fait que l'éthane est le seul produit de dépolymérisation observé, son rendement a été évalué en se basant sur les conversions obtenues pour le PEG. De même, en utilisant 1,1 équivalent de TMDS par rapport aux liaisons éther, le PEG est entièrement converti en éthane. Aucun intermédiaire n'a pu être observé lors de la réduction du PEG en éthane avec PMHS ou TMDS, même avec un défaut d'hydrosilane (Schéma 8).

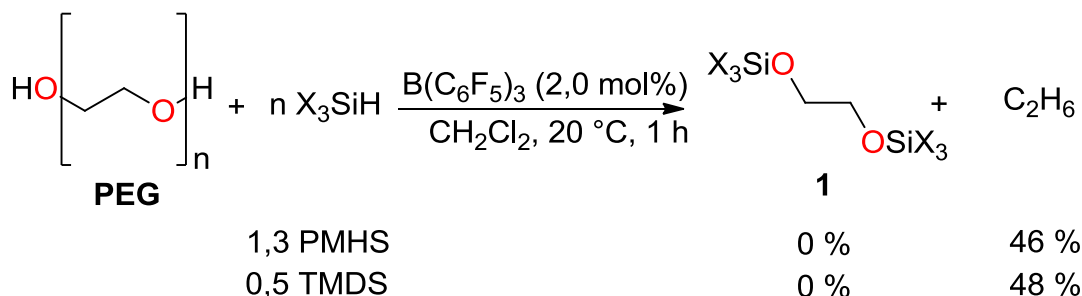


Schéma 8. Dépolymérisation du PEG catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ avec un défaut de PMHS et TMDS.

D'autre part, afin de conserver des fonctionnalités chimiques dans les produits de réduction issus de la dépolymérisation du PEG, Et_3SiH a été utilisé comme agent réducteur. En effet, cet hydrosilane possède une réactivité plus faible que TMDS et PMHS, comme cela a été observé dans les réactions de réduction des dérivés éther^{32b} et des acides carboxyliques³⁴ avec le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane (voir I.3.3). La réaction du PEG avec 1,3 équivalent de Et_3SiH par rapport aux fonctions éther conduit à la dépolymérisation totale du polyéther après 3 h à 20 °C. En se basant sur les analyses RMN ^1H , CG-SM et CG, la réaction fournit de façon sélective 41 % du produit **1** et de l'éthane en tant que sous-produit (Tableau 2). Il est à noter

que le composé **1** constitue une forme silylée de l'éthylène glycol et sa formation suggère que la réduction de deux liaisons C–O consécutives dans le polyéther se fait de façon non symétrique. En effet l'éthanol silylé, $\text{Et}_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$, qui est le produit prévu pour le transfert régulier de l'hydruire Si–H à l'atome de carbone en position β d'un groupe siloxy Et_3SiO , n'est pas observé. Le transfert sélectif de deux hydrures sur deux atomes de carbone vicinaux donne l'éthane et le composé **1** dans un rapport molaire de 1 : 1 (Schéma 9).

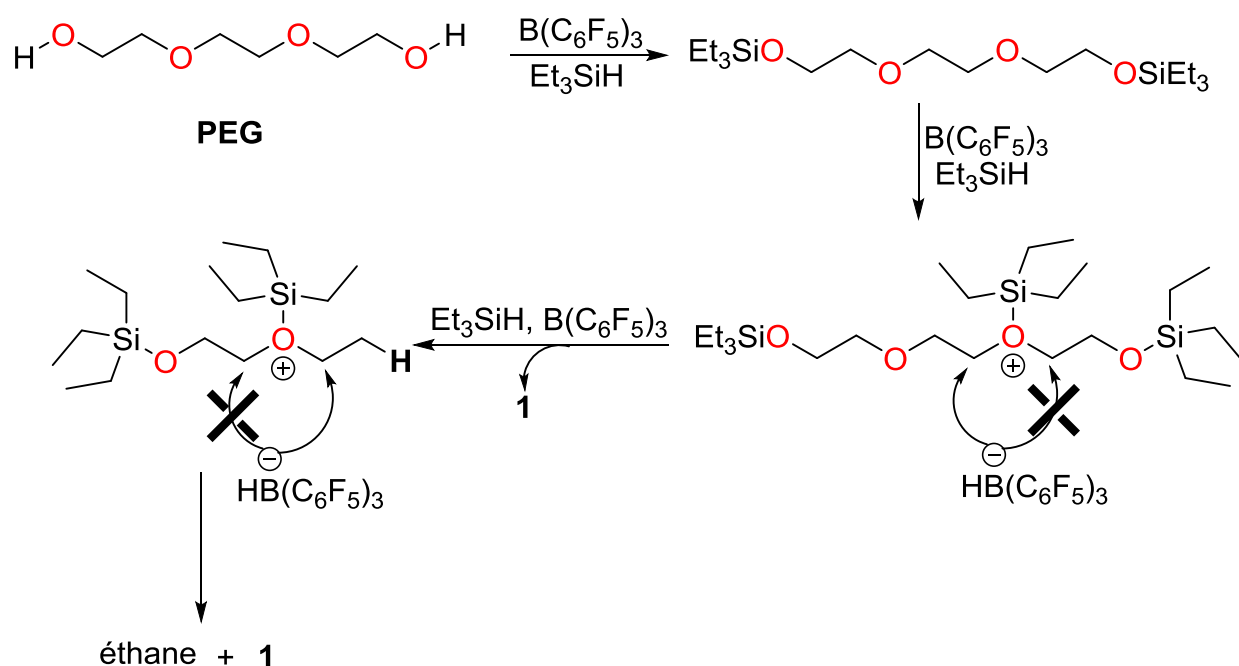


Schéma 9. Proposition d'un mécanisme de dépolymérisation réductrice d'un modèle de PEG avec le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-Et}_3\text{SiH}$.

Ceci est confirmé par la formation du composé **1** lorsque Et_3SiD est utilisé comme réducteur (Schéma 10 et Fig. 5). Cette sélectivité résulte probablement des contraintes stériques entre la chaîne polyéther et les groupements éthyles portés par l'atome de silicium.

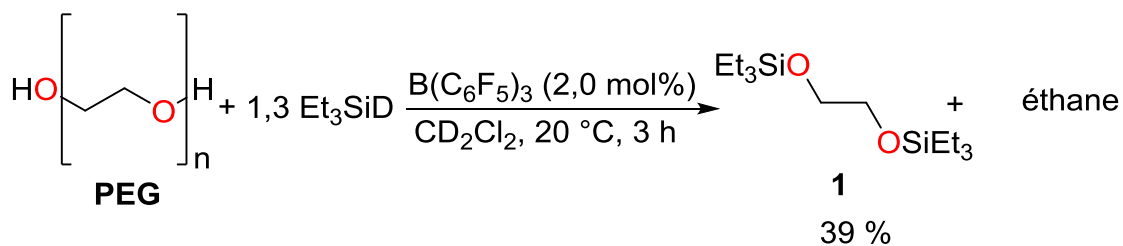


Schéma 10. Dépolymérisation du PEG catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Formation du composé 1 avec Et_3SiD .

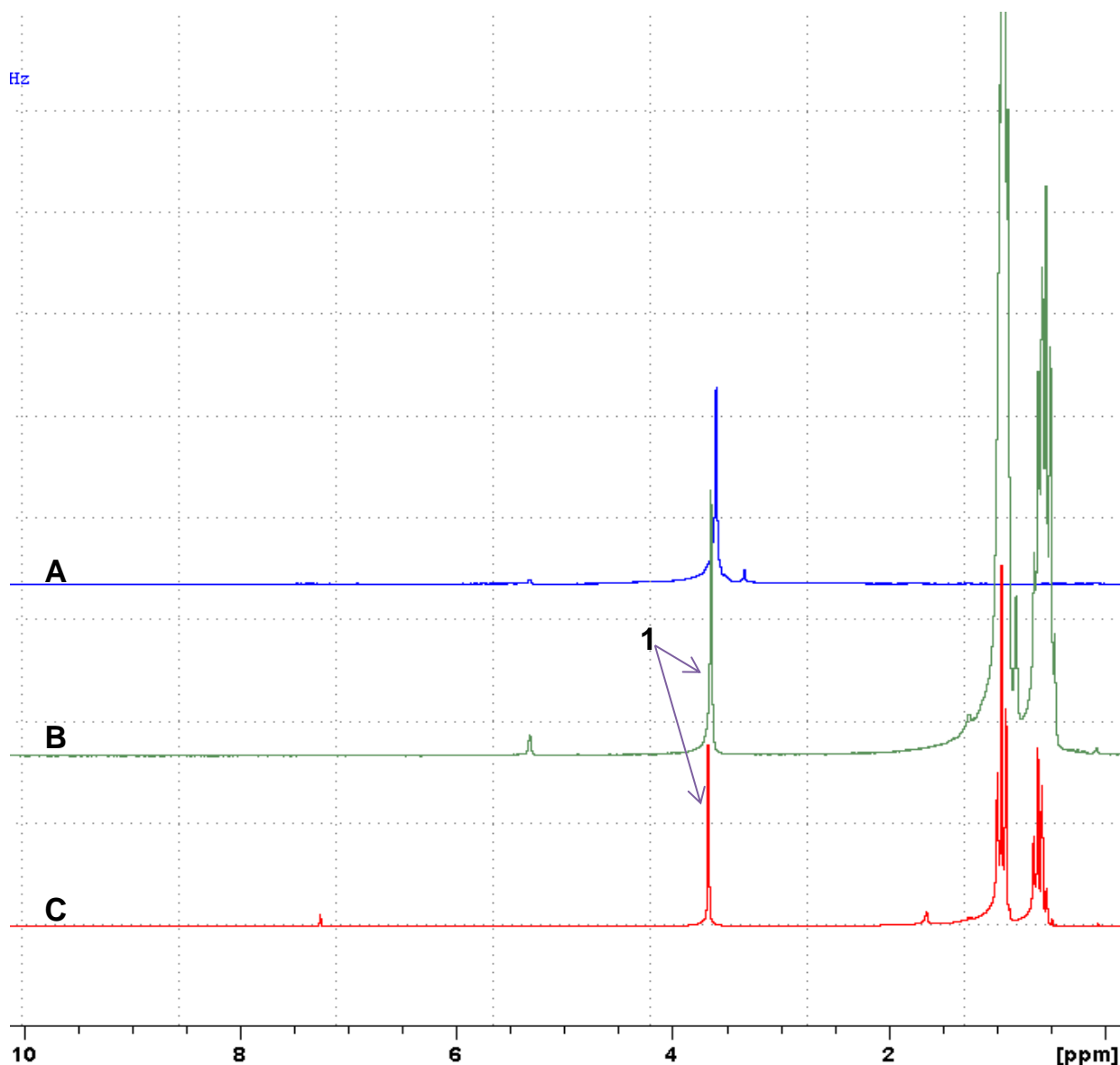
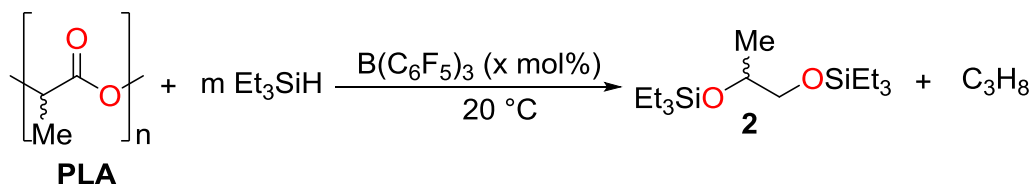


Figure 5. (A) RMN ^1H du PEG dans CD_2Cl_2 . (B) RMN ^1H du milieu réactionnel après 3 h (dans les conditions permettant l'obtention de 1). (C) RMN ^1H du composé 1 synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques (dans CDCl_3).

II.6.2. Dépolymérisation du PLA avec le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane

Après avoir réalisé la dépolymérisation du PEG avec le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane, la dépolymérisation réductrice de polymères plus oxydés tels que les polyesters a été explorée. Le PLA, de plus en plus utilisé, peut être considéré comme un bon candidat car il nécessite un recyclage à grande échelle du fait que sa biodégradation dans l'environnement ou dans les installations de compostage ne sera pas suffisante à elle seule.³⁵ Par conséquent, pour rendre un matériau à base de PLA encore plus durable, de nouvelles méthodes de recyclage doivent être développées.³⁶ Pour ce faire, un échantillon commercial du PLA racémique (Aldrich M_w ~ 10,000 – 18,000 g/mol) a été amené à réagir avec 3,3 équivalents de Et₃SiH dans du chlorure de méthylène en présence de 5 % en mole de B(C₆F₅)₃. Après 16 h à 25 °C, la dépolymérisation catalytique du PLA a fourni un mélange racémique du composé **2** avec un rendement de 65 % (Tableau 3). Cette observation est cohérente avec les rapports antérieurs montrant que les réactions d'hydrosilylation catalysées par B(C₆F₅)₃ peuvent donner des éthers silylés.^{24, 26b}

Tableau 3. Dépolymérisation du PLA par le système B(C₆F₅)₃-Et₃SiH. Les rendements en produit **2 ont été obtenus par analyse CG-SM, après étalonnage.**



n = 3,3	16 h, x = 5,0	CH ₂ Cl ₂	65 %	0 %
n = 8,0	16 h, x = 10,0	CH ₂ Cl ₂	36 %	Non déterminé

D'un autre côté, la désoxygénation complète du PLA en propane a nécessité l'ajout d'un excès de 8,0 équivalents de Et₃SiH avec 10,0 mol% de B(C₆F₅)₃. Cette réaction de désoxygénation semble être plus difficile avec Et₃SiH comme réducteur (Tableau 3). Ceci est probablement dû à la difficulté de formation de l'intermédiaire oxonium du fait de l'encombrement stérique généré par le groupement Et₃Si dans le produit **2** (voir II.4). Les tentatives pour isoler des intermédiaires réactionnels (acétal ou autre) n'ont pas abouti. L'utilisation de 3,3 équivalents de Et₃SiD comme réducteur engendre la formation du produit **D₂-2** avec un rendement de 62 % après 16 h dans CD₂Cl₂ (Schéma 11). Ceci implique que les deux étapes de réduction s'effectuent par un double transfert d'hydrure sur le même atome de carbone.

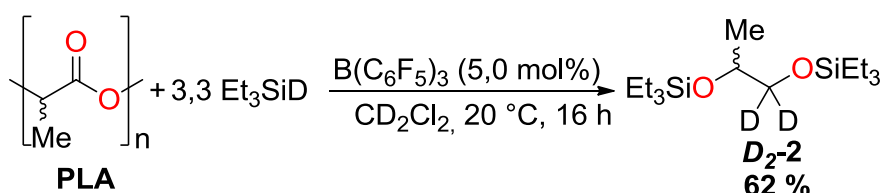
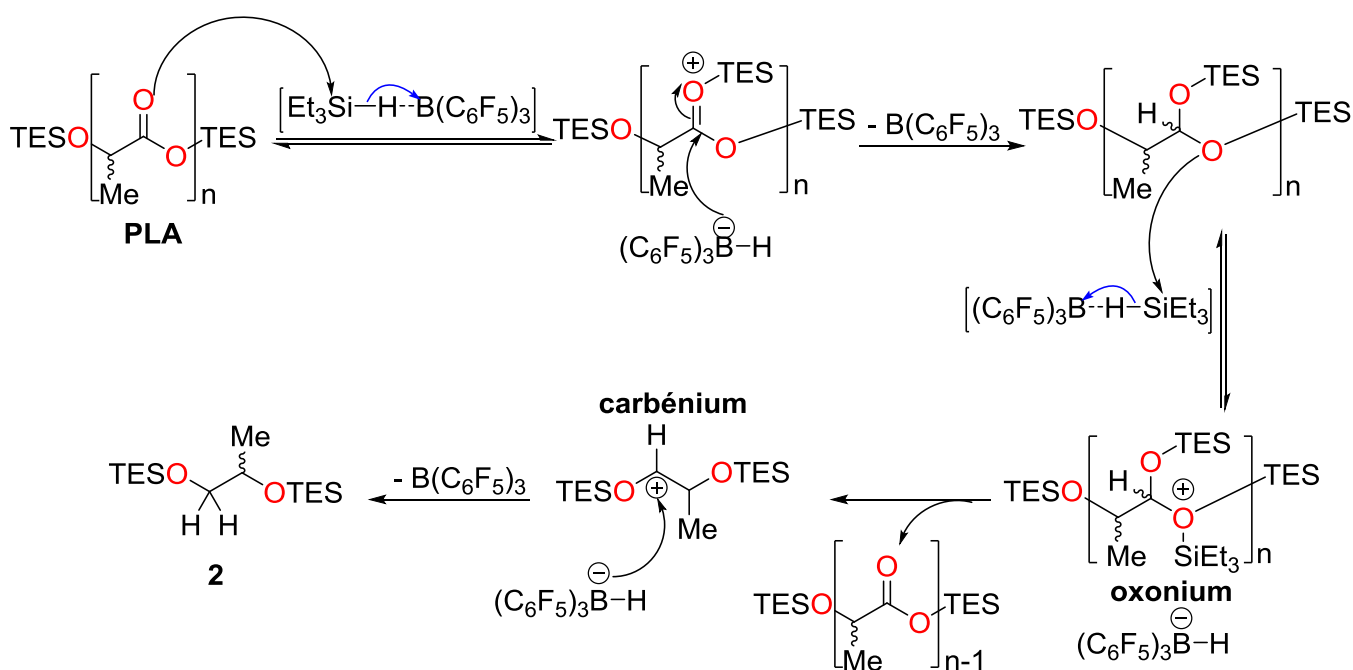


Schéma 11. Hydrosilylation réductrice du PLA avec Et₃SiD comme réducteur.

En se basant sur les réactions d'hydrosilylation des esters décrites dans la littérature (voir II.4) ainsi que sur les résultats obtenus, un mécanisme de dépolymérisation du PLA peut être proposé (Schéma 12).



$\text{SiEt}_3 = \text{TES}$

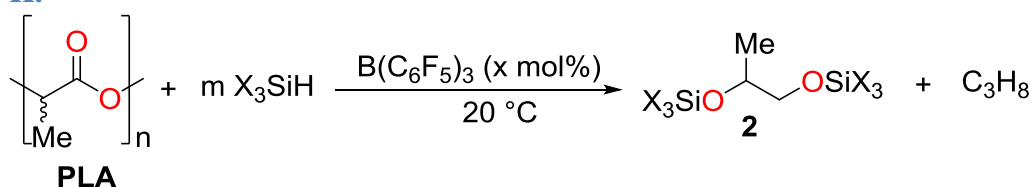
Schéma 12. Mécanisme proposé pour la réaction de dépolymérisation du PLA par le système B(C₆F₅)₃-Et₃SiH.

Ce mécanisme réactionnel commence par une activation de la fonction carbonyle de l'ester par l'atome de silicium suivie par une réduction par le borohydruure pour conduire à la formation d'un intermédiaire de type acétal. L'atome d'oxygène le moins encombré de ce dernier subit ensuite une activation par le système B(C₆F₅)₃-Et₃SiH pour donner un oxonium qui est transformé en un carbénium selon un mécanisme de désoxygénation similaire à celui décrit par les groupes de Yamamoto et de Piers.^{24, 25b} Enfin, le transfert d'hydrure de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ au carbocation conduit à la formation du composé **2**.

L'utilisation de 2,0 équivalents de TMDs conduit à la conversion complète du PLA (> 99 %) en propane après 1 h à 20 °C dans le chlorure de méthylène. Cependant, dans le cas du

PMHS, le benzène a été utilisé comme solvant pour éviter la formation d'un gel (Voir I.3.3.1). Ce solvant ralentit la réaction d'hydrosilylation : la conversion en propane est seulement de 56 % après 3 h à 20 °C.

Tableau 4. Dépolymérisation du PLA avec le PMHS et le TMDS, catalysée par B(C₆F₅)₃. Les rendements en propane ont été déduits des conversions totales obtenues par analyse RMN ¹H.



2,0 TMDS	1 h, x = 2,0	CH ₂ Cl ₂	0 %	> 99 %
4,0 PMHS	3 h, x = 2,0	CH ₂ Cl ₂	Formation de gel	
4,0 PMHS	3 h, x = 2,0	C ₆ H ₆	0 %	56 %

II.6.3. Intérêt de la dépolymérisation du PET

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère non biodégradable, contrairement au PLA, et moins réactif que lui vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et de transestérification.^{7,15,37} La dépolymérisation chimique efficace de ce polymère thermoplastique principalement utilisé dans les domaines du textile et de l'emballage constitue encore un grand défi pour les chimistes.^{7, 37b, 38} Des essais de dépolymérisation du PET ont donc été entrepris en utilisant des bouteilles usagées de la marque commerciale Perrier®. Il est à noter que le PET utilisé dans les bouteilles commerciales possède en général une masse molaire moyenne en nombre variant entre 24,000 et 36,000 g/mol.³⁹ Malgré la présence d'additifs tels que les colorants, le PET a été dépolymérisé efficacement à 20 °C par le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane. En utilisant 4,3 équivalents de Et₃SiH et 2,0 % molaire de B(C₆F₅)₃, les deux disilyléthers **1** et **3** ont été obtenus après 3 h d'agitation dans le dichlorométhane (Schéma 13), et ont été aisément purifiés par chromatographie sur colonne de silice et isolés avec des rendements de 72 % et 85 % respectivement (voir Partie Expérimentale 3.1). Enfin, l'étape d'hydrolyse de **1** et de **3** en utilisant 2,1 équivalents de TBAF·3H₂O conduit à l'éthylène glycol et au 1,4-phénylènediméthanol avec des rendements globaux respectifs isolés de 60 et 72 % (Schéma 13 et Partie Expérimentale 3.2).

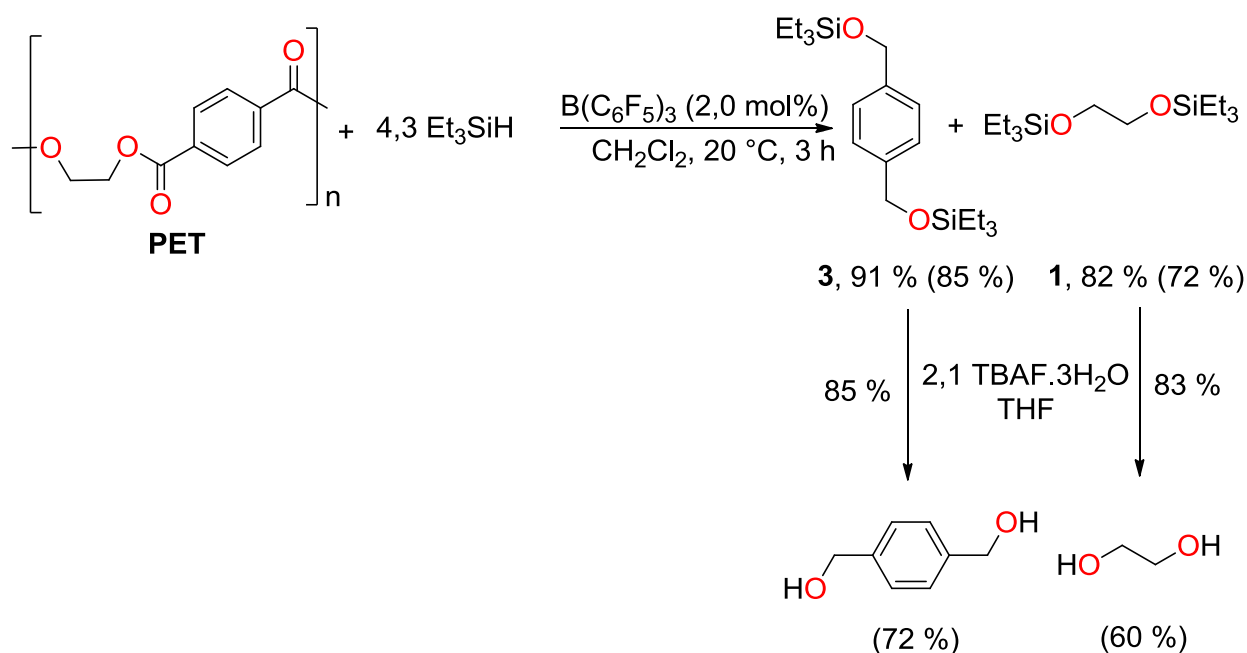


Schéma 13. Dépolymérisation du PET en 3 et 1 avec Et_3SiH , suivie de l'hydrolyse de 3 et 1 avec $\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux rendements en produits isolés.

Le 1,4-phénylènediméthanol est un bloc de construction précieux, en particulier pour la synthèse de polymères. En effet, ce composé peut servir comme monomère de départ pour la fabrication de polymères hyper-réticulés (hypercross-linked polymers, HCP) (Schéma 14). Ces polymères sont des réseaux organiques poreux ayant un faible coût, qui peuvent être aisément préparés par réaction d'alkylation de Friedel-Crafts et sont très facilement produits à grande échelle.⁴⁰ Leur nature hautement réticulée qui leur confère une grande stabilité thermique peu fréquente chez les polymères organiques, ainsi que leur légèreté et leur grande surface spécifique, font des HCP des matériaux prometteurs pour le stockage de gaz comme l'hydrogène et le dioxyde de carbone.⁴¹

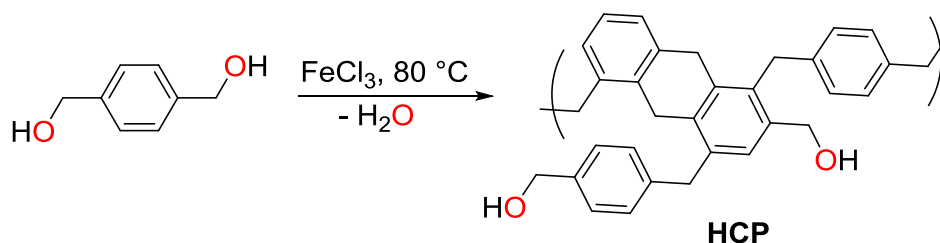


Schéma 14. Formation de HCP à partir de 1,4-phénylènediméthanol par réaction d'alkylation de Friedel-Crafts.⁴¹

Le 1,4-phénylènediméthanol peut aussi servir comme un intermédiaire dans la production d'autres produits chimiques utiles, tels que l'acide téréphtalique,⁴² l'aldéhyde téréphtalique,⁴³ le téréphtalonitrile⁴⁴ et le 1,4-bis(bromométhyl)benzène,⁴⁵ actuellement utilisés dans la synthèse de matières plastiques, de pesticides, de parfums, de colorants, d'azurants optiques, etc (Fig. 6).

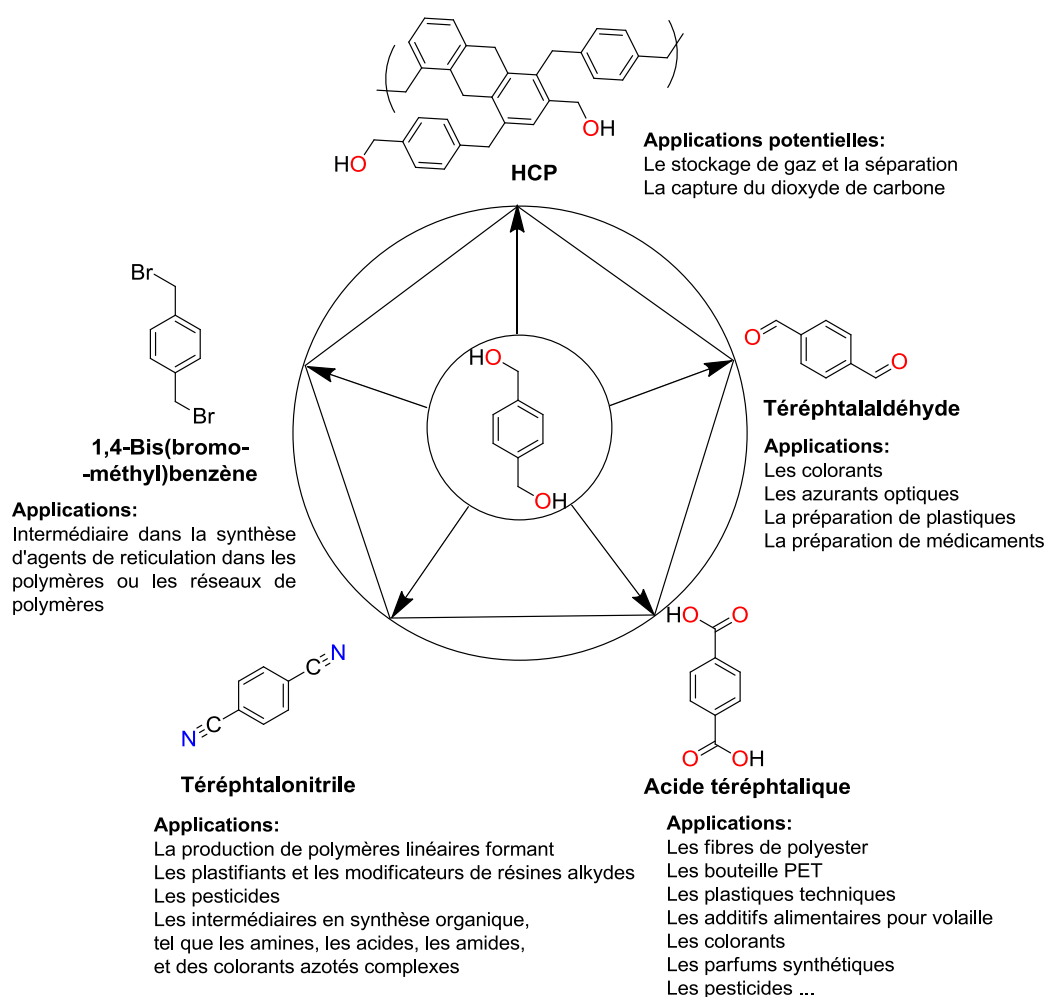


Figure 6. Les composés pouvant être synthétisés à partir du 1,4-phénylènediméthanol et leurs applications potentielles.

II.6.4. Dépolymérisation du PET avec le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane

La dépolymérisation réductrice du PET a pu être réalisée en employant le PMHS et le TMDS comme agents réducteurs. L'utilisation de 11,0 équivalents de PMHS et de 6,0 équivalents de TMDS donne le paraxylène **4** avec des rendements supérieurs à 75 % et de l'éthane (Tableau 5). Lorsque le PMHS est utilisé, une plus grande quantité de solvant est nécessaire pour éviter la formation d'un gel. Comme pour la dépolymérisation du PLA avec le PMHS et le TMDS, aucun intermédiaire n'a pu être caractérisé. Même lors de l'ajout d'un défaut de PMHS ou de PET, le composé **4** et l'éthane sont les seuls produits observés.

Tableau 5. Dépolymérisation du PET avec le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane.

	6,0 TMDS	16 h, x = 5,0	CH ₂ Cl ₂	94 %	-----
	11,0 PMHS	1 h, x = 2,0	CH ₂ Cl ₂	> 99 %	-----
	8,3 Et ₃ SiH	16 h, x = 10,0	CH ₂ Cl ₂	51 %	-----

*Les rendements en produit **4** ont été obtenus par analyse CG-SM, après étalonnage. Les rendements en éthane n'ont pas pu être déduits de la conversion du PET en raison de l'insolubilité du PET dans le CH₂Cl₂.*

La réaction de désoxygénation totale du PET a de même été conduite avec 8,3 équivalents de Et₃SiH, mais seulement 51 % de **4** ont été formés après 16 h de réaction à 20 °C et en présence de 7,5 mol% de B(C₆F₅)₃. Le fait que les réactions de désoxygénation totale soient plus faciles avec le PMHS et le TMDS qu'avec Et₃SiH a déjà été observé dans le cas du PLA (voir II.4.2) ainsi que dans le cas de l'hydrosilylation de l'acide oxalique (voir I.3.2). Cette réactivité accrue pour les réactions de désoxygénation avec le PMHS et le TMDS résulte probablement de la proximité des deux atomes de silicium qui facilite la formation de l'intermédiaire oxonium par la perte d'une molécule de siloxane (Schéma 15). Cette étape qui constitue l'étape cinétiquement déterminante (voir II.4) est plus difficile à réaliser dans le cas de l'utilisation de Et₃SiH à cause des plus grandes contraintes stériques lors de la formation de l'intermédiaire oxonium.

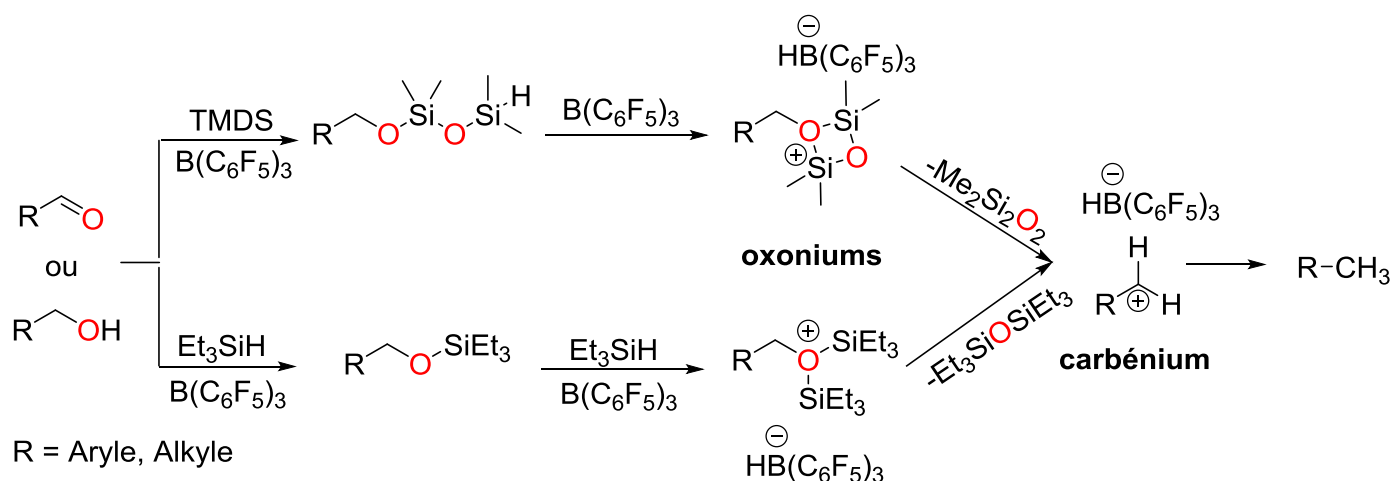


Schéma 15. Mécanismes proposés pour les réactions de désoxygénation catalysées par $B(C_6F_5)_3$ avec Et_3SiH et TMDS.

Les différences de réactivité lors de la dépolymérisation du PET sont ainsi similaires à celles observées dans le cas du PLA. Avec Et_3SiH comme catalyseur, des composés disilyléthers (**2** et **3**) sont formés. Ceci suggère que dans les deux cas, les deux transferts d'hydrure s'effectuent sur le carbone portant la fonction carbonyle. Cette dernière hypothèse a été confirmée par l'obtention des composés **D₄-3** et **1** lors du traitement du PET par 4,3 équivalents de Et_3SiD en présence de 2,0 mol% de $B(C_6F_5)_3$ (Schéma 16 et Fig. 7).

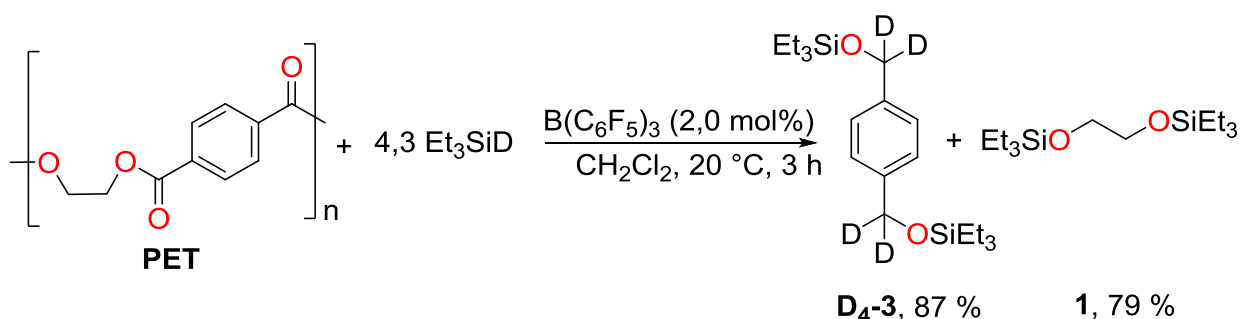


Schéma 16. Dépolymérisation du PET en composé **D₄-3 et **1** avec Et_3SiD et $B(C_6F_5)_3$.**

Néanmoins, par comparaison avec le PLA, la réaction de dépolymérisation du PET en composés disilyléthers est plus rapide et nécessite une charge catalytique plus faible (2,0 % en moles au lieu de 5,0 % en moles pour le PLA). Cet effet peut être dû à la stabilisation accrue par effet mésomère des intermédiaires cationiques formés au cours de la dépolymérisation du PET (Schéma 12).

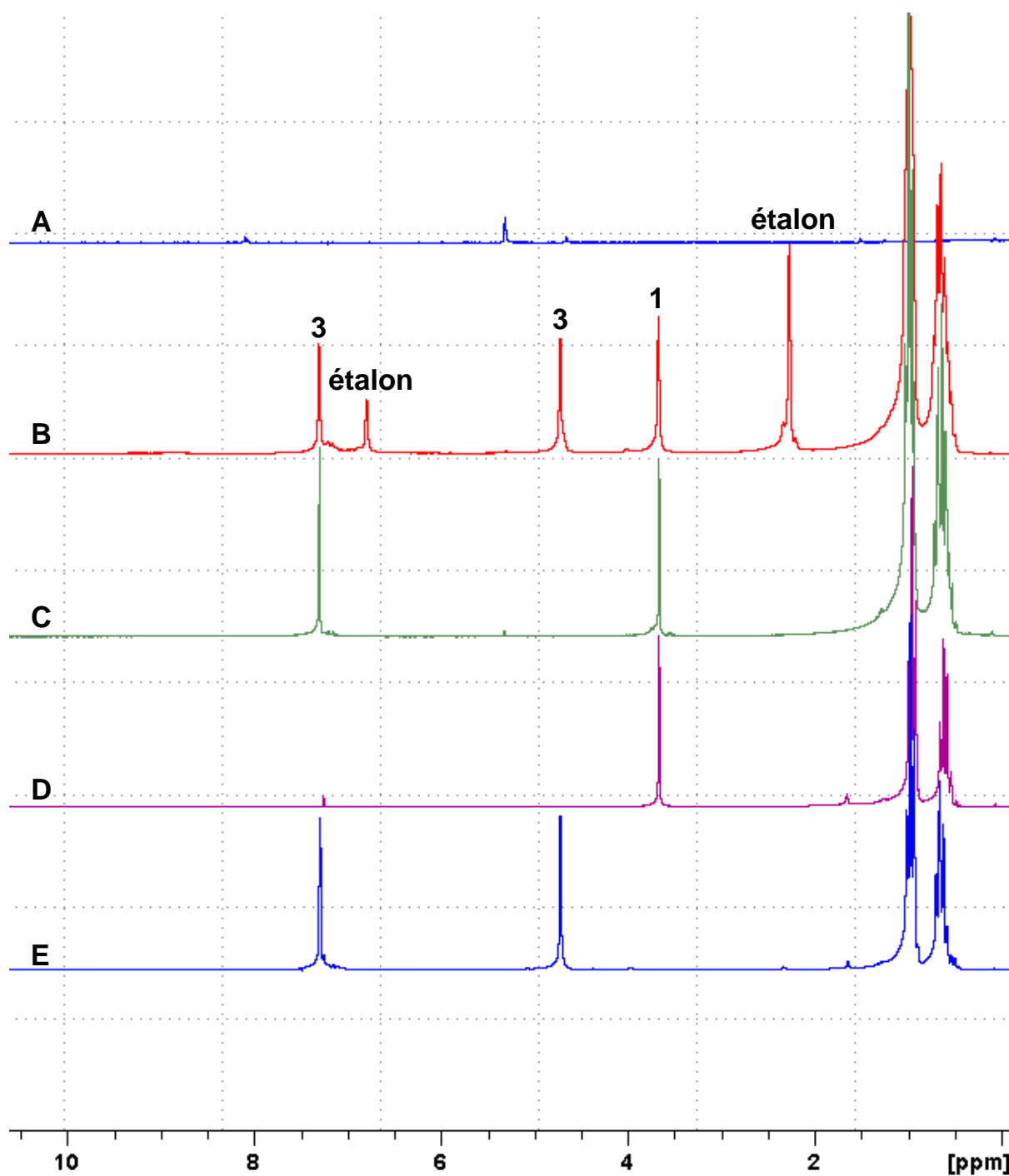
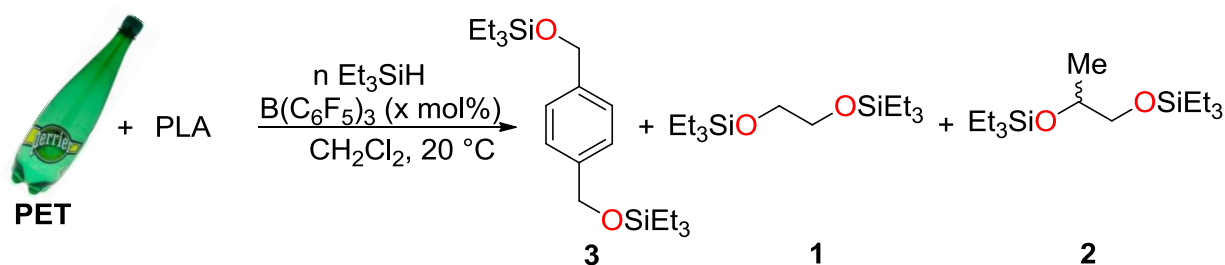


Figure 7. (A) RMN ^1H du PET dans CD_2Cl_2 (insoluble). (B) RMN ^1H du milieu réactionnel après 3 h (dans les conditions permettant l'obtention de 3). (C) RMN ^1H du milieu réactionnel après 3 h (avec Et_3SiD comme réducteur et le mésitylène comme étalon interne). (D) RMN ^1H du composé 1 synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques (dans CDCl_3). (E) RMN ^1H du composé 3 synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques (dans CDCl_3).

II.6.5. Dépolymérisation des mélanges de polymères contenant du PET avec le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane

Des bouteilles à base de PLA peuvent contaminer le flux de déchets de PET et par suite contribuer à la diminution de l'efficacité des procédés de recyclage des déchets à base de PET et augmenter leur coût.¹⁵ En Juillet 2009, l'association nationale pour les ressources de conteneurs PET (NAPCOR) aux Etats-Unis a refusée d'introduire des déchets PLA dans leurs programmes actuels de recyclage des déchets à base de PET.⁴⁶ En effet, seuls les capteurs de proche infrarouge peuvent assurer une bonne séparation des deux matériaux et cette technologie nécessite un investissement initial coûteux.⁴⁷ Il est donc nécessaire de trouver une nouvelle voie pour le recyclage d'un mélange contenant à la fois du PLA et du PET. La différence de réactivité vis-à-vis de la réaction d'hydrosilylation avec B(C₆F₅)₃ pourrait provoquer le clivage sélectif du PET en présence de PLA. En effet, en utilisant 4,2 équivalents de Et₃SiH et 2 mol% de B(C₆F₅)₃, le PET est sélectivement dépolymérisé, à partir d'un mélange équimolaire de PLA et de PET, en composés **1** et **3** (Tableau 6). Il est notable que la modification des conditions d'hydrosilylation à 7,2 équivalents de Et₃SiH et 10 mol% de B(C₆F₅)₃ permet la dépolymérisation des deux polymères après 16 h à la température ambiante.

Tableau 6. Dépolymérisation du mélange PET+PLA avec le système B(C₆F₅)₃-Et₃SiH.



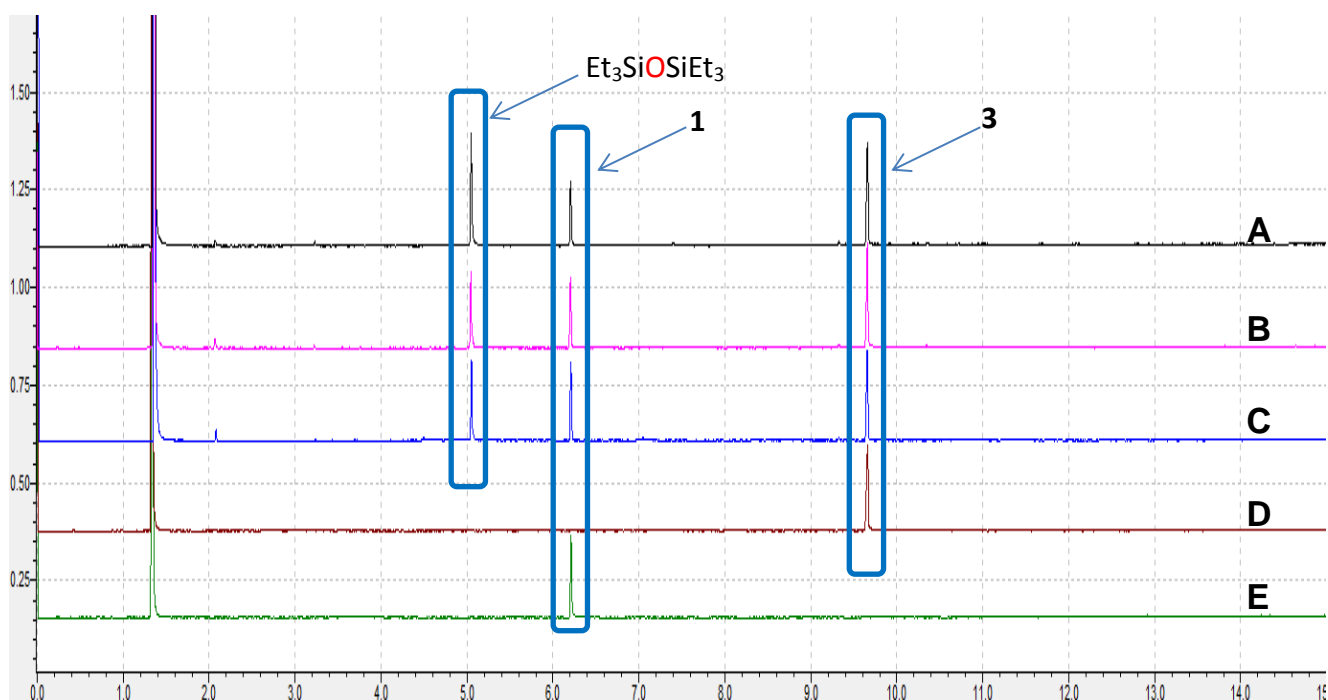
1,0 équiv.	1,0 équiv.	n = 4,2 ; x = 5,0 3 h	51 %	62 %	0 %
1,0 équiv.	1,0 équiv.	n = 7,2 ; x = 10,0 16 h	64 %	71 %	33 %

D'autre part, étant donné que les déchets de matériaux à base de PET peuvent contenir d'autres types de polymères tels que le polystyrène (PS) et/ou le polychlorure de vinyle (PVC),⁴⁸ la dépolymérisation du PET en présence de ces derniers a été réalisée. La réaction d'hydrosilylation a été effectuée avec des mélanges équimolaires de PET + PS (expansé commercial) et PET + PS + PVC (extrait de tuyauteries de PVC commerciales). Dans les

deux cas, la présence d'autres matériaux polymères n'a eu aucune influence sur l'efficacité de la dépolymérisation du PET. En effet, après 3 h à 20 °C, les seuls produits de dépolymérisation sont les composés **1** et **3** obtenus avec des rendements supérieurs à 61 % (Tableau 7 et Fig. 8). Le PVC et le PS restent intacts après la réaction. Bien que les aspects pratiques détaillés de cette nouvelle stratégie de dépolymérisation soient encore à explorer, ces résultats montrent que les problèmes de sélectivité habituellement rencontrés lors du recyclage chimique de mélanges complexes de déchets polymères peuvent être surmontés (II.3.2).¹⁰

Tableau 7. Dépolymérisation du PET catalysée par B(C₆F₅)₃, en présence d'autres types de matériaux polymères.

	1 PS	n = 5,2	x = 2,0	66 %	69 %
	1 PS + 1 PVC	n = 5,2	x = 10,0	65 %	61 %



(A) Figure 8. (A) Chromatogramme CG-SM du résidu de dépolymérisation du PET extrait de bouteilles commerciales (Perrier) avec Et_3SiH comme agent réducteur. (B) Chromatogramme CG-SM du résidu de dépolymérisation du mélange équimolaire de PET + PS avec Et_3SiH comme réducteur. (C) Chromatogramme CG-SM du résidu de dépolymérisation du mélange équimolaire de PET + PS + PVC avec Et_3SiH comme réducteur. (D) Chromatogramme CG-SM du composé 3 synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques (E) Chromatogramme CG-SM du composé 1 synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques.

II.6.6. Dépolymérisation de polyesters naturels avec le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane

Ayant en main une méthode de dépolymérisation compatible avec la présence d'impuretés, nous avons exploré son potentiel dans la dépolymérisation de polyesters naturels, tels que la subérine et les tanins hydrolysables. En effet, la réduction des liaisons ester dans ces produits provenant de la biomasse permettrait l'obtention de molécules aromatiques de haute valeur ajoutée à partir d'une source renouvelable de carbone.

II.4.6.1. Dépolymérisation de l'acide tannique avec le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane

Les tanins forment la deuxième source de biomolécules aromatiques naturelles après la lignine, avec 160 000 tonnes synthétisées chaque année par la biosphère.^{49, 50} Les tanins sont

présents dans toutes les plantes vasculaires et dans certaines plantes non-vasculaires (contenant les phlorotanins). Durant les dernières décennies, les tanins ont été exploités et chimiquement modifiés pour la production de nouveaux polymères biosourcés, grâce à leurs groupes fonctionnels hydroxyles phénoliques et aliphatiques.⁵¹ Les tanins provenant des plantes vasculaires peuvent être divisés en trois grandes classes: les tanins hydrolysables, les tanins condensés et les tanins complexes.⁵² Les tanins hydrolysables contiennent une molécule de sucre centrale (en général le D-glucose). Les groupes hydroxyle de ce sucre sont partiellement ou totalement estérifiés avec des groupes phénoliques comme ceux de l'acide gallique ou de l'acide ellagique pour former les deux familles des gallotannins et ellagitannins, respectivement (Fig. 9).⁵³

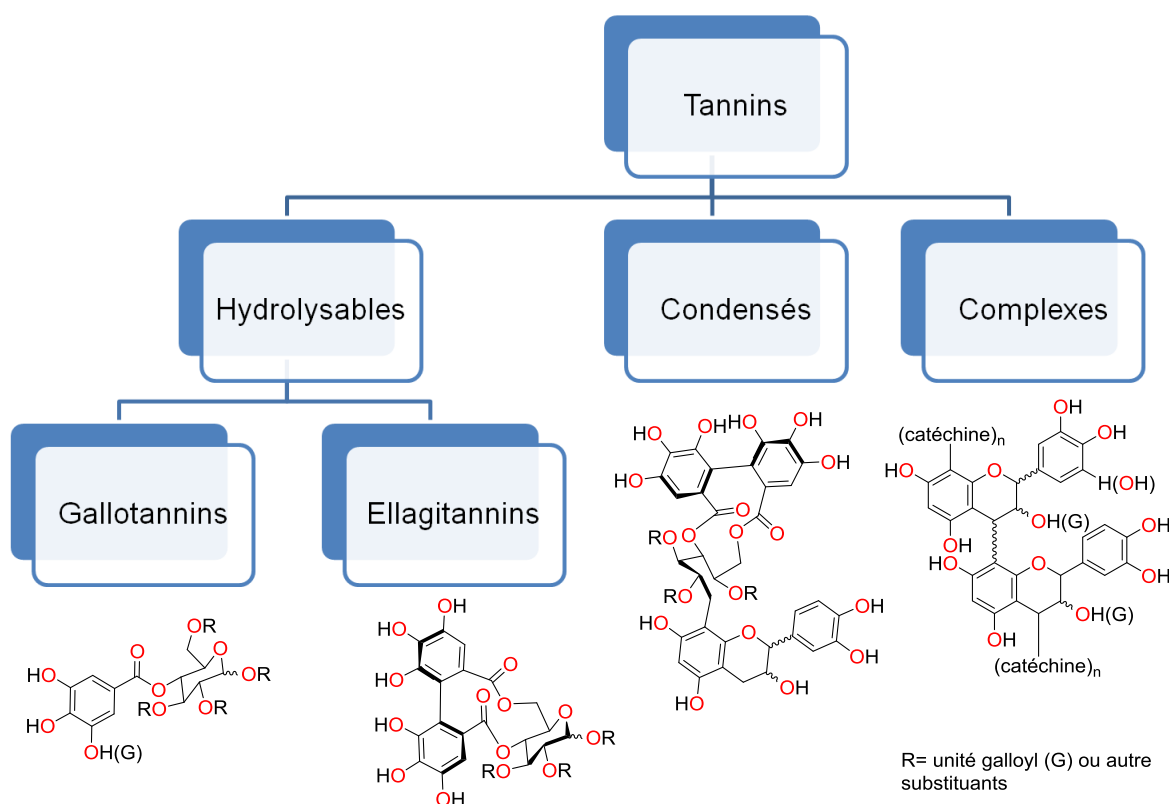


Figure 9. Classification et structures des tanins issus des plantes vasculaires selon Khanbabaee et al.⁵²

Compte tenu de la complexité et de la diversité des structures des tanins, qui dépendent de leur origine et des méthodes d'extraction utilisées, la méthode de dépolymérisation réductrice avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane a été testée sur un gallotanin commercial ayant une structure relativement simple, ceci dans le but de produire des molécules aromatiques facilement identifiables et quantifiables par les méthodes d'analyses classiques (notamment la

CG-SM et la RMN), afin d'évaluer l'efficacité de l'étape de dépolymérisation. Parmi les polyesters vérifiant les critères cités ci-dessus, l'acide tannique aussi nommé acide digallique ou β -1,2,2,3,6-pentagalloyl-O-D-Glucose est un gallotanin essentiellement présent dans les noix de galle et industriellement utilisé pour clarifier le vin et la bière ainsi que pour stabiliser leurs couleurs.^{54, 55}

Ce polymère naturel est formé par une molécule centrale de glucose et dix unités d'acide gallique liées entre elles et au sucre par des liaisons ester (Schéma 17). La dépolymérisation réductrice de l'acide tannique conduira donc à des molécules dérivées de l'acide gallique. En effet, la réaction de l'acide tannique (commercial provenant des extraits des noix de galle de Chine) avec 80,0 équivalents de Et_3SiH et 3,0 mol% de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ donne un composé aromatique unique, **5**, avec un rendement de 13 % par rapport à la quantité initiale de motifs aromatiques présents dans l'acide tannique (Schéma 17). La dépolymérisation de l'acide tannique peut également être effectuée avec 40,0 équivalents de TMDS comme source d'hydruire pour fournir le composé **5** avec un rendement de 14 % après 16 h à 20 °C. Il est à noter que dans les deux cas aucun intermédiaire réactionnel n'a pu être observé dans le milieu.

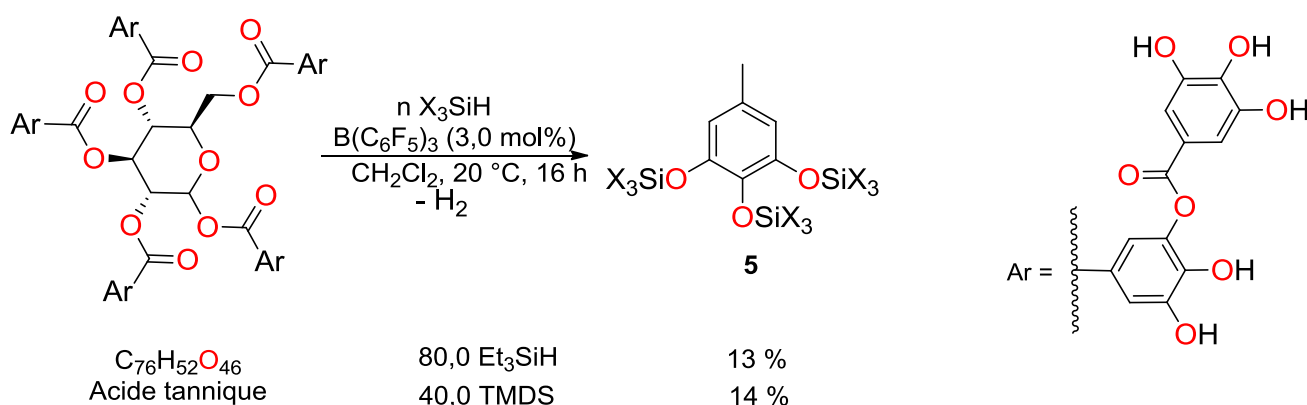


Schéma 17. Dépolymérisation de l'acide tannique avec le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane.

II.4.6.1. Dépolymérisation de la subérine avec le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane

La subérine est un polymère naturel principalement trouvé dans les plantes supérieures (comportant des feuilles, des tiges et des racines). Cette substance organique cireuse est imperméable (hautement hydrophobe) et se trouve sur les parois celluliques de certaines cellules végétales, en particulier celles du liège dont elle constitue le principal constituant.⁵⁶ Sa fonction principale est d'opérer comme une barrière au mouvement de l'eau et des solutés.

La subérine contient deux domaines : celui des polyaliphatiques et celui des polyaromatiques (essentiellement dérivés de l'acide hydroxycinnamique).⁵⁷ La composition exacte de la subérine varie en fonction de l'espèce végétale. L'établissement d'une structure générale de la subérine a suscité l'attention des chercheurs depuis plusieurs décennies du fait de ses propriétés d'imperméabilité ainsi que pour son utilisation comme source de composés aromatiques (ces derniers pouvant être utilisés comme antioxydants dans les aliments ou les cosmétiques, et aussi avoir des applications médicales).⁵⁸ Kolattukudy a été un des premiers à proposer une structure chimique de la subérine (Fig. 10). D'après cet auteur, la subérine est formée de composés aromatiques similaires à ceux présents dans la lignine et de polyesters aliphatiques se rapprochant de la cutine.⁵⁹ Depuis, la compréhension des aspects structuraux de la subérine a évolué d'une manière importante, avec la proposition de quelques tendances structurales, mais sa structure macromoléculaire n'est pas encore établie de façon définitive.⁶⁰ D'après Graça et *al.*, la subérine est constituée de deux grands domaines : le premier contenant la partie aliphatique du polyester et le second contenant la partie aromatique. Outre le glycérol, les principaux monomères constituant la partie aliphatique sont des dérivés bifonctionnels des acides gras à longue chaîne ($C_{16} - C_{24}$), en particulier les α,ω -diacides et les ω -hydroxyacides.^{60a} Les acides gras sont reliés entre eux par le glycérol et la structure glycérol-aliphatique est liée par l'intermédiaire de l'acide férulique au domaine polyaromatique (Fig. 10). Ce dernier est formé de phénylpropanoïdes, en particulier de l'alcool coniférylique et de l'acide férulique qui possèdent tous deux des cycles aromatiques mono-méthoxylés.

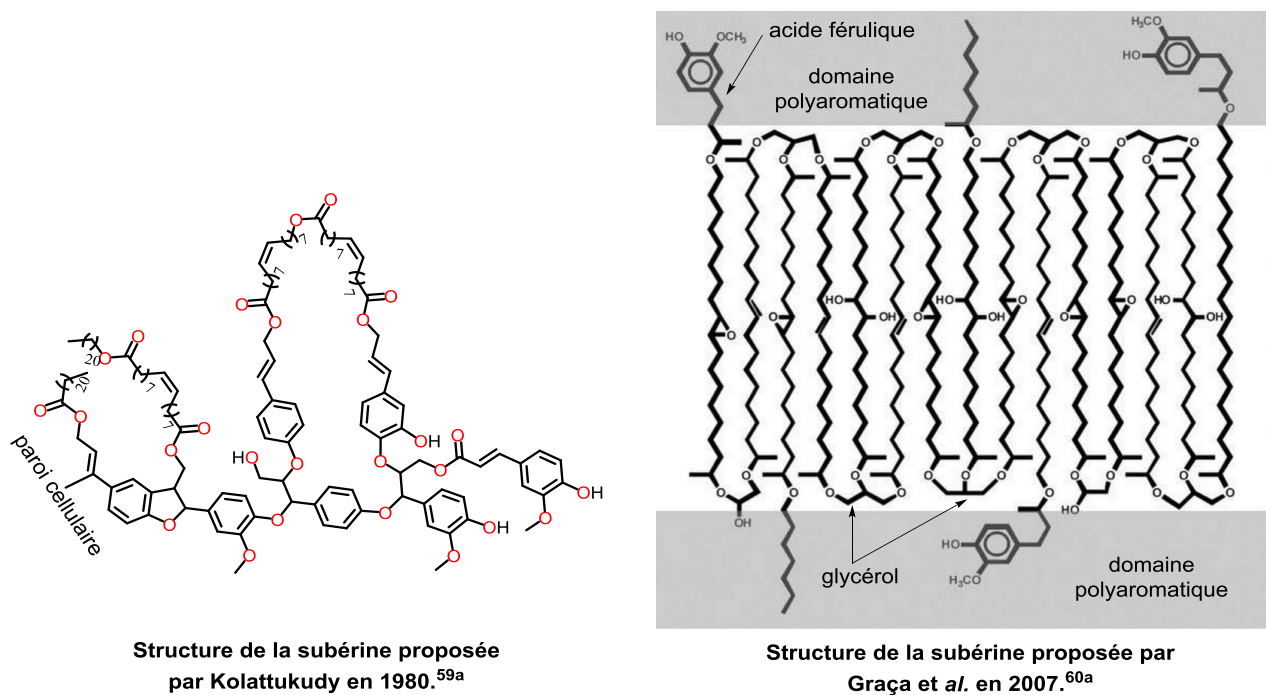


Figure 10. Evolution de la compréhension de la structure de la subérine depuis les années 80 jusqu'à nos jours.

La subérine étant le principal composant du liège, des bouchons de bouteille de vin français ont été finement broyés et séchés pendant une nuit sous vide pour servir de source de ce composé. L'ajout de la poudre de liège à une solution de CH_2Cl_2 contenant 580,0 % en poids de Et_3SiH (masse calculée par rapport à la masse de liège introduite) et 30 % en poids de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a donné lieu à une solubilisation partielle de la matrice de liège initialement insoluble. L'analyse du mélange réactionnel par CG-SM après 16 h à 20 °C a montré la présence d'un mélange complexe de produits. Néanmoins, le dérivé catéchol silylé **6** a été clairement identifié par comparaison au même produit synthétisé préalablement (voir Partie Expérimentale 5.9.1.1). Bien que le composé **6** n'ait pas été isolé, le rendement de la réaction a été déterminé par analyse CG-SM, après étalonnage avec un échantillon authentique, montrant que 12 % en poids de subérine sont convertis avec succès en **6** par dépolymérisation réductrice (Schéma 18). Ce rendement correspond à 0,37 mmol de **6** / g de subérine, ce qui se rapproche de la valeur (de 0,40 mmol d'aromatiques/g de subérine) obtenue par Mattinen et al. lors de la dépolymérisation par voie enzymatique de la subérine provenant des pommes de terre.⁵⁸

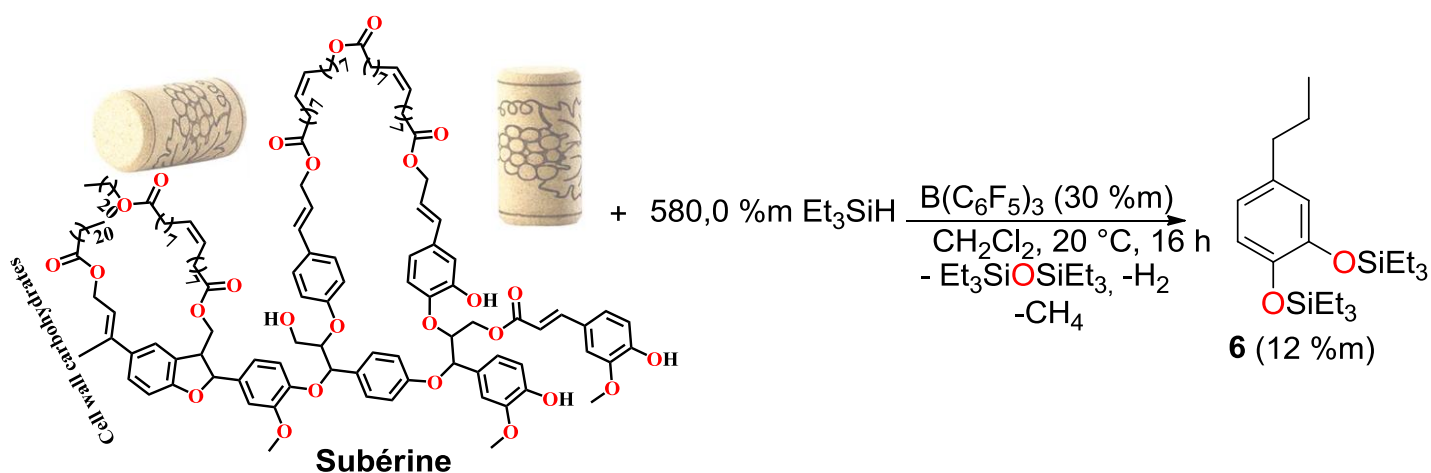


Schéma 18. Dépolymérisation de la subérine avec Et_3SiH comme réducteur. Les quantités d'hydrosilane et de catalyseur ont été calculées par rapport à la masse initiale de subérine. La structure de la subérine est celle proposée par P.E. Kolattukudy.^{59a}

II.6.7. Dépolymérisation des fonctions carbonate avec le système $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ -Hydrosilane

Après avoir montré l'efficacité de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ pour la dépolymérisation des polyesters synthétiques et naturels, nous avons évalué le potentiel de cette méthode pour la réduction des polycarbonates. Des catalyseurs métalliques ont été dernièrement développés pour la réduction des fonctions carbonate notamment par hydrogénation. La réduction des dérivés de l'acide carbonique, notamment des carbonates organiques, carbamates et urées, est considérée comme étant la plus difficile de tous les composés carbonylés, en raison de l'électrophilie réduite du groupe carbonyle dans ces composés.²¹ L'hydrogénation de ces composés a été accomplie très récemment grâce à des complexes à base de ruthénium. A titre d'exemple :

- Le groupe de Ding a réduit des carbonates cycliques en méthanol et composés diols.¹⁹
- Le groupe de Milstein a réduit le diméthylcarbonate (DMC) en méthanol.⁶¹
- Le groupe de Beller a obtenu le formate de sodium (NaHCO_2) à partir du bicarbonate de sodium (NaHCO_3).⁶²

En général, ces réactions nécessitent des pressions élevées (> 50 bars) et utilisent des précurseurs et des ligands très chers (Schéma 19).

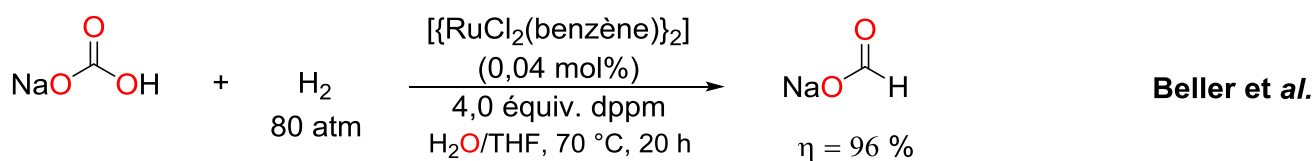
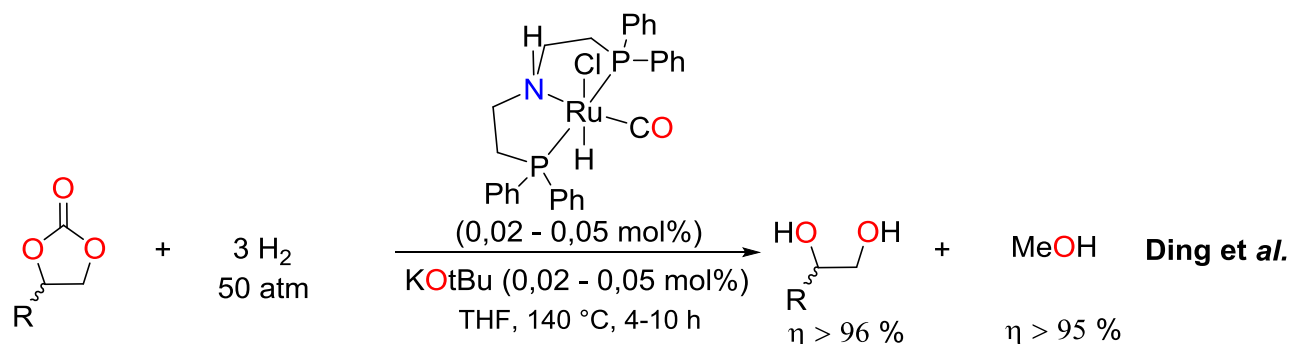
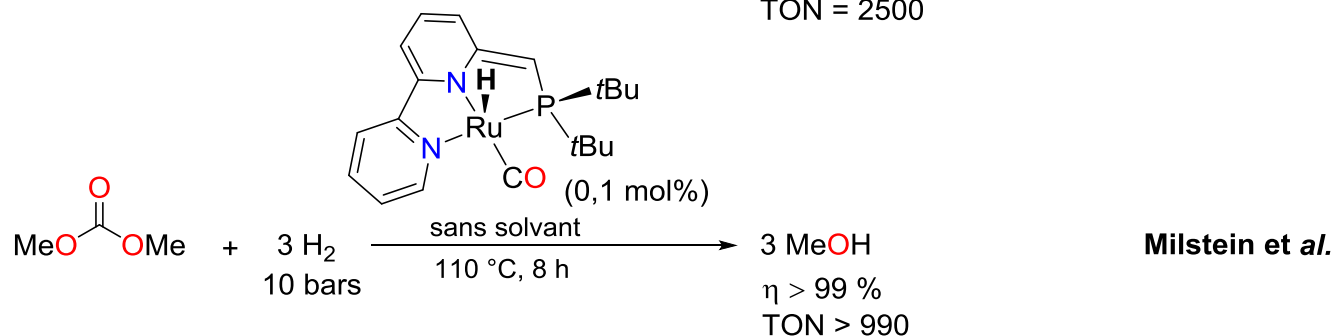
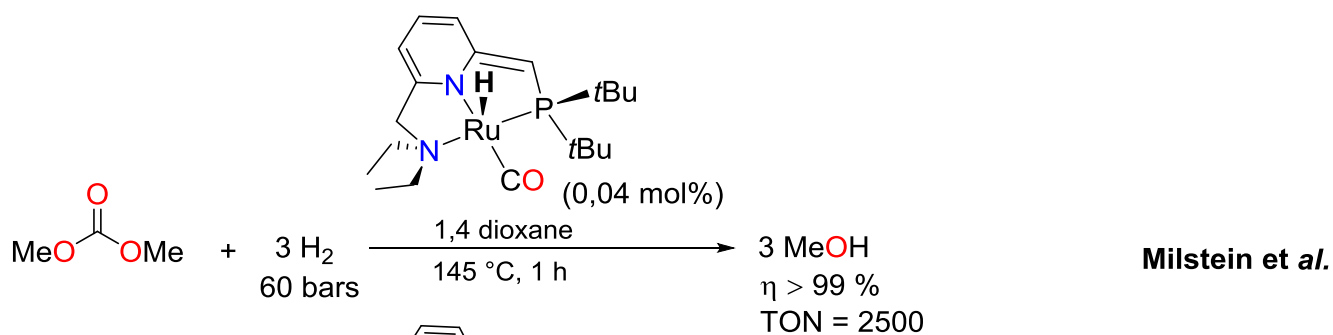
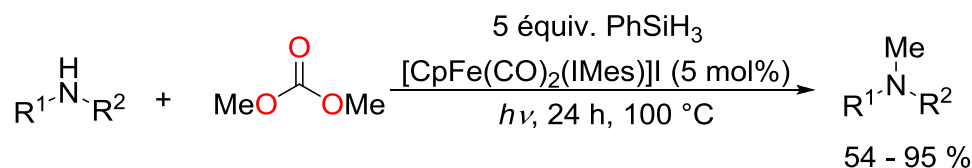


Schéma 19. Quelques exemples des différentes méthodes de réduction des carbonates décrites dans la littérature.

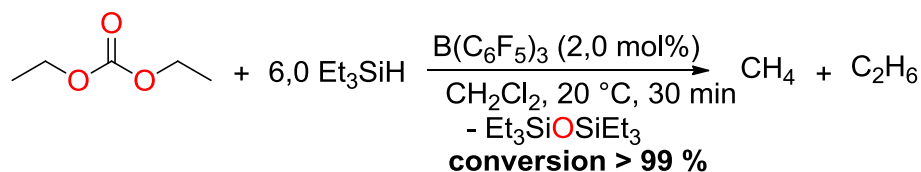
D'autre part, Darcel, Sortais et *al.* ont récemment utilisé le DMC ou le diéthylcarbonate (DEC) pour la méthylation des amines secondaires.⁶³ Cette méthode utilise le phénylsilane (PhSiH₃) (5,0 équiv.) comme réducteur et des catalyseurs à base de fer, en particulier [CpFe(CO)₂(IMes)]I (5,0 mol%) photo-sensibilisé par la présence de lumière visible. Après 24 h d'agitation à 100 °C, les amines secondaires sont méthylées avec des rendements allant

de 54 à 95 % (Schéma 20). D'après ces auteurs, le groupement méthyle inséré sur l'amine provient de la réduction de la fonction carbonyle du DMC ou du DEC.



Sch\u00e9ma 20. M\u00e9thylation des amines secondaires utilisant la r\u00e9action d'hydrosilylation catalys\u00e9e par [CpFe(CO)₂(IMes)]I.

A notre connaissance, la r\u00e9duction des carbonates organiques \u00e0 l'aide du syst\u00e8me B(C₆F₅)₃-Hydrosilane n'a pas \u00e9t\u00e9 d\u00e9crite dans la litt\u00e9rature. L'efficacit\u00e9 de la r\u00e9action d'hydrosilylation catalys\u00e9e par B(C₆F₅)₃ a \u00e9t\u00e9 tout d'abord test\u00e9e sur le DEC. L'addition de 6,0 \u00e9quivalents de Et₃SiH et 2,0 mol% de B(C₆F₅)₃ \u00e0 une solution de DEC dans le chlorure de m\u00e9thyl\u00e8ne a provoqu\u00e9 un d\u00e9gagement rapide de gaz et la conversion de 99 % du r\u00e9actif de d\u00e9part apr\u00e8s 30 min \u00e0 20 \u00b0C. D'apr\u00e8s les analyses CG de la phase gazeuse, RMN ¹H et RMN ¹³C de la phase liquide, deux gaz, le m\u00e9thane et l'\u00e9thane, sont form\u00e9s, et la phase liquide contient Et₃SiOSiEt₃ r\u00e9sultant de la d\u00e9soxyg\u00e9nation du DEC (Sch\u00e9ma 21)



Sch\u00e9ma 21. Hydrosilylation r\u00e9ductrice du di\u00e9thyle carbonate (DEC) avec le syst\u00e8me B(C₆F₅)₃-Et₃SiH.

II.6.8. D\u00e9polym\u00e9risation du PC-BPA avec le syst\u00e8me B(C₆F₅)₃-Hydrosilane

La r\u00e9duction efficace du DEC avec le syst\u00e8me B(C₆F₅)₃-Et₃SiH nous a incit\u00e9 \u00e0 tester la d\u00e9polym\u00e9risation r\u00e9ductrice des polycarbonates. Le PC-BPA semble \u00eatre un bon candidat car il est largement utilis\u00e9 dans plusieurs domaines, principalement dans le stockage de donn\u00e9es (CD, DVD) et pour la fabrication des fen\u00eatres blind\u00e9es. L'hydrosilylation du PC-BPA (Aldrich M_w ~ 45,000 g/mol) avec 2 mol% de B(C₆F₅)₃ en pr\u00e9sence de 4,2 \u00e9quivalents de Et₃SiH conduit \u00e0 la formation du BPA disilyl\u00e9 **7a** avec un rendement de 82 % ainsi que de m\u00e9thane (Sch\u00e9ma 22 et Fig. 11). De plus, un produit secondaire (**7b**, rendement de 28 %), qui d\u00e9rive formellement de la m\u00e9thylation de **7a**, a \u00e9t\u00e9 d\u00e9tect\u00e9 par analyse CG-SM du brut r\u00e9actionnel.

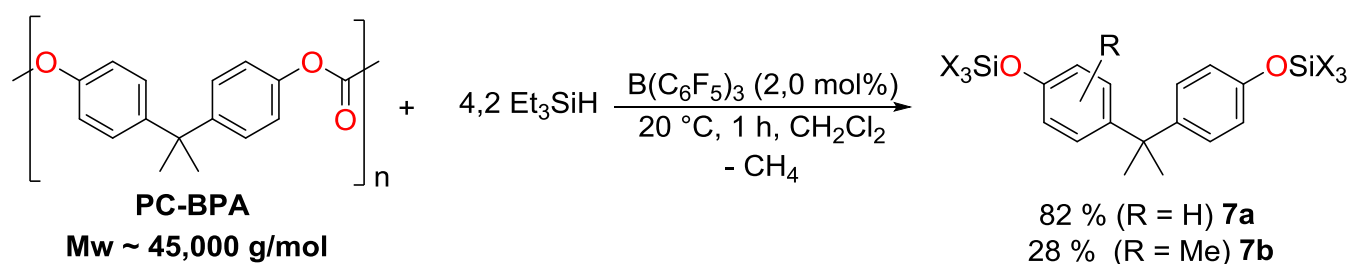


Schéma 22. Dépolymérisation réductrice du PC-BPA avec le système $B(C_6F_5)_3$ - Et_3SiH .

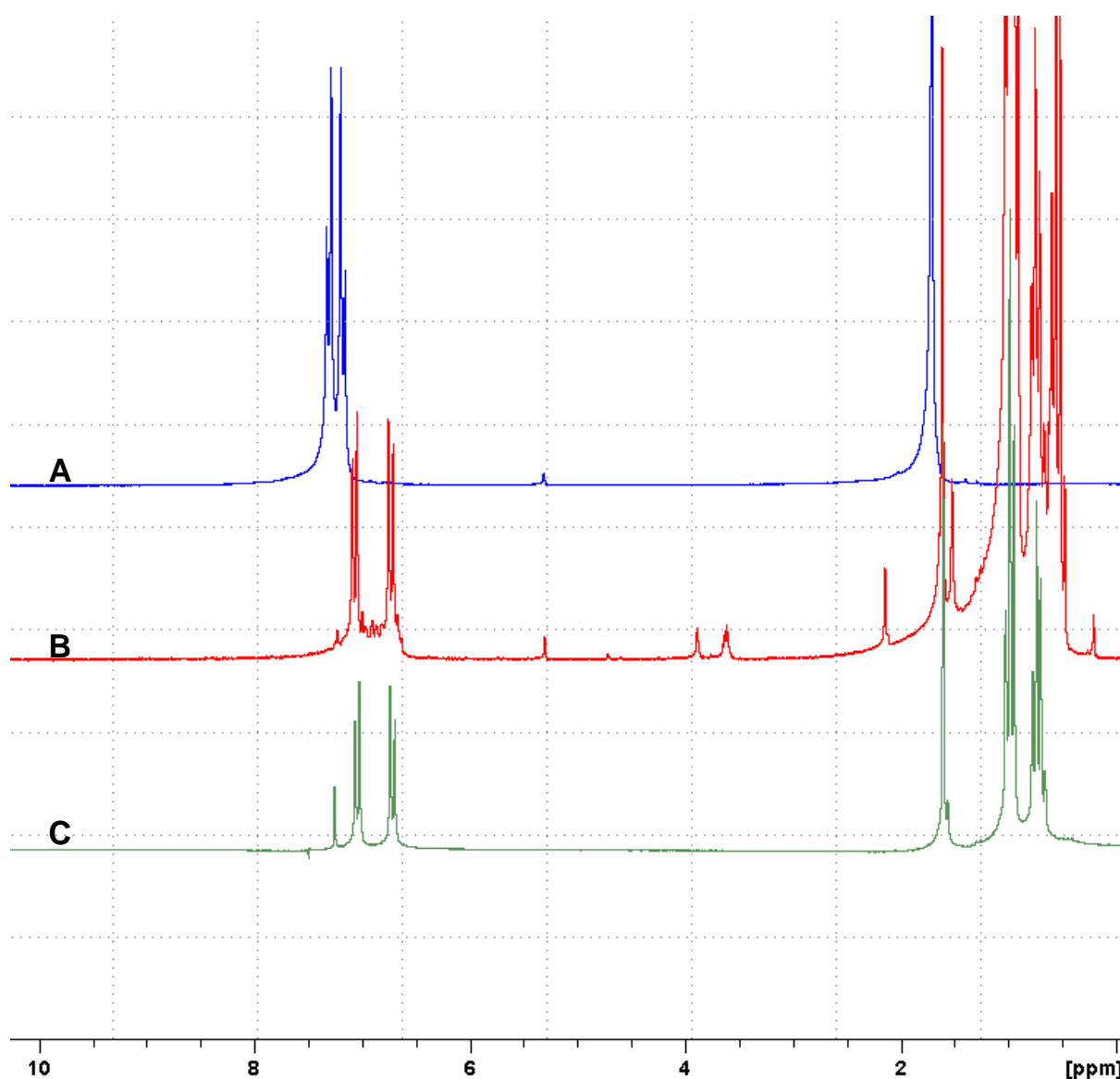


Figure 11. (A) RMN¹H du PC-BPA dans CD_2Cl_2 . (B) RMN¹H du milieu réactionnel après 1 h (dans les conditions permettant l'obtention de **7a**). (C) RMN¹H du composé **7a** synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques (dans $CDCl_3$).

Le groupe méthyle supplémentaire dans **7b** résulte probablement d'une réaction de substitution nucléophile aromatique du BPA disilylé **7a** sur le carbone portant initialement la fonction carbonyle dans le PC-BPA, qui subit en plus une réaction de réduction. En effet, il a

déjà été observé que les dérivés aromatiques peuvent subir des réactions de couplage de Friedel-Crafts dans les conditions d'hydrosilylation électrophile (voir III.8 et II.4). Pour tester cette hypothèse et exclure l'implication possible d'impuretés du matériau de départ (PC-BPA) dans la formation du composé **7b**, la réduction du diphenyle carbonate a été réalisée avec Et_3SiH et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ comme catalyseur. Comme représenté dans le Schéma 23, malgré le fait que le triéthylphénoxyasilane est le produit principal (rendement de 65 %) issu de l'hydrosilylation du diphenyle carbonate, un produit méthylé est également obtenu comme sous-produit avec un rendement de 4 % après 30 min d'agitation à 20 °C.

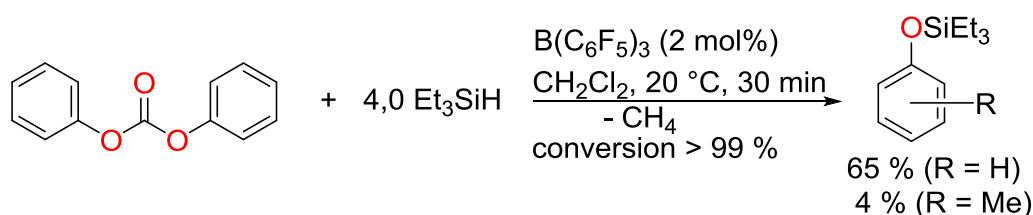


Schéma 23. Hydrosilylation réductrice du diphenyle carbonate avec le système $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ - Et_3SiH .

D'après ce qui précède, la formation du produit de méthylation **7b** dans la réaction de dépolymérisation réductrice du PC-BPA semble résulter des conditions de la réaction d'hydrosilylation avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. De plus, la dépolymérisation du PC-BPA semble être plus rapide et moins sélective que la réduction des polyéthers et des polyesters (voir II.4.2, II.4.4). En effet, avec seulement 1,0 équivalents de Et_3SiH , la réaction évolue jusqu'à la formation de méthane et aucun intermédiaire n'a pu être caractérisé. D'autre part, et par analogie avec les réactions d'hydrosilylation du PC-BPA avec Et_3SiH , le TMDS s'est révélé comme un réducteur puissant pour la dépolymérisation du PC-BPA. En effet, le composé **7a** est obtenu après 1 h avec un rendement de 98 %, en utilisant 2,2 équivalents de TMDS, à 20 °C. En revanche, en présence de PMHS, la formation d'un gel est constatée, même dans le cas de l'utilisation du benzène comme solvant (Schéma 24).

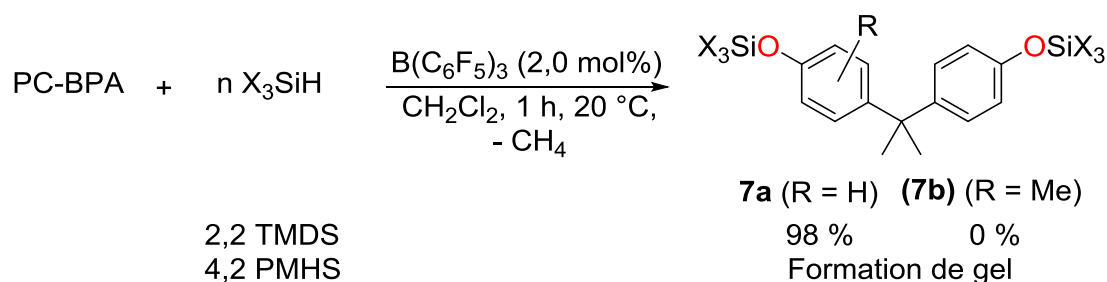


Schéma 24. Dépolymérisation du PC-BPA avec Et_3SiH , TMDS et PMHS comme sources d'hydrure.

II.6.9. Dépolymérisation du PC-BPA avec le système $[\text{Ph}_3\text{C}^+ ; \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ -Silane

Le triphénylcarbénium tétrafluoroborate $[\text{Ph}_3\text{C}^+ ; \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ est un autre composé organique connu dans la littérature pour sa capacité d'activation des silanes et formation des cations silylium à la température ambiante.⁶⁴ Cette réaction procède selon un mécanisme à deux étapes. La première est l'étape cinétiquement déterminante et conduit à la formation d'une paire de radicaux libres par transfert d'un électron de l'hydrosilane au cation trityle (*single electron transfer* SET). Cette étape est suivie par un transfert d'hydrogène rapide de l'atome de silicium au carbone (Schéma 25).^{64b}

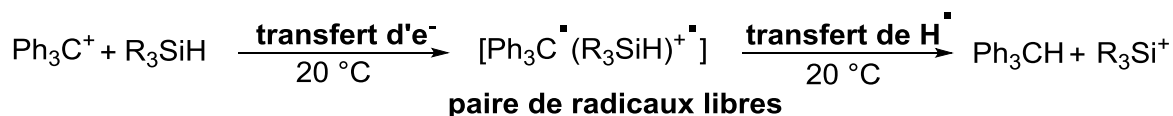


Schéma 25. Mécanisme de formation de cation silylium avec le cation trityle.

De plus, $[\text{Ph}_3\text{C}^+ ; \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ a déjà été utilisé comme précurseur pour former des ions silylium pouvant catalyser des réactions de désoxygénation des cétones²⁴ et, plus récemment, des réactions d'hydrodéfluoration de liaisons $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$.⁶⁵ Dans le but d'évaluer la capacité de $[\text{Ph}_3\text{C}^+ ; \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ de promouvoir les réactions de dépolymérisation réductrice, ce composé a été utilisé avec Et_3SiH comme source d'hydrure dans les réactions d'hydrosilylation réductrice des polyéthers (PEG), des polyesters (PLA et PET) ainsi que des polycarbonates (PC-BPA). Aucune réactivité n'a été observée dans le cas des polyéthers et des polyesters. Toutefois, le sel de trityle, qui peut remplacer $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dans la réduction des carbonates, est capable d'effectuer l'hydrosilylation du PC-BPA. En effet, le composé **7a** est formé avec un rendement de 47 % après 16 h de réaction du PC-BPA avec 4,2 équivalents de Et_3SiH en présence de 2 % en moles de $[\text{Ph}_3\text{C}^+ ; \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ (Schéma 26).

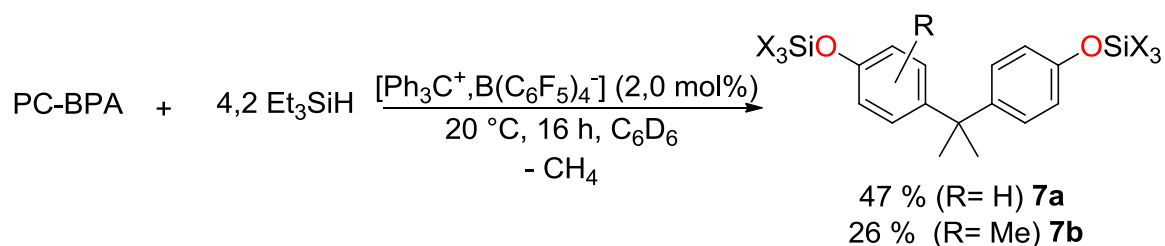


Schéma 26. Dépolymérisation du PC-BPA avec Et₃SiH et (Ph)₃C⁺ B(C₆F₅)₄⁻.

Le composé [Ph₃C⁺; B(C₆F₅)₄⁻] est donc un peu moins réactif que B(C₆F₅)₃, puisque le rendement en **7a** est plus faible que celui obtenu avec B(C₆F₅)₃ comme catalyseur (47 % vs 82 %). De même, le temps de réaction nécessaire pour l'obtention de ce rendement est plus long dans le cas de [Ph₃C⁺; B(C₆F₅)₄⁻] (16 h vs 1 h). Enfin, les réactions d'hydrosilylation employant le trityle sont moins sélectives que celles utilisant B(C₆F₅)₃; le composé **7b** résultant de la réaction de couplage de Friedel-Crafts est obtenu avec un taux relatif plus élevé dans le cas de l'utilisation de [Ph₃C⁺; B(C₆F₅)₄⁻] (36 % vs 28 % de B(C₆F₅)₃) (Fig. 12).

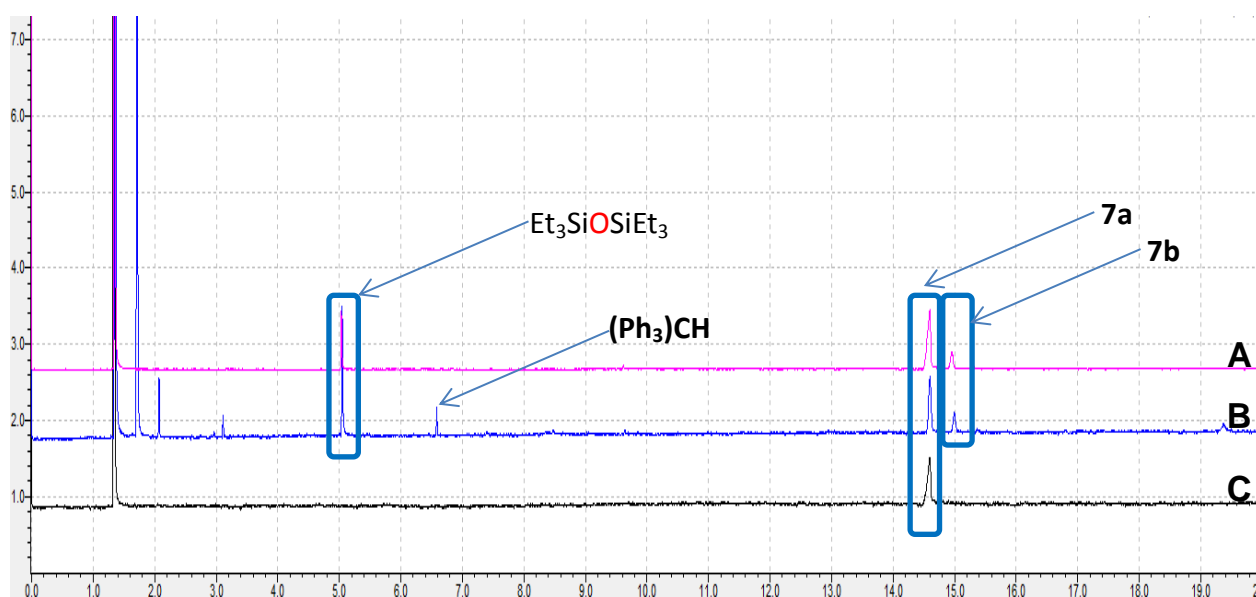


Figure 12. (A) Chromatogramme CG-SM du résidu de dépolymérisation du PC-BPA avec Et₃SiH comme réducteur et B(C₆F₅)₃ comme catalyseur. (B) Chromatogramme CG-SM du résidu de dépolymérisation du PC-BPA avec Et₃SiH comme réducteur et (Ph)₃C⁺B(C₆F₅)₄⁻ comme catalyseur. (C) Chromatogramme CG-SM du composé **7b synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques.**

II.7. Conclusion

Les matériaux polymères, principalement les matières plastiques, ont envahi notre quotidien car ils allient un faible coût et une grande facilité de production à des propriétés polyvalentes. Issues essentiellement de la pétrochimie, ces matières plastiques, en particulier le PET, le PLA et le PC-BPA posent néanmoins la question de la gestion de leurs déchets. Plusieurs méthodes de recyclage ont été développées et leur utilisation dépend de la nature des matériaux à traiter ainsi que de l'application visée pour les produits issus du recyclage. Parmi ces méthodes, le recyclage chimique présente un grand potentiel car il ouvre des voies nouvelles pour l'utilisation des déchets des matériaux polymères et permet de récupérer des constituants de la pétrochimie, et donc de considérer les matériaux polymères comme une source de matières carbonées. En effet, le recyclage chimique permet l'obtention de molécules pouvant servir comme monomères pour re-synthétiser des matériaux polymères, ou bien des molécules utiles dans d'autres types d'applications en chimie. Récemment, les premiers exemples de dépolymérisation réductrice des polyesters et des polycarbonates ont été décrits dans la littérature. Cette voie réductrice est très intéressante puisqu'elle conduit à la formation de molécules moins oxygénées et ayant un contenu énergétique plus important. Bien que cette méthode présente l'avantage d'utiliser le dihydrogène (H_2) comme agent de réduction bon marché, elle nécessite des températures élevées ($> 140\text{ }^\circ\text{C}$), une forte pression de H_2 (> 50 bars) et l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles. Dans ce contexte, le développement de méthodes de dépolymérisation réductrice efficaces et capables de recycler les déchets polymères en molécules chimiques de base, apparaît comme une stratégie prometteuse.

Pour répondre à cette problématique, la réaction d'hydrosilylation organocatalysée par $B(C_6F_5)_3$ initialement développée pour réduire les alcools, les éthers ainsi que des composés carbonylés a été testée sur une large gamme de matériaux polymères. La dépolymérisation de polymères à base de polyéthers (PEG), de polyesters (PLA et PET) et de polycarbonates (PC-BPA) a pu être réalisée dans des conditions réactionnelles douces (température ambiante et pression atmosphérique) en utilisant des organocatalyseurs et des hydrosilanes stables et non-toxiques (PMHS, TMDS) comme agents de réduction. Un autre avantage de cette méthode par rapport à celles décrites dans la littérature est qu'elle permet d'accéder d'une manière sélective à une large gamme de produits chimiques à partir de la dépolymérisation de plusieurs types de déchets polymères. En effet, en ajustant les conditions opératoires et la nature du matériau de départ, divers produits chimiques fonctionnels, notamment des diols

silylés et des hydrocarbures, ont été obtenus avec une grande sélectivité et de bons rendements. En particulier, le PET issu de bouteilles d'eau usagées a pu être efficacement dépolymérisé en employant cette méthode, ce qui démontre la tolérance du catalyseur aux additifs et impuretés communément présents dans les matériaux polymères. De plus, ce procédé permet de réaliser la dépolymérisation sélective de mélanges de polymères, notamment le mélange PET + PLA, et il est compatible avec la présence de PS et/ou de PVC dans le matériau.

Enfin, le potentiel du système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane a été évalué dans la dépolymérisation de polyesters naturels, en particulier la subérine et l'acide tannique. La réduction des liaisons ester dans ces produits provenant de la biomasse a permis l'obtention de molécules aromatiques dérivées des acides gallique et cinnamique à partir d'une source renouvelable de carbone. En combinant la capacité de la réaction d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$ pour la coupure des polyéthers comme le PEG et son aptitude à réduire les polymères naturels, ce système catalytique pourra être efficace pour la dépolymérisation d'un autre polyphénol naturel : la lignine. Cette dernière est la première source de biomolécules aromatiques naturelles et elle contient essentiellement des liaisons éther.

Références

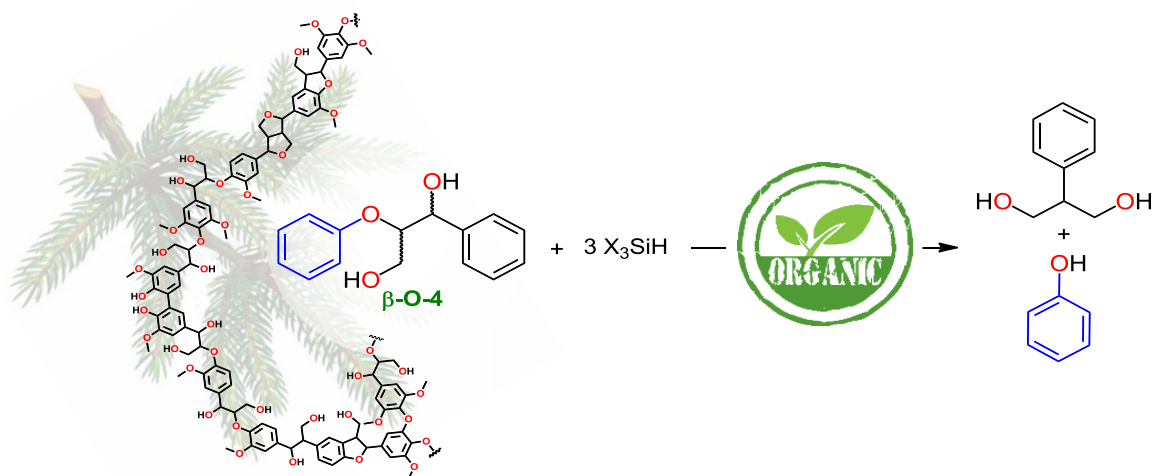
1. Utracki, L. A.; *Polym Eng Sci.* **1995**, *35*, 2.
2. Cowie, J. M.; G. Arrighi, V.; *Polymers: chemistry and physics of modern materials.* CRC press: 2007.
3. PlasticsEurope *An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*; 2013.
4. European Parliament resolution of 14 January 2014 on a European strategy on plastic waste in the environment (2013/2113(INI)). 2014.
5. Hopewell, J.; Dvorak, R.; Kosior, E.; *Philos T Soc B.* **2009**, *364*, 2115.
6. Achilias, D. S.; Lefteris, A.; Koutsidis, I. A.; Louka, D. A.; Nianias, N. P.; Siafaka, P.; Tsagklias, I.; Tsintzou, G.; Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA). In *Material Recycling - Trends and Perspectives*, Achilias, D., Ed. InTECH: 2012, 10.5772/33457
7. Karayannidis, G. P.; Achilias, D. S.; *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 128.
8. Wee, Y.-J.; Kim, J.-N.; Ryu, H.-W.; *Food Technol. Biotech.* **2006**, *44*, 163.
9. Tsai, W.-T.; *J. Environ. Sci. Heal. C.* **2006**, *24*, 225.
10. George, N.; Kurian, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 14185.
11. Al-Salem, S.; Lettieri, P.; Baeyens, J.; *Prog. Energ. Combust.* **2010**, *36*, 103.
12. (a) Feller, J. F.; Bourmaud, A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *82*, 99. (b) Żenkiewicz, M.; Richert, J.; Rytlewski, P.; Moraczewski, K.; Stepczyńska, M.; Karasiewicz, T.; *Polym. Test.* **2009**, *28*, 412.
13. Park, S.; Kim, S.; *Fashion and Textiles* **2014**, *1*, 1.
14. Liu, F.; Li, L.; Yu, S.; Lv, Z.; Ge, X.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189*, 249.
15. Sánchez, A. C.; Collinson, S. R.; *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1970.
16. Kim, D.; Kim, B.-k.; Cho, Y.; Han, M.; Kim, B.-S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *48*, 685.
17. Aguado, J.; Serrano, D. P.; *Feedstock recycling of plastic wastes.* Royal Society of Chemistry: 1999; Vol. 1.
18. Sasse, F.; Emig, G.; *Chem. Eng. Technol.* **1998**, *21*, 777.
19. Han, Z.; Rong, L.; Wu, J.; Zhang, L.; Wang, Z.; Ding, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13041.
20. Krall, E. M.; Klein, T. W.; Andersen, R. J.; Nett, A. J.; Glasgow, R. W.; Reader, D. S.; Dauphinais, B. C.; Mc Ilrath, S. P.; Fischer, A. A.; Carney, M. J.; Hudson, D. J.; Robertson, N. J.; *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4884.
21. Gunanathan, C.; Milstein, D.; *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024.
22. Tlili, A.; Blondiaux, E.; Frogneux, X.; Cantat, T.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 157.
23. Parks, D. J.; Piers, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440.
24. Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E.; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090.
25. (a) Gevorgyan, V.; Liu, J.-X.; Rubin, M.; Benson, S.; Yamamoto, Y.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8919. (b) Gevorgyan, V.; Rubin, M.; Benson, S.; Liu, J.-X.; Yamamoto, Y., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179.
26. (a) Gevorgyan, V.; Rubin, M.; Liu, J.-X.; Yamamoto, Y.; *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1672. (b) Yamamoto, Y.; *Synthesis* **2004**, *2004*, 308.
27. Li, X.-Y.; Shang, R.; Fu, M.-C.; Fu, Y.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 2790.
28. Adduci, L. L.; McLaughlin, M. P.; Bender, T. A.; Becker, J. J.; Gagné, M. R.; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1672.
29. Zhang, J.; Chen, Y.; Sewell, P.; Brook, M. A.; *Green Chem.* **2015**, 10.1039/C4GC02409E.
30. (a) Enthaler, S.; *Eur J Lipid Sci Tech* **2013**, *115*, 239. (b) Enthaler, S.; Weidauer, M.; *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1195.

31. Enthaler, S.; Weidauer, M.; *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1910.
32. (a) Zhang, J.; Chen, Y.; Brook, M. A.; *ACS Sustain Chem Eng.* **2014**, *2*, 1983. (b) Feghali, E.; Cantat, T.; *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 862. (c) Gevorgyan, V.; Liu, J.-X.; Rubin, M.; Benson, S.; Yamamoto, Y.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8919.
33. (a) Cheng, C.; Brookhart, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9422. (b) Jacquet, O.; Das Neves Gomes, C.; Ephritikhine, M. Cantat; T., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934.
34. (a) Bézier, D.; Park, S.; Brookhart, M.; *Org. Lett.* **2013**, *15*, 496. (b) Feghali, E.; Jacquet, O.; Thuéry, P.; Cantat, T.; *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2230.
35. Fan, Y.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Endo, T.; *Green Chem.* **2003**, *5*, 575.
36. Tsuji, H.; Saeki, T.; Tsukegi, T.; Daimon, H.; Fujie, K.; *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1956.
37. (a) Paszun, D.; Szychaj, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1373. (b) Sinha, V.; Patel, M.; Patel, J.; *J Polym Environ* **2010**, *18*, 8.
38. Carta, D.; Cao, G.; D'Angeli, C.; *Environ Sci & Pollut Res* **2003**, *10*, 390.
39. Bartolome, L.; Cho, B. G.; Kim, D. H.; Imran, M.; Al-Masry, W. A.; *Recent Developments in the Chemical Recycling of PET*. INTECH Open Access Publisher: 2012.
40. Li, B.; Gong, R.; Wang, W.; Huang, X.; Zhang, W.; Li, H.; Hu, C.; Tan, B.; *Macromolecules* **2011**, *44*, 2410.
41. Luo, Y.; Zhang, S.; Ma, Y.; Wang, W.; Tan, B.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1126.
42. J. Sheehan, R.; Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000, 10.1002/14356007.a26_193.pub2.
43. Liu, X. M.; Method for preparing terephthalaldehyde through catalytic oxidation. CN 103508862 A: 2014.
44. Ferstandig, L. L.; Wilkes, J. B.; Preparation of isophthalonitrile and terephthalonitrile. US2857416: 1958.
45. Schmidt, F. G.; Hilf, S.; Spyrou, E.; Zhou, J.; Guimard, N.; Barner-Kowollik, C.; Oehlenschlaeger, K. K. Hennig, A., Low molecular weight products and use thereof as reversible or permanent low-temperature crosslinking agent in diels-alder reactions. US20140163165: 2014.
46. NAPCOR, NAPCOR refutes claims that PLA can be recycled with PET. (URL: http://www.napcor.com/pdf/NAPCOR_PLA.pdf): 2009.
47. Gent, M. R.; Menendez, M.; Toraño, J.; Diego, I.; *Waste Manage Res.* **2009**, *27*, 175.
48. Clarke, J. H.; Aguado, J.; Serrano, D. A.; *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry: 1999.
49. Laurichesse, S.; Avérous, L.; *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1266.
50. Pizzi, A.; *J. Adhes. Sci. Technol.* **2006**, *20*, 829.
51. Arbenz, A.; Avérous, L.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 2626.
52. Khanbabaee, K.; van Ree, T.; *Nat Prod Rep.* **2001**, *18*, 641.
53. (a) Hartzfeld, P. W.; Forkner, R.; Hunter, M. D.; Hagerman, A. E.; *J Agr Food Chem.* **2002**, *50*, 1785. (b) Hagerman, A. E.; *Tannin Handbook* **2002**, 1.
54. Crosby, W. H.; Fulger, C. V.; Haas, G. J.; Nesheiwat, D. M.; Stabilized anthocyanin food colorant. US 4481226 A: 1984.
55. Select Committee on GRAS Evaluation of the Health Aspects of Tannic Acid as a Food Ingredient, In (*SCOGS-48, Federation of American Societies for Experimental Biology, Washington, D.C.*), 1977.
56. Santos, S.; Cabral, V.; Graça, J.; *J Agr Food Chem.* **2013**, *61*, 7038.
57. Li-Beisson, Y.; Cutin and Suberin. In *Encyclopedia Of Life Sciences*, John Wiley & Sons, Ltd: 2001, 10.1002/9780470015902.a0001920.pub2.

58. Mattinen, M.-L.; Filpponen, I.; Järvinen, R.; Li, B.; Kallio, H.; Lehtinen, P. Argyropoulos, D., *J Agr Food Chem.* **2009**, *57*, 9747.
59. (a) Kolattukudy, P. E.; *Science* **1980**, *208*, 990. (b) Kolattukudy, P. E.; *Can J Bot.* **1984**, *62*, 2918.
60. (a) Graça, J.; Santos, S.; *Macromol. Biosci.* **2007**, *7*, 128. (b) Bernards, M. A.; *Can J Bot.* **2002**, *80*, 227.
61. (a) Balaraman, E.; Gunanathan, C.; Zhang, J.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D.; *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609. (b) Milstein, D.; Balaraman, E.; Gunanathan, C.; Gnanaprakasam, B. Zhang, J.; Novel ruthenium complexes and their uses in processes for formation and/or hydrogenation of esters, amides and derivatives thereof. WO2012052996A: 2013.
62. Boddien, A.; Gärtner, F.; Federsel, C.; Sponholz, P.; Mellmann, D.; Jackstell, R.; Junge, H.; Beller, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6411.
63. Zheng, J.; Darcel, C.; Sortais, J.-B.; *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14229.
64. (a) Mayr, H.; Basso, N.; Hagen, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3060. (b) Chojnowski, J.; Fortuniak, W.; Stanczyk, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7776. (c) Chojnowski, J.; Wilczek, L. Fortuniak, W.; *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 13.
65. (a) Douvris, C.; Ozerov, O. V.; *Science* **2008**, *321*, 1188. (b) Scott, V. J.; Çelenligil-Çetin, R.; Ozerov, O. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852.

Chapitre III

Hydrosilylation des modèles de lignine avec $B(C_6F_5)_3$



N.B : Une partie des informations présentées dans ce chapitre a fait l'objet de la communication scientifique suivante : E. Feghali, T. Cantat, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 862-865.

"Originality does not consist in saying what no one has ever said before, but in saying exactly what you think yourself."

James Stephens

Sommaire du chapitre III

III.	Hydrosilylation des modèles de la lignine avec $B(C_6F_5)_3$	99
III.1.	Généralités sur la lignine	99
III.1.1.	Contexte	99
III.1.2.	Structure du bois.....	99
III.1.3.	Structure de la lignine	101
III.1.4.	Définition de la problématique et intérêt de la réaction de dépolymérisation de la lignine.....	105
III.2.	Intérêts du clivage réducteur de la lignine	106
III.3.	Introduction des modèles de la lignine	107
III.4.	Intérêt de la catalyse homogène par rapport à la catalyse hétérogène pour la dépolymérisation de la lignine.....	108
III.5.	Bibliographie sur les réactions de clivage catalytique réducteur ou oxydo-réducteur des modèles de la lignine.....	109
III.5.1.	Clivage des liaisons C–O par hydrogénation	109
III.5.2.	Clivage des liaisons C–O par déhydro-alkoxylation catalysée par des lanthanides	111
III.5.3.	Clivage des liaisons C–O par déhydro-aryloxylation catalysé par des complexes d'iridium	113
III.5.4.	Clivage des liaisons C–O et C–C par transfert d'hydrogène avec des catalyseurs de ruthénium.....	115
III.5.5.	Clivage des liaisons C–O par transfert d'hydrogène avec des catalyseurs de vanadium.....	120
III.6.	Intérêt de l'utilisation de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ pour le clivage des modèles de la lignine	123
III.7.	Présentation des modèles de motifs α -O-4 et β -O-4 de la lignine utilisés dans l'étude.....	123

III.8. Réaction d'hydrosilylation catalytique du modèle de motif α -O-4 de la lignine avec Et_3SiH comme réducteur	125
III.9. Réactions d'hydrosilylation catalytiques des modèles de motif β -O-4 de la lignine avec Et_3SiH comme réducteur	127
III.10. Mécanisme du clivage réducteur des liaisons C–O des modèles de motif β -O-4 de la lignine	131
III.10.1. Description des chemins réactionnels possibles pour effectuer le clivage réducteur des liaisons C–O des modèles de motif β -O-4 de la lignine.....	131
III.10.2. Calculs DFT.....	132
III.10.3. Réactions de marquages au deutérium	133
III.11. Réduction des modèles de la lignine en utilisant PMHS et TMDS comme réducteurs.....	135
III.12. Conclusion	138
III.13. Références.....	140

III. Hydrosilylation des modèles de la lignine avec $B(C_6F_5)_3$

III.1. Généralités sur la lignine

III.1.1. Contexte

Alors que 98 % des produits chimiques organiques proviennent actuellement de matières premières fossiles, l'utilisation des sources de carbone renouvelables a été identifiée comme l'un des principaux défis de l'industrie chimique pour les prochaines décennies.¹ En effet, la diminution des réserves de combustibles fossiles, principalement de pétrole brut et de gaz naturel, couplée à des défis liés à l'environnement et à la durabilité, augmente l'importance de l'utilisation de matières premières issues de sources carbonées renouvelables pour produire des composés organiques bio-sourcés.² Dans l'union européenne, la directive énergies renouvelables (DER) oblige les états membres à atteindre un objectif général de 20 % d'utilisation des énergies renouvelables en 2020 et un sous-objectif de 10 % d'énergies renouvelables dans le secteur des transports.³ D'autre part, la production de molécules bio-sourcées devrait respecter les considérations éthiques en évitant la concurrence avec le besoin de l'alimentation humaine. Dans ce contexte, le CO_2 et la biomasse lignocellulosique sont des alternatives intéressantes et durables au pétrole et au gaz, pour la production de produits chimiques.⁴ Néanmoins, il est évident que la gamme des produits disponibles à partir du CO_2 sera la plupart du temps limitée à des produits chimiques contenant un seul atome de carbone. Ainsi, des composés complexes tels que les aromatiques seront plus facilement isolés en utilisant les déchets de la biomasse comme matière première alternative. En effet, la lignocellulose, qui est essentiellement composée de déchets agricoles et de résidus de bois, représente la principale source de composés aromatiques renouvelables.⁵ La structure physico-chimique de la lignocellulose issue du bois constitue une des étapes clés pour l'évaluation du potentiel de cette source de carbone renouvelable.

III.1.2. Structure du bois

Le bois est composé de trois constituants majeurs : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. La cellulose constitue la plus grande partie des parois cellulaires des plantes. Ce biopolymère est un polymère linéaire formé de glucose comprenant des parties cristallines et des parties amorphes organisées en faisceaux.⁶ Ces faisceaux de cellulose sont reliés entre eux à l'aide de l'hémicellulose. Cette dernière est un biopolymère amorphe, ramifié de manière

hétérogène et constitué de pentoses et d'hexoses, principalement de xylose, d'arabinose, de mannose, de galactose et de glucose. Enfin, le troisième constituant majoritaire du bois est la lignine. C'est un polymère amorphe et branché formé à partir d'unités phénylpropane, qui sert de lien entre les faisceaux de cellulose et donne à l'espèce végétale sa structure caractéristique. (Fig. 1). Les proportions de ces trois constituants majoritaires du bois varient considérablement selon l'espèce végétale. Une analyse détaillée de la composition du bois ligneux a été réalisée par Fengel et Grosser.⁷ Après une analyse de plus de 350 références provenant de 153 espèces de la zone tempérée, il a été constaté que, en moyenne, le bois tendre (softwood) comme par exemple le pin et l'épicéa, contient 40 – 45 % en masse de cellulose, 25 – 35 % en masse de lignine, et 25 – 30 % en masse d'hémicellulose alors que ces pourcentages sont respectivement de 40 – 50 %, 20 – 25 % et 25 – 35 % pour le bois dur (hardwood) dont le platane, le hêtre et l'eucalyptus font partie.⁷⁻⁸

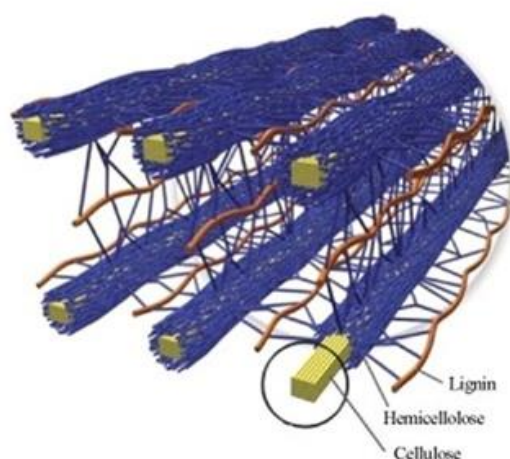


Figure 1. Représentation de la structure du bois, formé essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine d'après Doherty et al.⁹

Le concept d'une bio-raffinerie intégrant les technologies ainsi que les processus adéquats pour la conversion de la biomasse exige la valorisation efficace des trois composantes du bois.¹⁰ Toutefois, la plupart des bio-raffineries sont axées sur l'utilisation de fractions facilement convertibles. En effet, l'hydrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose conduit à des monosaccharides qui sont ensuite convertis en éthanol par fermentation. Dans ce processus, la lignine est considérée comme un déchet. En outre, les papeteries produisent également d'énormes quantités de lignine principalement par le procédé kraft¹¹ et le procédé sulfite.¹² Dans ces procédés, la lignine reste relativement sous-utilisée par rapport à son potentiel, puisque 98 % de cette lignine sont utilisés comme carburant dans les chaudières

pour fournir de la chaleur et de la puissance pour l'exécution des processus d'obtention de la cellulose.^{13, 14} Seulement 2 % (dont environ 1 000 000 tonnes de lignine-sulfonates provenant du procédé sulfite et moins de 100 000 tonnes de lignines kraft) sont exploités commercialement.¹⁵ Cependant, la structure chimique de la lignine suggère qu'elle pourrait être une bonne source de produits aromatiques s'il était possible de la décomposer sélectivement en petites unités mono-aromatiques.¹⁶

III.1.3. Structure de la lignine

III.1.3.1. Biosynthèse de la lignine

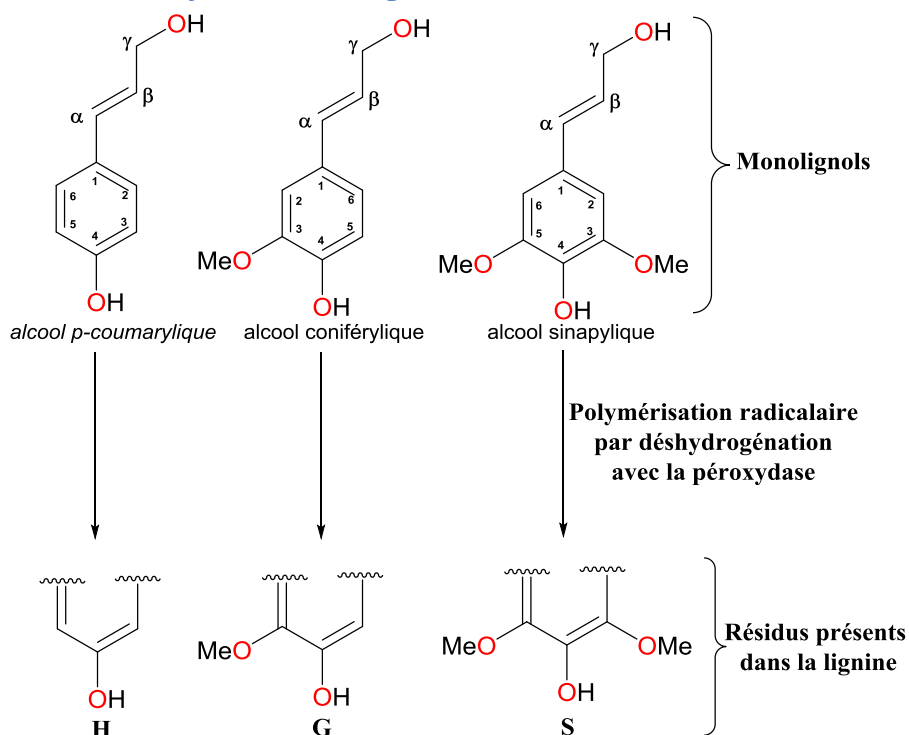
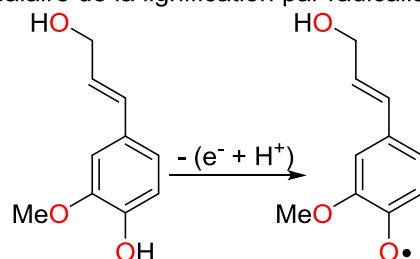


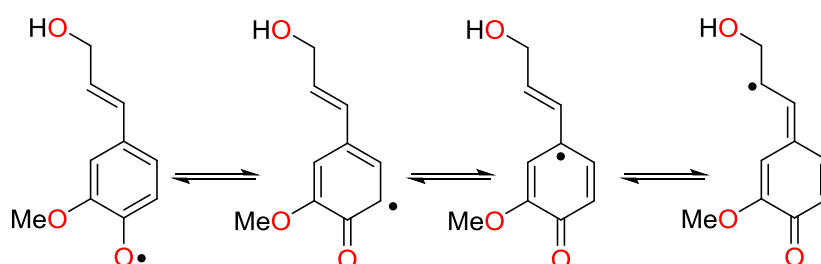
Figure 2. La polymérisation radicalaire des monolignols pour donner les résidus présents dans la lignine.¹⁷

La lignine est la source de groupements aromatiques la plus abondante dans la nature et le plus grand contributeur de matière organique dans le sol.¹⁸ De plus, la lignine représente le plus grand réservoir de composés aromatiques disponibles, à l'exception des matières premières pétrochimiques.¹⁷ En effet, la biosphère contient $3 \cdot 10^{11}$ tonnes métriques de lignine avec une production annuelle de $2 \cdot 10^{10}$ tonnes métriques par la nature.¹⁹ Le botaniste suisse A.P. Candolle (1778 - 1841) a utilisé le terme "lignine" pour la première fois, du mot latin *lignum*, qui signifie «bois». La composition et la proportion de la lignine dans les plantes sont largement dépendantes de la nature des espèces botaniques.

Initiation radicalaire de la lignification par radicalisation oxydante du phénol



Délocalisation du radical formé sur l'alcool coniférylique



Dimérisation de deux radicaux monomères de coniféryles

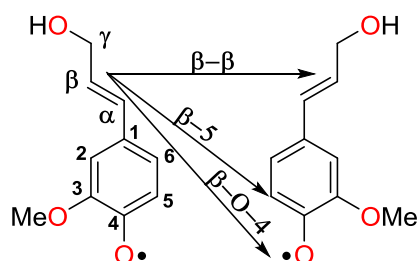


Figure 3. Formation de l'intermédiaire radicalaire lors de la polymérisation radicalaire de l'alcool coniférylique.²⁰

La lignine résulte de la polymérisation radicalaire de trois monomères nommés monolignols : l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique, qui après une polymérisation par déshydrogénation avec plusieurs types d'enzymes comme la peroxydase et la laccase donnent respectivement les résidus *p*-hydroxyphényle (H), guaiacyle (G) et syringyle (S) (Fig. 2 et 3).²¹ Les monolignols sont issus de la phénylalanine et leurs mécanismes de formation sont complexes et mal connus. Toutefois, des tendances générales de la réaction de polymérisation de la lignine ont été établies durant la dernière décennie. En effet, dans la première étape, le monolignol est oxydé en radical phénolique qui est stabilisé en raison de la délocalisation de l'électron dans le système conjugué (Fig. 3). Par la suite, deux radicaux monomères peuvent se coupler pour former un (déshydro)dimère, établissant ainsi une liaison covalente entre les deux sous-unités.²² Les radicaux monolignols favorisent le couplage en leur position β , provoquant essentiellement la formation des liaisons β - β , β -O-4 et β -5 (Fig. 3 et 4). Ensuite, le dimère doit être déshydrogéné de nouveau en un radical phénolique avant qu'il puisse se coupler avec un autre radical monomère. Ce mode d'action,

dans lequel un (radical) monomère s'ajoute à un polymère en croissance, est appelé couplage bout à bout (endwise coupling), correspondant à la croissance du polymère d'une seule unité à la fois.^{20, 22} Le modèle structural le plus complet de la lignine a été proposé par Adler en 1977 (Fig. 4).²³ La masse moléculaire de ce biopolymère est variable, à cause de la polymérisation aléatoire des fragments phénoliques provenant de réactions de couplage entre les radicaux phénoliques.²²

III.1.3.2. Classification des lignines

La complexité ainsi que la diversité de la structure de la lignine est largement dépendante de son origine. Il existe plusieurs sortes de classements des lignines selon de nombreux critères notamment la source végétale et l'abondance des motifs G, H et S.¹⁷ En se basant sur la taxonomie végétale, il a été proposé que la lignine issue des gymnospermes (bois tendre, softwood) présente plus de résidus G que celle issue des angiospermes (bois dur, hardwood) qui contient un mélange de résidus G et S, et que la lignine issue des plantes herbacées contient un mélange des trois résidus aromatiques H, G et S.¹⁷ Toutefois, cette classification présente plusieurs exceptions et une autre méthode plus rigoureuse a été basée sur une approche chimique. Dans ce cas, la lignine est classée en fonction de ses propriétés chimiques évaluées selon l'abondance des motifs G, H et S dans le polymère. Quatre grands groupes de lignine peuvent être identifiés dans cette classification : le type G, le type GS, le type HGS et le type HG.²⁴

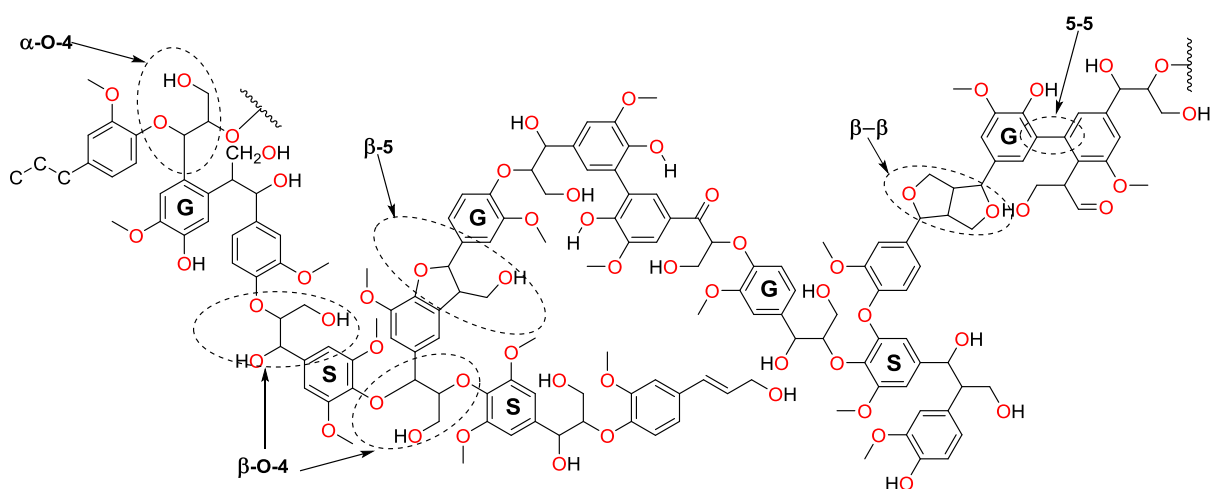


Figure 4. Structure de la lignine proposée par Adler.²³

III.1.3.3. Types de liaisons présentes dans la lignine

Quel que soit le type de lignine, ce bio-polymère se caractérise par une grande hétérogénéité chimique et est constitué d'unités propyl-phénols liées entre elles par l'intermédiaire de divers types de liaisons C–O et C–C de type aryl-éther, aryl-glycérol et β -aryl-éther (Fig. 5).²⁵ Les liaisons éther représentent environ les deux tiers des liaisons. Plus spécifiquement, les liaisons de type β -O-4 et α -O-4, qui font partie des alkyl-aryl-éthers, sont les plus nombreuses. Typiquement, la lignine des angiospermes (bois dur) contient 60 % de liaisons de type β -O-4 et 6 à 8 % de liaisons de type α -O-4, et la lignine issue des gymnospermes (bois tendre) contient 46 % de liaisons de type β -O-4 et 6 – 8 % de type α -O-4 (Tableau 1).⁵

Tableau 1. Proportions des liaisons dans la lignine.⁵

Liaison	Bois tendre	Bois dur
β -O-4	46	60
α -O-4	6 - 8	6 - 8
4-O-5	3,5-4	6,5
β -5	9 - 12	6
5-5	9,5 - 11	4,5
β -1	7	7
β - β	2	3
Autre	13	5

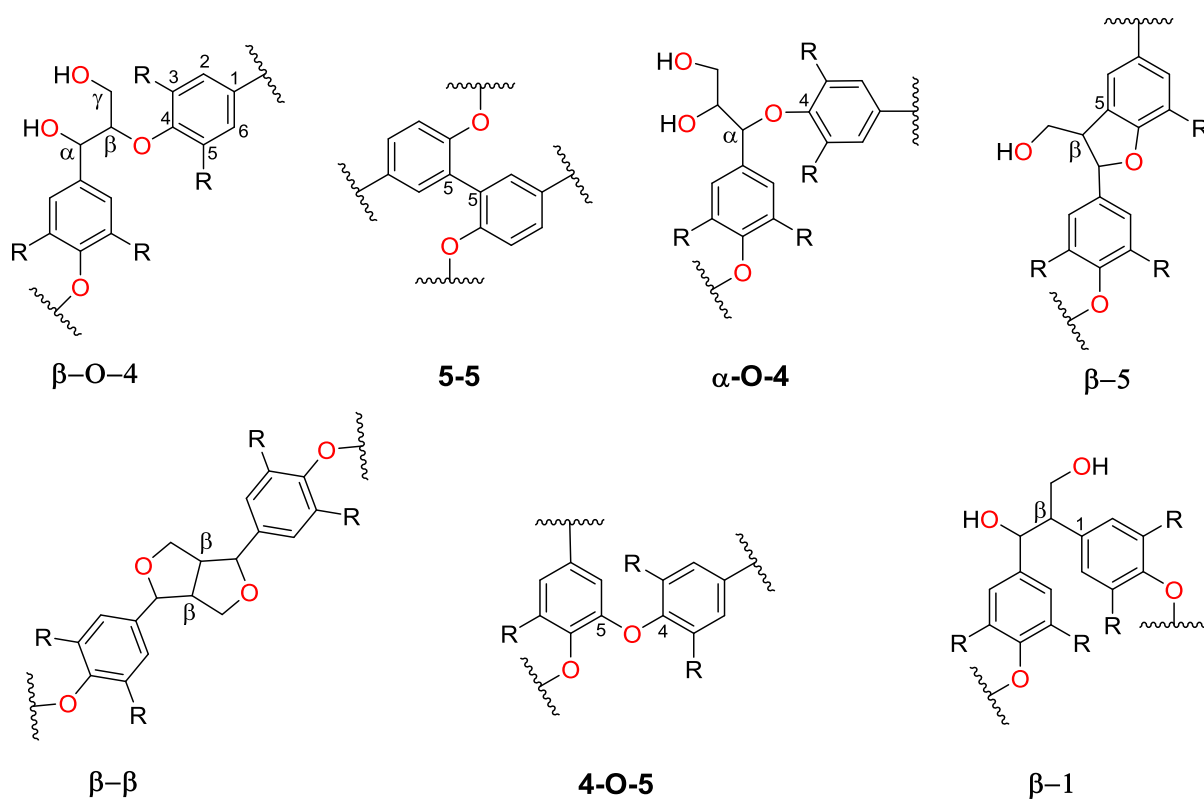


Figure 5. Les types de liaisons les plus abondantes dans la lignine.

III.1.4. Définition de la problématique et intérêt de la réaction de dépolymérisation de la lignine

En raison de sa structure amorphe, polymérique et assurée par des liaisons éther fortes, la dépolymérisation de la lignine pour produire sélectivement des petites molécules utilisables représente un défi.^{26, 27} En outre, les lignines étant structurellement très diversifiées en fonction de la source végétale utilisée contiennent des proportions différentes des trois monomères de base (l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique). Le problème majeur des chimistes est de développer, à partir de la lignine, des transformations permettant de produire des composés chimiques aromatiques qui pourront servir comme sources de combustibles, polymères plastiques, médicaments... et qui sont traditionnellement obtenus par des méthodes pétrochimiques.²⁷

Une des méthodes les plus utilisées pour la valorisation de la lignine est la réaction de dépolymérisation catalytique qui génère des composés aromatiques ayant un faible poids moléculaire. Etant donné que la coupure des liaisons C–O (énergie de dissociation BDE(C–O) entre 49 et 72 kcal.mol⁻¹ dans la lignine) est plus facile que celle des liaisons C–C (BDE(C–C) dans la lignine entre 101 et 118 kcal.mol⁻¹) et du fait de l'abondance des liaisons éther dans la

lignine, spécifiquement les liaisons de type β -O-4 et α -O-4, le défi de la dépolymérisation de la lignine peut se traduire chimiquement par le développement de méthodologies sélectives visant le clivage des liaisons éther.²⁸ En effet, dans un article récent, Beckham *et al.* ont comparé les énergies de dissociation de liaison (BDE) des motifs les plus répandus dans la lignine.²⁸⁻²⁹ Cette étude a révélé que le clivage des liaisons β -O-4 ainsi que des liaisons α -O-4 (BDE ≈ 70 kcal.mol⁻¹ et ≈ 55 kcal.mol⁻¹ respectivement) serait une méthodologie viable pour la valorisation de la lignine. Il est à noter que, d'après Gazellot, d'autres stratégies de valorisation de la lignine, notamment les procédés thermochimiques, peuvent être utilisées pour produire des carburants et des molécules à haute valeur ajoutée.³⁰ Dans ces procédés, la biomasse est gazéifiée en gaz de synthèse ou est dégradée par pyrolyse pour conduire à un mélange de petites molécules (bio-oil), qui peuvent être utilisées pour la fabrication de produits chimiques ou de carburants à l'aide des technologies développées par l'industrie du pétrole, essentiellement le procédé Fisher-Tropsch. Ces procédés, qui sont décrits de manière détaillée dans la littérature,⁵ ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

III.2. Intérêts du clivage réducteur de la lignine

Les produits pétrochimiques contenant un taux d'oxygène généralement plus faible que celui des lignines, il est nécessaire de développer des procédés visant une réduction chimique de la lignine.²⁷ (Tableau 2) Cette réduction est nécessaire afin de rapprocher la constitution chimique des produits issus de la lignine de celle des produits issus de la pétrochimie. D'après Ragauskas *et al.*, le contenu énergétique de la lignine est l'un des plus élevé parmi les molécules bio-sourcées car le ratio molaire O/C est le plus faible (0,3 à 0,4 dans la lignine contre 0,5 dans l'éthanol).¹⁹ De plus, la longueur des chaînes carbonées de la lignine se situe entre celles de l'essence et celles du diesel. (Tableau 2) Ceci implique que les processus de désoxygénation de la lignine nécessiteront moins d'énergie par rapport à la désoxygénation des sucres et permettront l'obtention de molécules ayant un squelette carboné très proche de celui des composés issus de la pétrochimie. Les approches réductrices et redox semblent être les plus adaptées puisqu'elles réduisent l'étendue des fonctionnalités présentes dans la lignine. Ainsi, la stratégie par voie réductrice semble la plus viable du fait qu'elle permet d'augmenter le contenu énergétique des molécules issues de la lignine et de promouvoir leur désoxygénation.¹⁹

Tableau 2. Caractéristiques des différents types de molécules bio-sourcées par rapport aux carburants issus de la pétrochimie.¹⁹

	Essence	Gasoil/ Diesel	Lignine	Éthanol	Carbo- hydrates	CO ₂
Longueur de la chaîne carbonée	5 – 10	12 – 20	[9] _n	2	[5-6] _n	1
Ratio molaire O/C	0	0	0,3-0,4	0,5	1	2
Ratio molaire H/C	1-2	2	0,7-1,1	3	2	0
Degré d'oxydation moyen	-1 à -2	-2	-0,5 à + 0,1	-2	0	+4
Structure	Branchée- Aromatique -cyclique- insaturée	Linéaire- saturée	Branchée- Aromatique	-----	Linéaire- cyclique	-----

III.3. Introduction des modèles de la lignine

En se basant sur ce qui précède, le développement d'une méthode de clivage réducteur des liaisons éther pourra contribuer d'une façon significative à la dépolymérisation de la lignine. Or, la dépolymérisation directe de la lignine est difficile, car la structure de cette dernière est hautement fonctionnalisée et son encombrement stérique limite l'accès des catalyseurs aux sites actifs.²⁶ D'autre part, l'hétérogénéité chimique de la lignine (due à la présence de plusieurs résidus G, H, S présents à des taux variables selon la nature de la plante et à la présence de divers types de liaisons C–O et C–C de type aryl-éther, aryl-glycérol et β-aryl-éther) complique l'accès à des produits chimiques purs.³¹ Face à ces problèmes, les scientifiques ont synthétisé des modèles, chimiquement purs, représentatifs des liens éther présents dans la lignine, pour en étudier la réactivité.²⁶ Ces modèles contiennent généralement deux entités aromatiques. Les structures varient de squelettes relativement simples avec un seul hétéroatome jusqu'à des squelettes présentant des ramifications avec plusieurs atomes d'oxygène qui se rapprochent davantage de la typologie des liaisons présentes dans la lignine (Fig. 6).

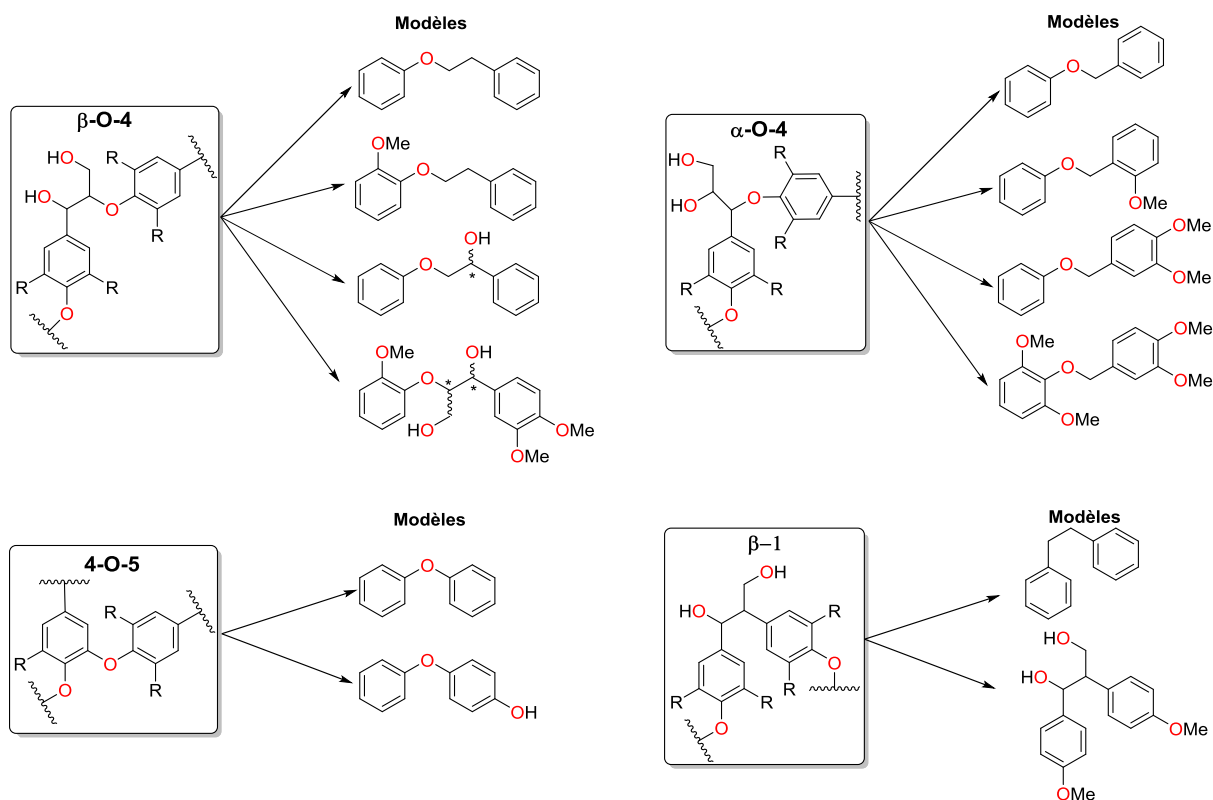


Figure 6. Quelques modèles utilisés pour mimer les liaisons présentes dans la lignine.²⁶

III.4. Intérêt de la catalyse homogène par rapport à la catalyse hétérogène pour la dépolymérisation de la lignine

Plusieurs systèmes de catalyseurs hétérogènes ont été développés et testés avec succès pour la réduction des modèles de la lignine. Ces catalyseurs sont essentiellement des alliages à base de nickel, de molybdène et de cobalt généralement fixés sur des supports en alumine. Toutefois, en raison de l'hétérogénéité du système, l'accès des catalyseurs aux sites actifs est limité et nécessite des conditions de réactions dures pour promouvoir le clivage des liaisons éther ($T = 250\text{ °C}$, $P > 30\text{ bars}$).²⁶

Dans le cas de la catalyse homogène, la dépolymérisation de la lignine et de ses modèles reste un peu moins développée. Toutefois, un des avantages que peut avoir la catalyse homogène sur la catalyse hétérogène dans ce cas est que les complexes de métaux de transition solubles ou les organo-catalyseurs ont la capacité de pénétrer la structure macromoléculaire de la lignine beaucoup plus facilement que les catalyseurs hétérogènes, ce qui conduit à une dépolymérisation dans des conditions relativement douces avec une meilleure chimio-sélectivité.³¹

III.5. Bibliographie sur les réactions de clivage catalytique réducteur ou oxydo-réducteur des modèles de la lignine

Pendant la dernière décennie, la majorité des études visant à la dépolymérisation réductrice de la lignine en phase homogène se sont focalisées sur les modèles de lignines.^{26, 31-32} Dans ce contexte, plusieurs méthodologies de clivage réducteur des modèles de la lignine ont été développés avec succès en utilisant principalement des catalyseurs à base de ruthénium et de nickel (*vide infra*). Néanmoins, seulement quelques exemples de dépolymérisation de la lignine sont connus, principalement en raison de la désactivation du catalyseur par la coordination de la lignine ou par les impuretés contenues dans la matrice du matériau.^{19, 33} Quelques exemples pertinents du clivage réducteur de la lignine en catalyse homogène sont décrits ci-après.

III.5.1. Clivage des liaisons C-O par hydrogénation

En 2011, une méthode sélective d'hydrogénolyse des liaisons C-O aromatiques dans les alkyl-aryl-éthers et diaryl-éthers a été développée par Sergeev et Hartwig.³⁴ Cette méthode permet la formation sélective des arènes et des alcools à partir des modèles

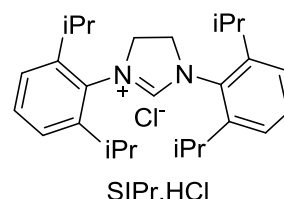


Figure 7. Carbène Hétérocyclique précurseur du ligand SIPr.

de la lignine en utilisant un complexe nickel-carbène soluble, formé *in situ* à partir de Ni(COD)₂ et du précurseur carbénique SIPr.HCl. (Fig. 7) La réaction s'effectue dans le *m*-xylène, sous 1 bar d'hydrogène et à des températures allant de 80 à 120 °C. La réaction secondaire d'hydrogénation du cycle aromatique est empêchée par l'addition d'une base (NaO^tBu). Les réactivités relatives pour le clivage de liaisons C-O par cette méthode évoluent selon la séquence : diaryl-éthers > alkyl-aryl-éthers > benzyl-alkyl-éthers, qui est l'inverse de celle obtenue avec des systèmes hétérogènes³⁵ (la coupure des liaisons C-O benzyliques est favorisée par rapport à celle des liaisons C-O aryliques). De même, cette méthodologie est plus efficace avec des substrats portant des groupes électro-attracteurs sur le cycle aromatique.

L'utilisation de cette méthode permet le clivage de modèles de liaison 4-O-5 (diaryl-éther), pour donner l'anisole, le benzène, et des phénols avec des rendements modérés (15 à 68 %). De même, l'hydrogénolyse des modèles de motif α-O-4 de lignine à 80 °C sous 1 bar d'hydrogène donne le 3,4-diméthoxy-toluène et le 2-méthoxy-phénol avec des rendements

quasi quantitatifs. Le clivage du modèle β -O-4 dans des conditions basiques sans catalyseur fournit le gaiacol avec un rendement de 89 %, mais avec de nombreux produits secondaires (Schéma 1).

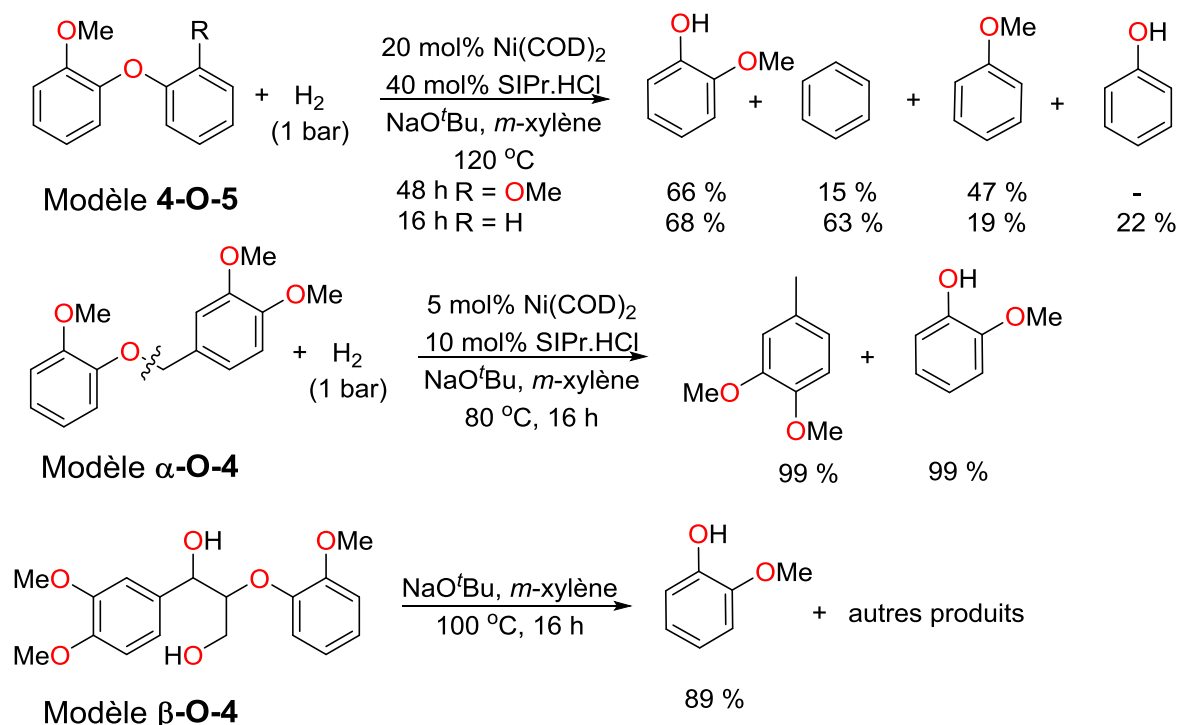


Schéma 1. Hydrogénolyse des modèles de lignine dans les conditions de Sergeev et Hartwig.³⁴

Le mécanisme de la réaction a été étudié par Agapie *et al.* en se basant sur les structures cristallines d'intermédiaires isolés et sur le marquage isotopique au deutérium.³⁶ Selon ces auteurs, la réaction procède par la coordination d'une espèce du nickel(0) sur l'arène, suivie d'une insertion oxydante du nickel dans la liaison C–O. L'étude a aussi révélé le rôle du ligand carbène *N*-hétérocyclique dans la stabilisation de l'espèce intermédiaire du nickel(II) et dans le déroulement de l'étape finale d'élimination réductrice.

Il est à noter que Chatani *et al.* ont réalisé la désoxygénation des groupements aromatiques par une réaction d'hydrosilylation catalysée par le complexe Ni(COD)₂ en présence de la phosphine P(Cy)₃.³⁷ Toutefois, cette étude a été réalisée sur des dérivés de naphthalène et de l'anisole et non pas sur des modèles de la lignine. Une étude mécanistique ainsi que des calculs théoriques ont été par la suite réalisés par le groupe de Martin. Les résultats obtenus confirment la formation d'une espèce du Ni(I) générée par médiamutation de l'espèce du Ni(II) initialement formée (Fig. 8).³⁸ Par conséquent, un mécanisme classique passant par le couple Ni(0) / Ni(II) pour le clivage de la liaison C–O n'est pas favorisé dans ces conditions.

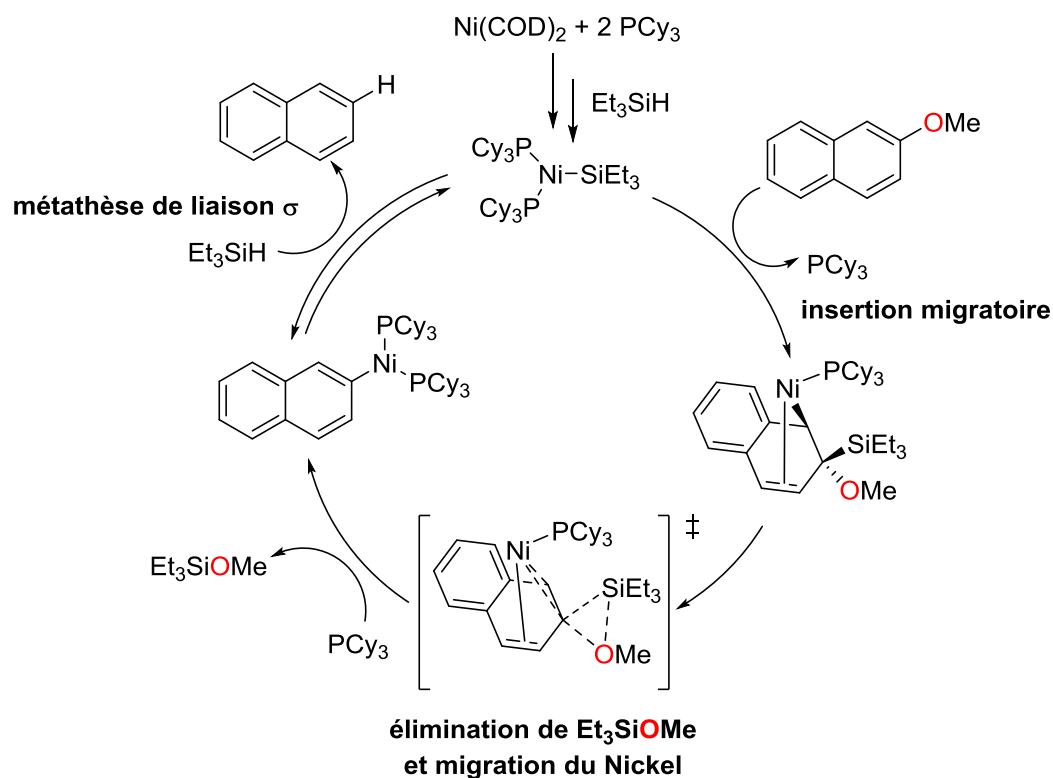


Figure 8. Mécanisme proposé par Martin *et al.* pour la désoxygénation du naphthalène par une réaction d'hydrosilylation catalysée par le complexe $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en présence de la phosphine $\text{P}(\text{Cy})_3$

III.5.2. Clivage des liaisons C-O par déhydro-alkoxylation catalysée par des lanthanides

Marks *et al.* ont montré que le clivage réducteur des alkyl-aryl-éthers peut être réalisé d'une façon catalytique en utilisant un système de deux catalyseurs à base de lanthanide et de palladium.³⁹ En particulier, le clivage des liaisons C-O s'effectue en utilisant des triflates de lanthanide combinés à des nanoparticules de palladium sous atmosphère d'hydrogène dans le triflate de 3-éthyle-1-méthyle-imidazolium [EMIM][OTf]. Les substrats testés ressemblent aux modèles utilisés pour mimer les liaisons β -5 et β -O-4 de la lignine (Schéma 2).³²

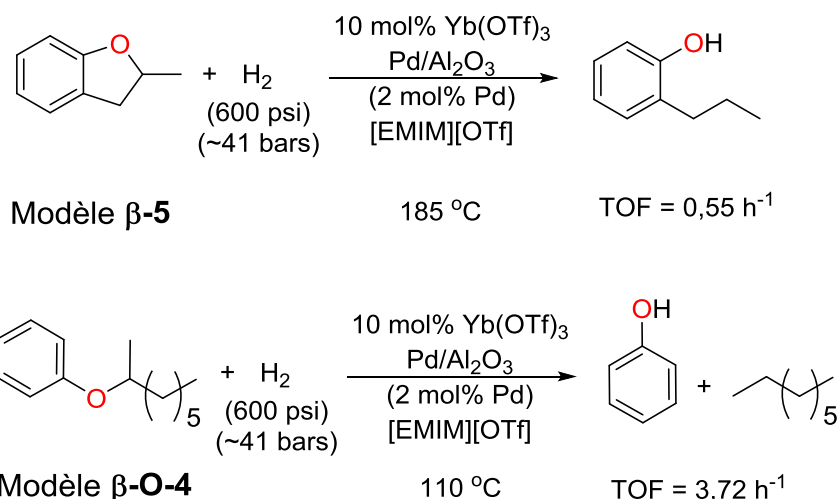


Schéma 2. Hydrogénolyse catalytique de liaisons C–O avec le triflate d’ytterbium et les nanoparticules de palladium supportées en présence de [EMIM][OTf].

Le mécanisme de la réaction, proposé ultérieurement en se basant sur des calculs de DFT,⁴⁰ procède par la coordination initiale de l’oxygène de l’éther sur le métal, suivie du clivage de la liaison C–O qui se fait de manière concertée par un transfert de proton C_β-H → O-H conduisant à l’affaiblissement de la liaison C–O de l’éther et son clivage pour générer une espèce alcénol coordonnée (Fig. 9). En se basant sur les calculs théoriques, les auteurs ont expliqué les cinétiques de réactions plus rapides obtenues avec les lanthanides ayant un petit rayon ionique par la diminution de la barrière d’activation pour le clivage de la liaison C–O quand l’électrophilie du métal augmente. La réactivité globale diminue dans l’ordre Yb(OTf)₃ > Sm(OTf)₃ > La(OTf)₃. D’autre part, les nanoparticules de palladium sont nécessaires pour assurer l’hydrogénation continue de l’alcène généré. Le dépôt de ces particules sur un support d’alumine permet d’éviter le frittage thermique dans les conditions réactionnelles.

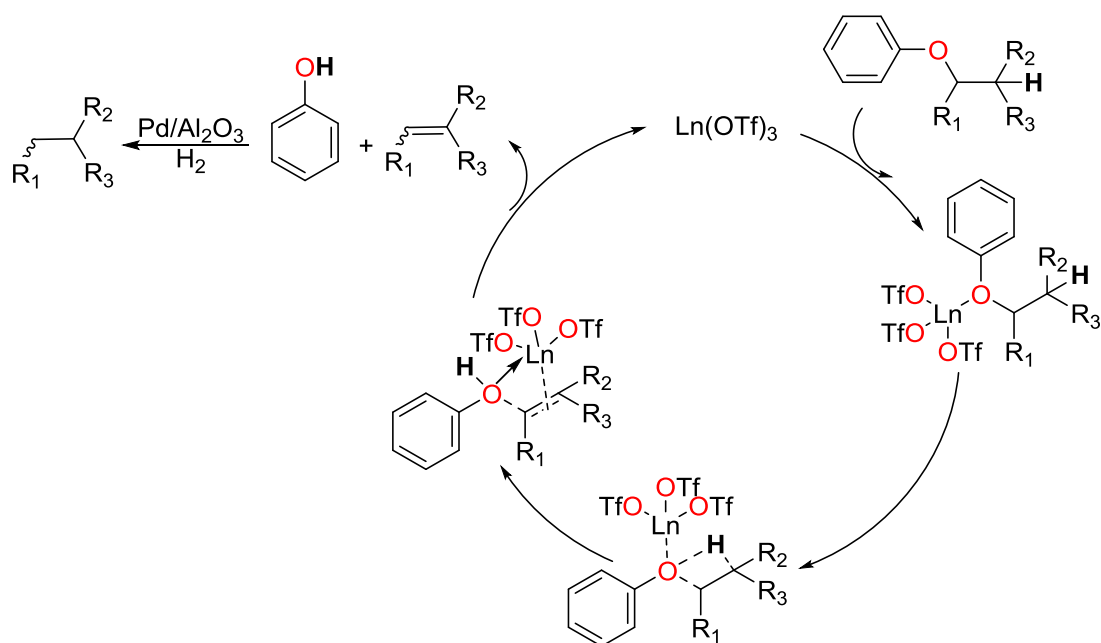


Figure 9. Mécanisme proposé pour la réaction d'hydrogénolyse de liaisons C–O catalysée par un triflate de lanthanide et des nanoparticules de palladium.

III.5.3. Clivage des liaisons C–O par déhydro-aryloxylation catalysé par des complexes d'iridium

Récemment, le groupe de Goldman a décrit une réaction de déhydro-aryloxylation catalytique des aryl-alkyl-éthers.⁴¹ Cette méthode permet une économie car elle nécessite seulement la présence de 2 mol% d'un catalyseur à base d'iridium ainsi que du substrat. Cette approche est neutre du point de vue rédox puisque le degré d'oxydation global des deux fragments générés reste inchangé. La conception des complexes d'iridium a été basée sur la réaction inverse d'hydro-aryloxylation visant la formation d'une liaison C–O à partir d'un alcool et d'un alcène.⁴² Les auteurs ont déduit que plus l'encombrement stérique autour des atomes de phosphore est faible et plus le clivage des liaisons C–O est facilité. (Schéma 3) Les substrats testés dans cette réaction coïncident bien avec les modèles utilisés pour mimer les liaisons β-O-4 de la lignine.

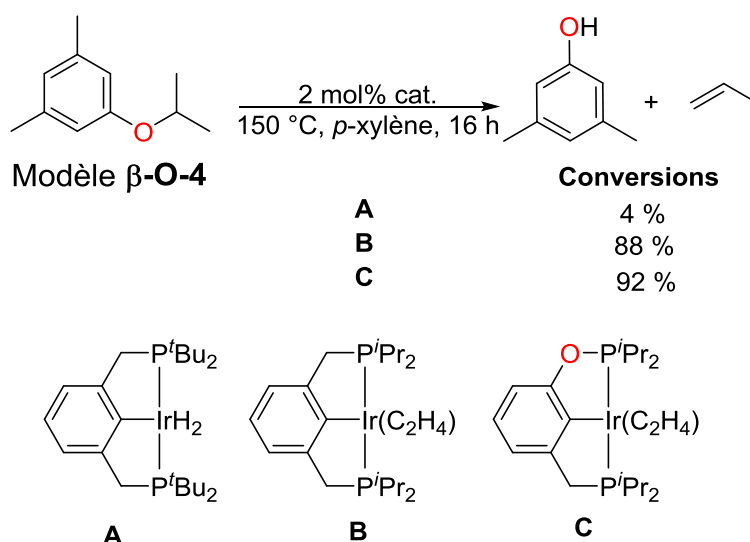


Schéma 3. Quelques résultats de la réaction de déhydro-aryloxylation des aryl-alkyl-éthers catalysée par des complexes de l'iridium.

D'autre part, pour les substrats contenant un groupe Ar-OMe supplémentaire, la liaison C–O du groupement méthoxy n'est pas clivée dans les conditions opératoires. Ceci révèle l'importance de la présence d'un atome d'hydrogène en position β par rapport à l'oxygène de l'éther pour observer la réaction de clivage C–O. Le mécanisme proposé, représenté dans la Fig. 10, suggère une insertion de l'iridium dans la liaison C–H $_{\beta}$ conduisant à la formation d'un intermédiaire dans lequel l'iridium est hexacoordiné. Cet intermédiaire contenant un iridacycle à 4 chaînons subit le clivage de la liaison C–O avec formation d'un alcène (étape de migration de l'aryle oxyde). Enfin, l'étape d'élimination réductrice du phénol ainsi que la dissociation de l'alcène régénère le catalyseur d'iridium(I).

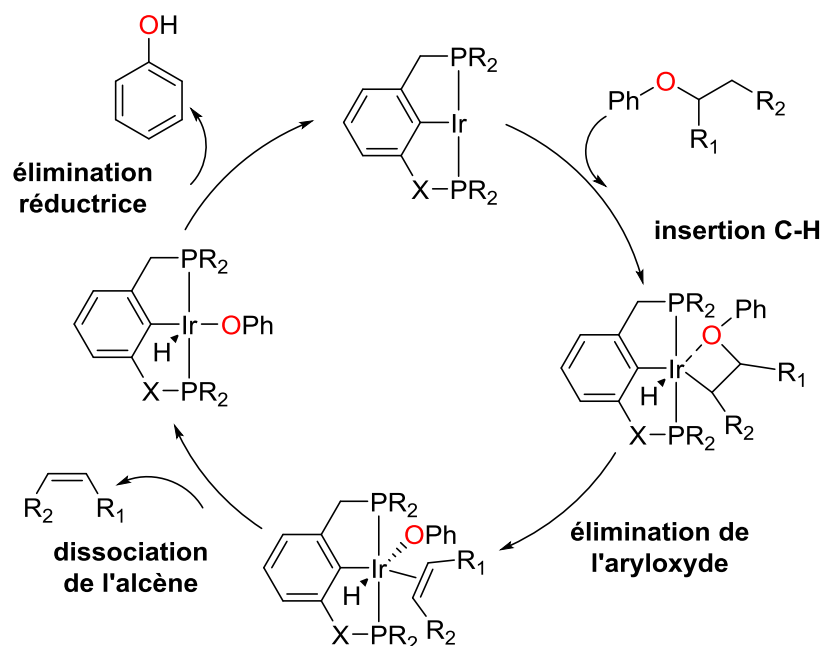


Figure 10. Mécanisme proposé pour la réaction de déhydro-aryloxylation des aryl-alkyl-éther catalysée par des complexes de l'iridium.

III.5.4. Clivage des liaisons C-O et C-C par transfert d'hydrogène avec des catalyseurs de ruthénium

La plupart des exemples de clivage oxydo-réducteur des modèles de la lignine en catalyse homogène ont été réalisés en utilisant des complexes à base de ruthénium. En effet, les fragments d'alcools aliphatiques essentiellement présents dans les liaisons β -O-4 ont été utilisés en tant que réducteurs (source d'hydrure) dans les réactions de clivage des liaisons C-O. Le groupe de Bergman et Ellman a été le premier à développer une réaction de clivage redox de liaison C-O catalysée par un complexe du ruthénium.⁴³ Les modèles des motifs β -O-4 de la lignine ont été clivés avec des rendements en produits isolés allant de 62 à 98 %. La conversion est complète pour des durées de réaction comprises entre 2 et 4 h, avec un complexe de ruthénium formé *in situ* en utilisant 1 mol% d'un ligand diphosphine (la Ph-xantphos = 9,9-diméthyl-bis(diphénylphosphino)xanthène) avec 1 mol% de $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (Schéma 4). La transformation montre une grande sélectivité envers les dérivés du phénol et de l'acétophénone, toutefois elle nécessite des températures supérieures à 135 °C. D'autres composés précurseurs du ruthénium et de mono et diphosphines ont été testés mais leur activité catalytique vis-à-vis de la réaction de clivage de liaison C-O est très faible, voire négligeable.

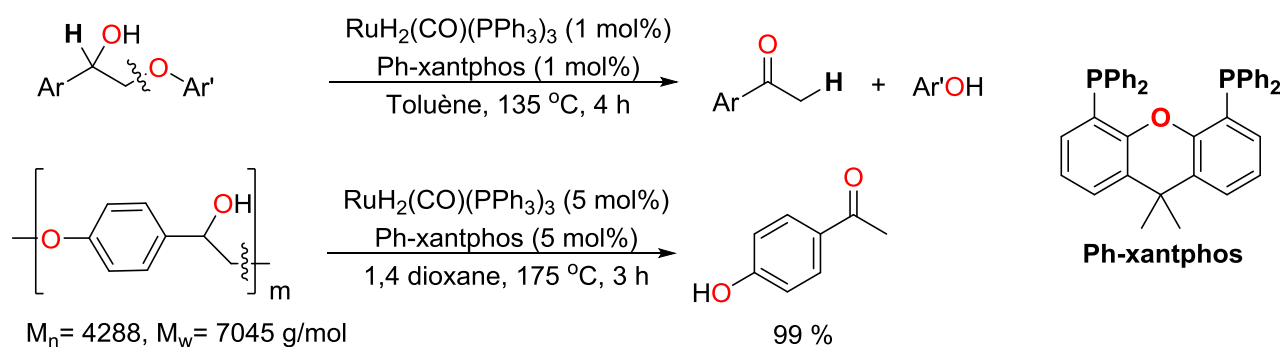


Schéma 4. Clivage des liaisons C–O des modèles de liaisons β-O-4 avec le système ruthénium-Ph-xantphos.

La réaction se déroule selon un mécanisme tandem de déshydrogénation de l'alcool en position α suivie d'un clivage réducteur (hydrogénolyse) de l'aryl-éther. Ce mécanisme a été confirmé par des études de DFT réalisées par Beckham *et al.*²⁹ Le clivage de l'éther est probablement dû à la formation d'une cétone qui affaiblit la liaison C–O et facilite son clivage. La grande réactivité de la Ph-xantphos a été expliquée par son hémi-labilité qui lui permet de stabiliser le composé du ruthénium à 16 électrons, intermédiaire clé suggéré par les calculs^{29, 33} (Fig. 11). En effet, James *et al.* ont déduit que le ligand Ph-xantphos, qui possède un grand angle de morsure (bite angle) (111°) se trouve dans une coordination tridentate en mode facial.⁴⁴

Il est à noter qu'un modèle polymérique de liaison β-O-4 a aussi été testé par Ellman *et al.* La réaction de dépolymérisation est quantitative mais sous des conditions opératoires différentes, notamment une température de chauffage et des taux de précurseur métallique et de ligand plus élevés (Schéma 4).

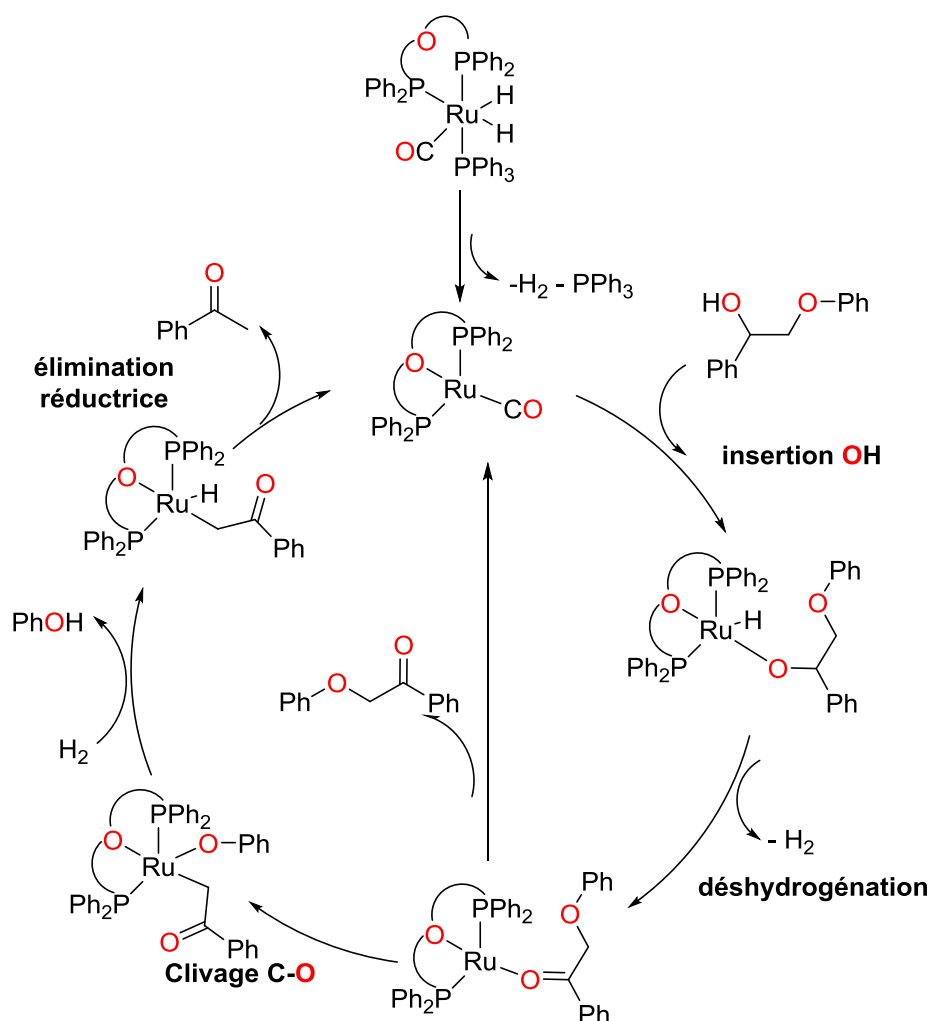


Figure 11. Mécanisme proposé par Beckham *et al.* pour la réaction de clivage des liaisons C-O des modèles de liaisons β -O-4 catalysée par le système ruthénium-Ph-xantphos.

D'autre part, James *et al.* ont montré qu'un complexe de ruthénium Ph-xantphos est capable de catalyser l'hydrogénolyse directe de l'équivalent cétone du motif β -O-4 avec de l'hydrogène gazeux, ce qui confirme le mécanisme proposé et indique l'implication d'un complexe dihydrure de ruthénium dans l'étape d'hydrogénolyse.³³ Les auteurs ont aussi observé qu'en employant des modèles plus réalistes du motif β -O-4 (contenant la fonction γ -OH), le clivage de la liaison C-O était difficile. L'ajout d'un équivalent de KOH n'a conduit qu'à la détection de traces ($\approx 6\%$) de dérivés de l'acétophénone.⁴⁵ Afin d'étudier l'effet de la fonction γ -OH sur le système catalytique, divers complexes de ruthénium-substrat ont été isolés et caractérisés par spectroscopie RMN et par cristallographie (Schéma 5). Ces complexes révèlent que la réaction de déshydrogénation des deux alcools primaire et secondaire du substrat ne présente aucune sélectivité pour l'un ou l'autre.

De plus, ces complexes ne présentent aucune activité envers les réactions de déshydrogénation et d'hydrogénolyse. Dans une étude plus récente, James et *al.* ont réussi à réaliser le clivage d'un modèle de motif β -O-4 contenant une fonction γ -OH protégée par un groupement acétyle avec un rendement de 46 % en dérivés de l'acétophénone.⁴⁶ Ces résultats indiquent que dans le cas des modèles de motif β -O-4 contenant une fonction γ -OH, le complexe ruthénium-phosphine est désactivé en raison de la formation d'un chélate stable entre le substrat et le ruthénium.³³

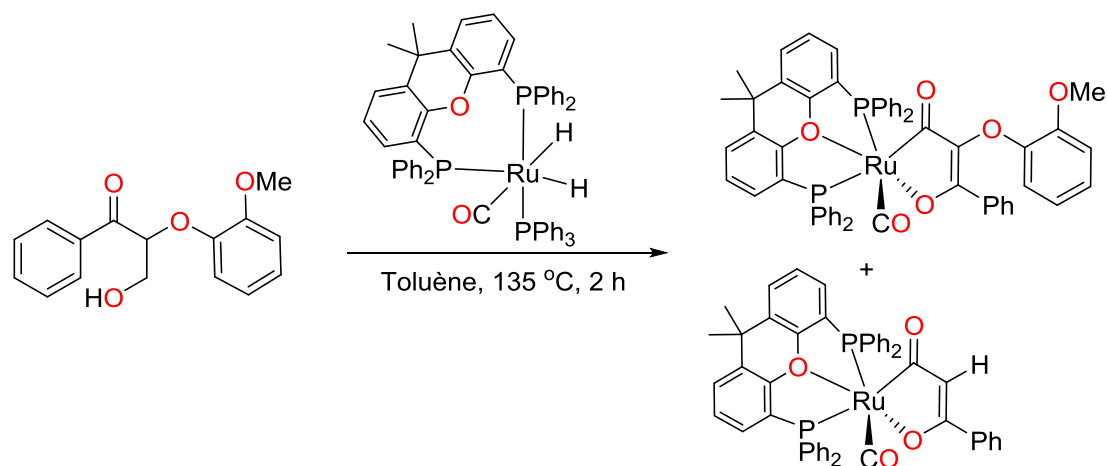


Schéma 5. Les complexes du ruthénium inactifs dans le cas d'un modèle de motif β -O-4 contenant une fonction γ -OH.

Un autre système catalytique pour le clivage oxydo-réducteur des liaisons C–O de modèles du motif β -O-4 ne contenant pas une fonction γ -OH a été décrit par le groupe de Leitner.⁴⁷ Dans ce cas, le catalyseur est formé *in situ* à partir du composé $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{méthylallyle})_2]$ et d'un ligand Triphos (Schéma 6). Le clivage de la liaison C–O se réalise par le biais d'un transfert d'hydrogène intramoléculaire pour conduire au phénol et à l'acétophénone. Le meilleur rendement isolé de produit (96 %) a été obtenu en utilisant $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ comme ligand. Ce dernier est un ligand tridenté qui se lie au métal dans un mode facial comme dans le cas du Ph-xantphos. Cette analogie dans les modes de chélation suggère des mécanismes catalytiques très proches pour les deux systèmes (Fig. 11).³²

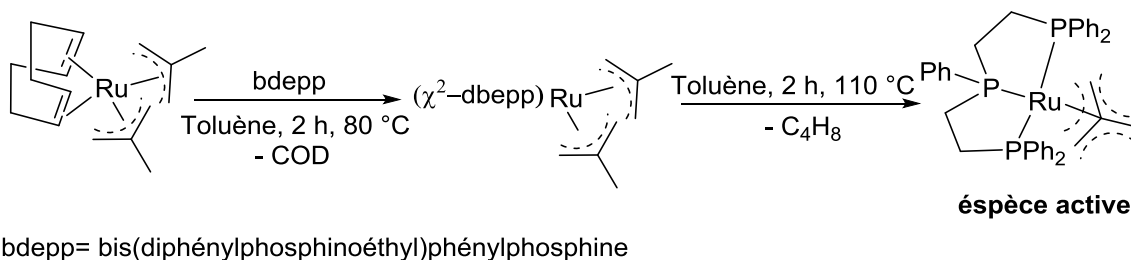


Schéma 6. Formation de l'espèce active à partir du précurseur de ruthénium et la bdepp.

Dans une étude très récente, le groupe de Leitner a testé l'activité de complexes de ruthénium-triphos pour le clivage des modèles de motifs β -O-4 de la lignine contenant une fonction γ -OH.⁴⁸ Les auteurs ont trouvé que la réactivité des complexes envers ces systèmes contenant des fonctionnalités 1,3-diol est largement modifiée. En effet, ces complexes ruthénium-triphos catalysent aussi la réaction de clivage redox de liaisons C–C des modèles de motifs β -O-4 de la lignine contenant une fonction γ -OH. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant 5 mol% de $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$ ainsi que 5 mol% de triphos. Un rendement de 75 % en dérivé aldéhyde a été obtenu après 4h de chauffage à 160 °C (Schéma 7). En se basant sur les résultats expérimentaux ainsi que sur des calculs DFT, un mécanisme comportant une étape de transfert d'hydrogène et se basant sur une réaction rétro-aldol a été proposé.

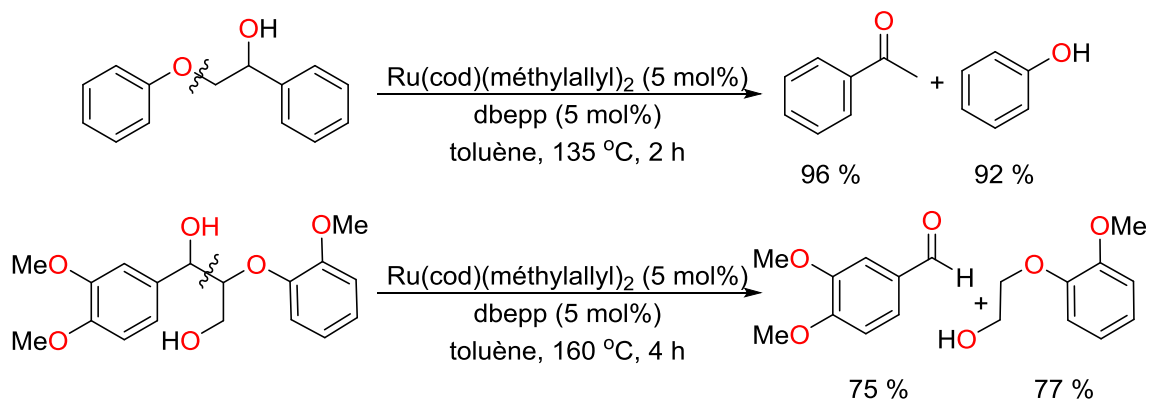


Schéma 7. Clivage redox de la liaison C–O de modèles β -O-4 de la lignine catalysée par le système ruthénium triphos.

Parallèlement, Plietker *et al.* ont réussi à étendre cette même réaction catalytique en milieu basique et avec d'autres types de précurseurs de ruthénium commerciaux comme $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Cette réaction s'effectue à 140 °C dans le toluène en employant le *t*-amylate de potassium et l'acétate d'éthyle à 25 mol% chacun, avec des rendements pouvant atteindre 99 %.⁴⁹ Plus récemment, le même type de précurseur de ruthénium, en particulier $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, ont été utilisés par Jameel *et al.* dans la réaction de clivage des modèles de motifs β -O-4 de la lignine en présence de 50 % en moles de KOH.⁴⁵

Ces auteurs ont suggéré que l'ajout de la base évite l'utilisation du Ph-xantphos et de la triphos. De plus, ils ont conclu que la base facilite la déshydrogénation catalytique de l'alcool par la conversion de l'espèce halogénure de ruthénium en une espèce dihydrure.⁵⁰ Le monoxyde de carbone, qui agit comme un donneur σ faible mais un très bon π accepteur, est idéal pour l'ajustement des propriétés stériques et électroniques du centre Ru dans les intermédiaires réactionnels (Fig. 12).

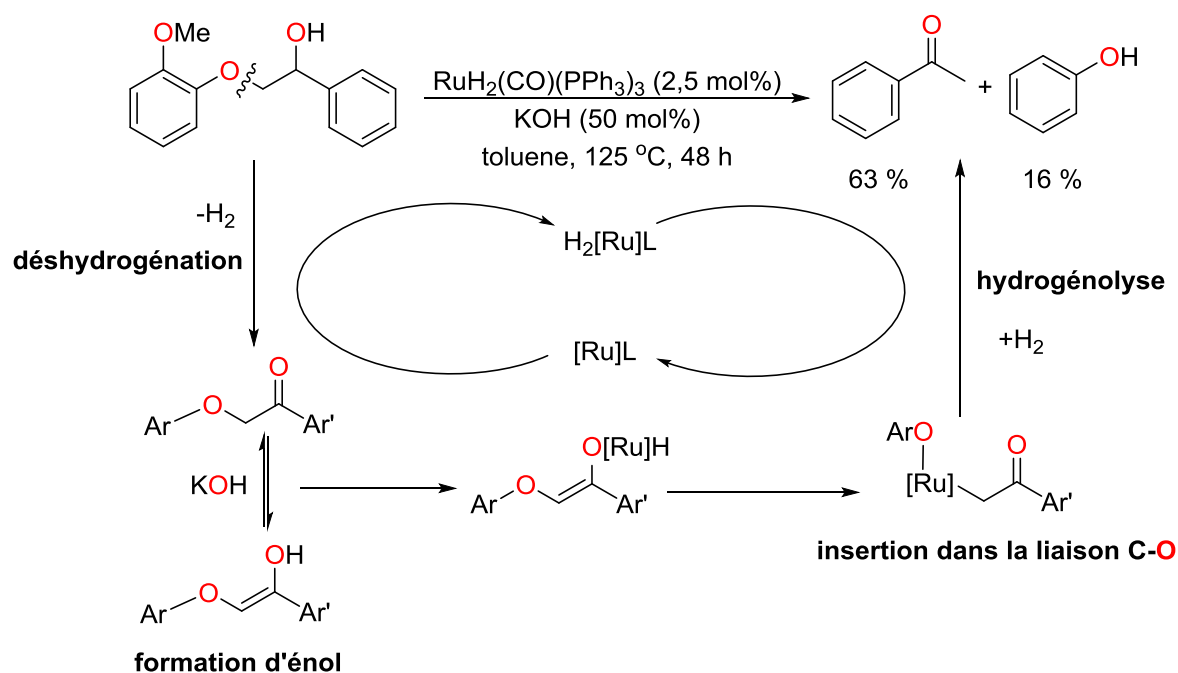


Figure 12. Mécanisme proposé pour le clivage oxydo-réducteur des modèles β -O-4 de la lignine avec un catalyseur de ruthénium en milieu basique.

III.5.5. Clivage des liaisons C-O par transfert d'hydrogène avec des catalyseurs de vanadium.

Un catalyseur du vanadium a été utilisé par Toste *et al.* pour le clivage de liaisons C-O du motif β -O-4 et la formation d'aryl-énone.⁵¹ Cette transformation redox est effectuée dans l'acétate d'éthyle à 80 °C. La charge en catalyseur est de 10 % en moles et après 24 h la réaction peut atteindre jusqu'à 95 % de conversion (Schéma 8). Plusieurs types de complexes de vanadium oxo ($\text{V}=\text{O}$) ont été testés, montrant que les ligands ayant un angle de morsure relativement grand présentaient une meilleure sélectivité envers le clivage de la liaison C-O. De plus, les auteurs ont expliqué la réactivité accrue des catalyseurs portant des substituants *tert*-butyle, par leur capacité à stabiliser une forme monomérique des espèces actives en évitant la formation des agrégats insolubles.⁵¹

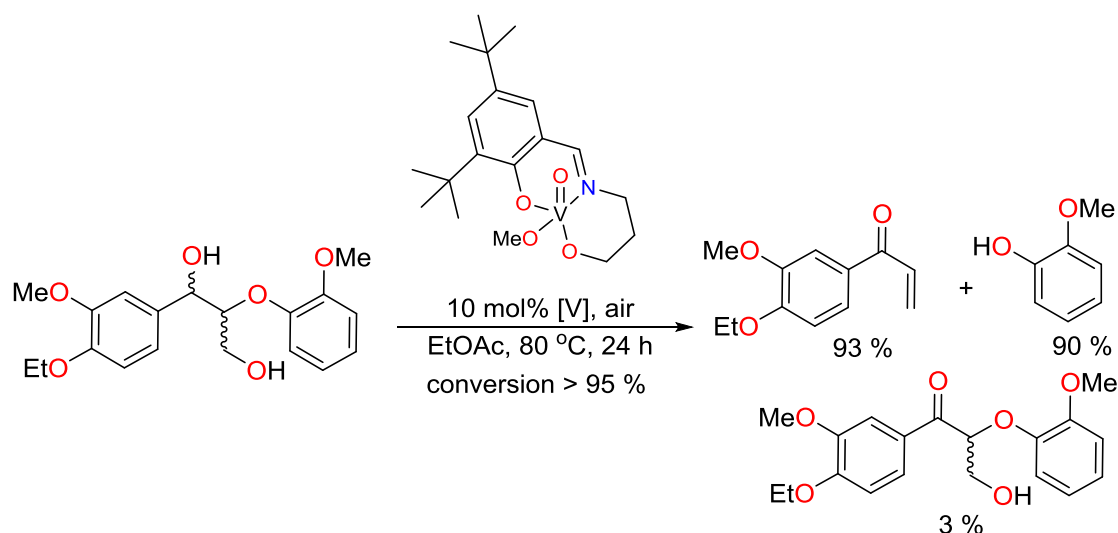


Schéma 8. Réaction de clivage redox d'un modèle de motif β -O-4 de la lignine catalysée par un complexe à base de vanadium.

Les auteurs ont proposé que le mécanisme de la réaction fait intervenir un intermédiaire radical cétyle généré par le transfert d'un atome d'hydrogène benzylique sur le groupe oxo d'un complexe du vanadium (V) (Fig. 13). De même, les auteurs ont remarqué que l'oxygène n'est pas essentiel pour la réaction, bien qu'il augmente sa vitesse (réaction aérobie). Probablement, l'oxygène moléculaire accélère la réaction par une augmentation de la concentration effective d'espèces catalytiques actives due à l'oxydation du complexe du vanadium (IV) insoluble en celui du vanadium (V) soluble. Il est à noter que le même groupe a démontré l'applicabilité de cette méthode de clivage redox à la dégradation de la lignine (Voir V.3.3).

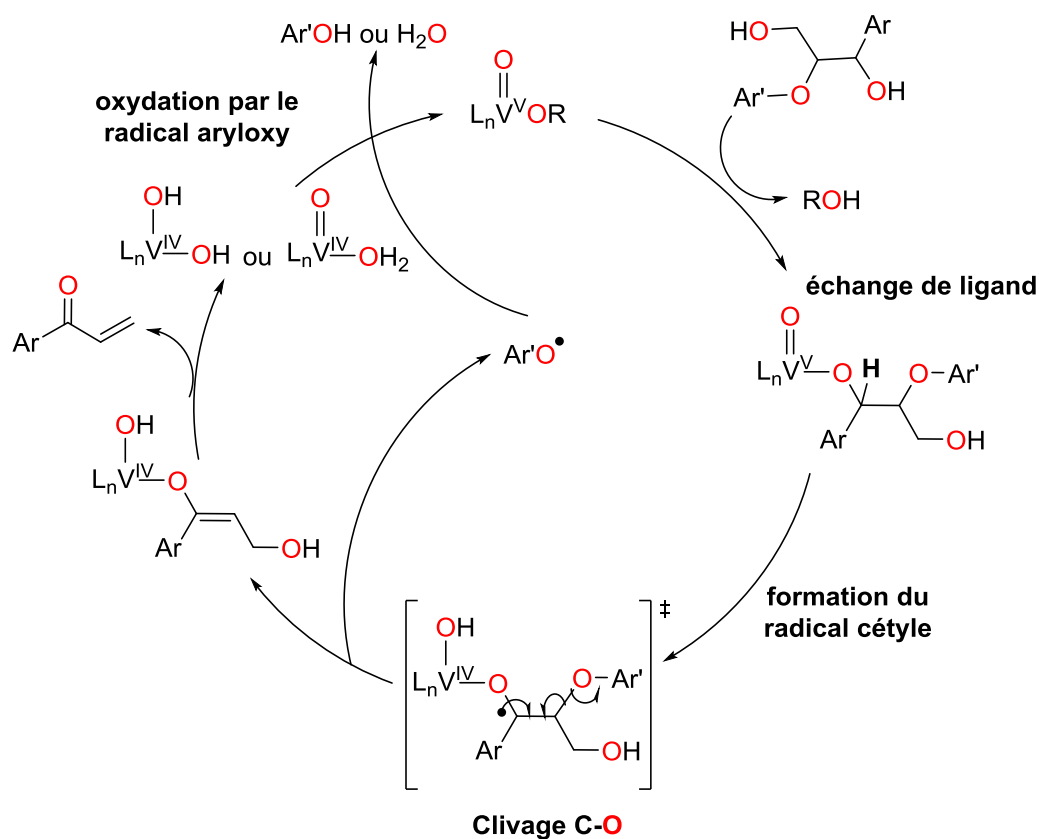


Figure 13. Mécanisme radicalaire proposé par Toste *et al.* pour la réaction de clivage redox de modèles de motifs β -O-4 de la lignine catalysée par un complexe à base de vanadium.

D'après ce qui précède, la lignine possède une structure polymérique complexe, hétérogène et un fort encombrement stérique, ce qui diminue l'accessibilité des centres actifs et complique sa dépolymérisation. Face à ces problèmes, les scientifiques utilisent des modèles, chimiquement purs, représentatifs des liens éther présents dans la lignine, pour en étudier la réactivité. Plusieurs méthodes de clivage des liaisons dans les modèles de lignine ont été développées dans la littérature, toutefois celles visant le clivage des liaisons C–O des motifs β -O-4 semblent les plus intéressantes étant donné l'abondance de ce motif dans la lignine. De plus, les approches réductrices et redox pour le clivage des liaisons C–O semblent être les plus adaptées puisqu'elles permettent d'augmenter le contenu énergétique des molécules issues de la lignine et de promouvoir leur désoxygénation. Cependant les méthodes catalytiques développées dans la littérature pour le clivage des liaisons C–O des motifs β -O-4 utilisent des conditions dures de température et de pression et des métaux toxiques tels que le vanadium et le nickel ou chers comme le ruthénium et l'iridium, à des taux catalytiques élevés. Dans cette optique émerge un intérêt majeur pour le développement d'une méthode réductrice de clivage des liaisons C–O des motifs β -O-4 de la lignine qui doit être :

- Efficace et sélectif afin que la méthode puisse générer des molécules à haute valeur ajoutée avec un grand rendement et une pureté relativement bonne.
- Simple à mettre en œuvre.
- D'une manière préférentielle opérant dans des conditions douces de température et de pression et sans l'utilisation de métaux chers et/ou toxiques.
- D'une grande robustesse pour pouvoir être extrapolée à la dépolymérisation de la lignine.

III.6. Intérêt de l'utilisation de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ pour le clivage des modèles de la lignine

Les hydrosilanes sont considérés comme des réducteurs doux contenant une liaison Si–H légèrement polaire (énergie de dissociation de la liaison (BDE) de 92 kcal/mol pour SiH_4) et plus facile à activer que la liaison H–H non polaire (BDE de 104 kcal/mol).⁵² Cette liaison peut être activée à basse température avec des catalyseurs organométalliques ou organiques pour promouvoir la réduction des liaisons C–O.⁵³ Récemment, Grubbs et *al.* ont décrit une réaction d'hydrosilylation permettant le clivage de diaryl-éther ou d'alkyl-aryl-éther pour obtenir les phénols et les arènes correspondants. Cette étude n'emploie pas de complexes des métaux de transition. Toutefois, le clivage s'effectue en présence de Et_3SiH et d'une base forte telle que KO^tBu en quantités sur-stœchiométrique (2 à 3 équivalents) à des températures allant de 75 à 165 °C.⁵⁴ Malgré les grandes quantités de base et d'hydrosilane utilisées, cette réaction constitue le premier exemple de clivage des liaisons éther de modèles de la lignine dans des conditions d'hydrosilylation.

D'autre part, l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ est un catalyseur d'hydrosilylation efficace pour la réduction des dérivés carbonylés, des alcools et des éthers et ceci dans des conditions douces (voir I.1.2).^{53c, 55} Néanmoins, l'utilisation de cette méthodologie est essentiellement limitée à la synthèse de produits chimiques organiques et son potentiel n'a pas été exploré pour la réduction de substrats polyfonctionnels tels que la lignine. Nous avons alors décidé de conduire une étude sur le comportement des modèles α -O-4 et β -O-4 de la lignine dans les conditions d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$.

III.7. Présentation des modèles de motifs α -O-4 et β -O-4 de la lignine utilisés dans l'étude

Six structures modèles de motifs β -O-4 ont été synthétisées en suivant les modes opératoires décrits dans la littérature ou bien en s'inspirant des méthodologies présentées dans

la littérature pour la synthèse des modèles de motifs β -O-4 (voir Partie Expérimentale). Les modèles testés sont des dimères (aussi appelés dilignols) possédant une liaison éther qui relie deux entités aromatiques. Afin d'étudier les effets d'une fonction spécifique sur le mécanisme réactionnel, les modèles de motifs β -O-4 testés ont des structures variées, allant de modèles relativement simples contenant un seul atome d'oxygène jusqu'à des modèles contenant plusieurs types de ramifications et de fonctionnalités les rapprochant le plus possible des motifs β -O-4 de la lignine. (Fig. 14). Seul le composé commercial **1** a été utilisé pour mimer le motif α -O-4 de la lignine.

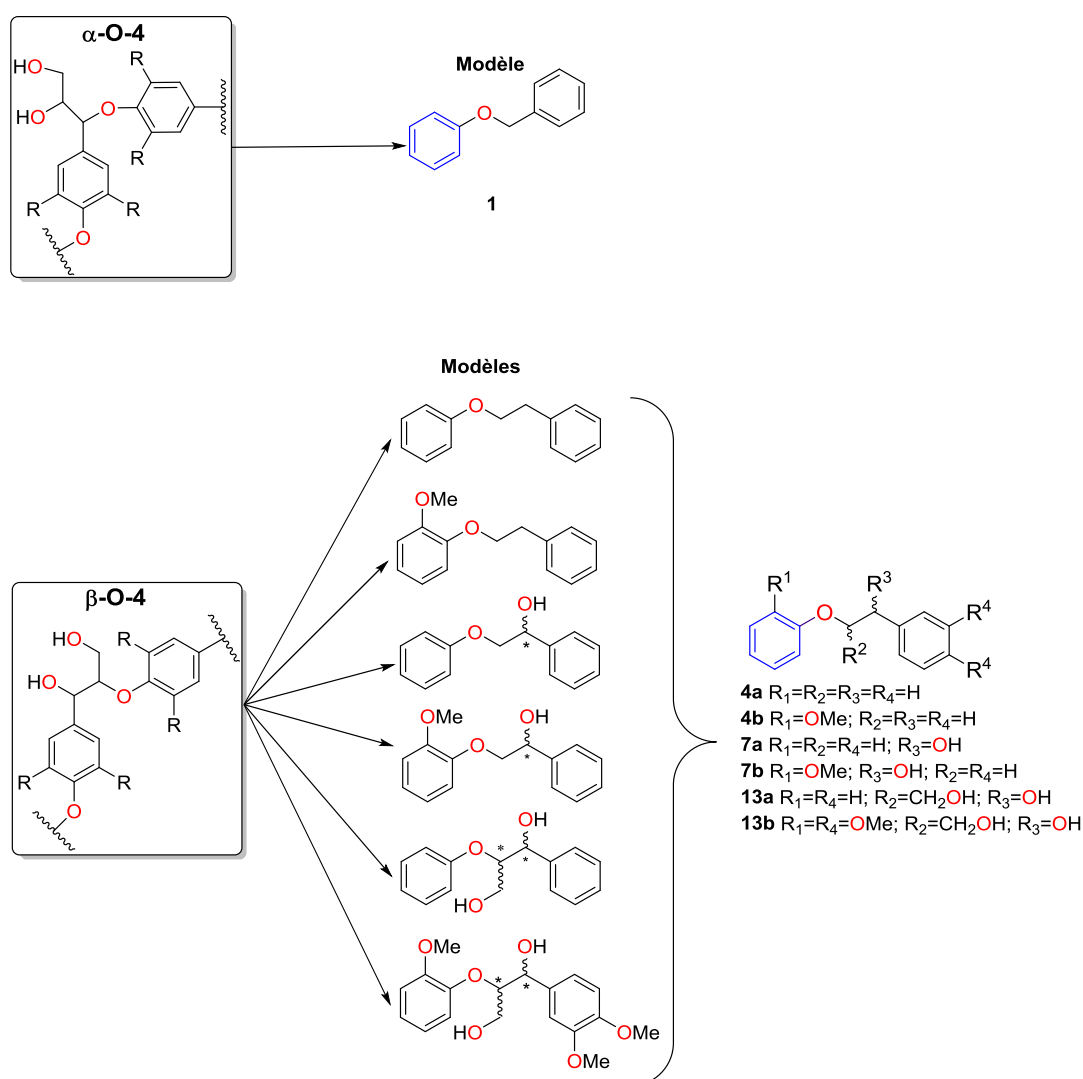


Figure 14. Modèles de motifs β -O-4 et α -O-4 utilisés dans la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$.

III.8. Réaction d'hydrosilylation catalytique du modèle de motif α -O-4 de la lignine avec Et_3SiH comme réducteur

La réduction du benzylphényléther (**1**), un modèle du motif α -O-4 de la lignine, a été réalisée en employant Et_3SiH comme réducteur. Le catalyseur $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ favorise la réduction complète de **1** en moins de 2 h, à 25 °C dans le dichlorométhane, avec une faible charge catalytique de 2 mol% et en utilisant 1 équivalent de Et_3SiH (Schéma 9).

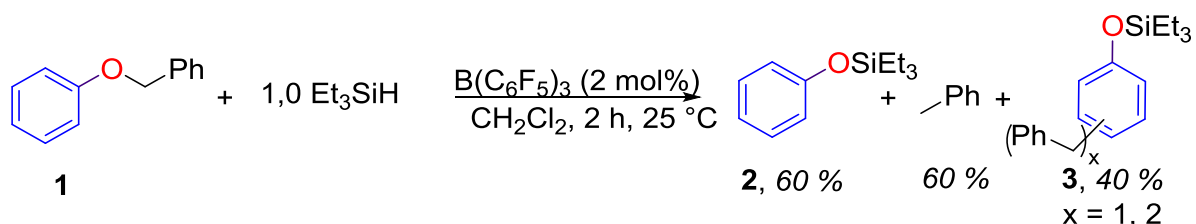


Schéma 9. Hydrosilylation catalytique du modèle de motif α -O-4 de la lignine avec Et_3SiH comme réducteur.

En accord avec les travaux des groupes de Piers et de Gevorgyan, la liaison alkyl-O du composé **1** est sélectivement réduite tandis que la liaison aryl-O est laissée intacte, conduisant à la formation du phénoxysilane **2** ainsi que du toluène, avec 60 % de rendement.⁵⁵ Toutefois dans ces conditions électrophiles, des phénoxysilanes mono- et bis-benzylés (**3**) résultant du couplage de Friedel-Crafts sont formés avec un rendement global de 40 % et sont accompagnés par un dégagement de dihydrogène.^{55c} D'après Gevorgyan et *al.*, la réduction des dérivés du naphthalène possédant des fonctions aldéhydes, chlorures d'acyles, et/ou esters s'accompagne de la formation de dimères en quantités variables. Des études cinétiques de la réaction ont révélé que la réduction des substrats aromatiques conduisait sélectivement à l'éther silylé. Toutefois, la réduction supplémentaire de l'alcool silylé en alcane est accompagnée d'une réaction secondaire de couplage C-C de type Friedel-Crafts, entre l'éther silylé et le méthyl-naphtalène, pour produire un mélange de dimères. Ces derniers sont essentiellement des isomères de position avec des cycles oxygénés mono ou di substitués en position ortho ou para (Schéma 10).

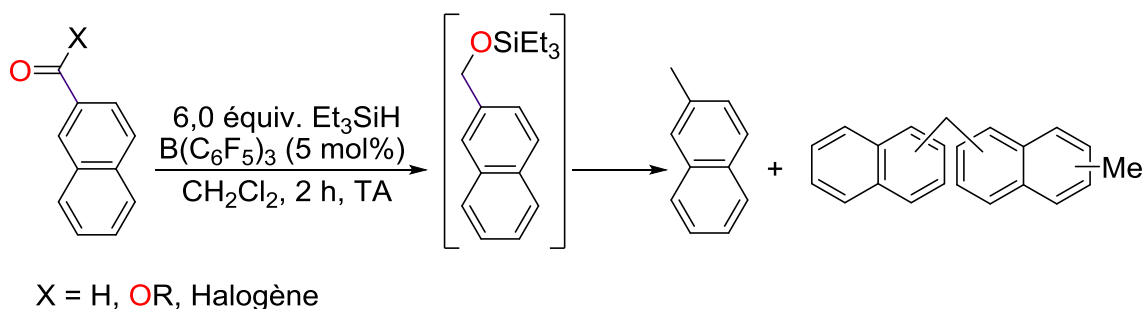


Schéma 10. Formation des produits de couplage de Friedel-Crafts dans les conditions d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ d'après Gevorgyan *et al.*

D'après ce qui précède, l'intervention de la réaction d'alkylation de Friedel-Crafts semble évidente dans les conditions réactionnelles choisies. En effet, après l'activation du motif α -O-4 de la lignine par un ion silylium, la réaction d'alkylation pour former le dimère peut être en compétition avec la réaction de réduction par le borohydrure $HB(C_6F_5)_3^-$ pour former le toluène. La réaction de couplage C-C peut être favorisée par la proximité des deux cycles aromatiques présents dans le modèle du motif α -O-4 de la lignine, suggérant la possibilité d'un couplage intra- ou inter-moléculaire (Schéma 11). De plus, la nucléophilie du noyau aromatique substitué par un oxygène est plus élevée que dans le cas du naphthalène, favorisant les réactions de couplage dans les conditions d'hydrosilylation décrites. Il est à noter que les mêmes produits de couplage ont déjà été observés lors de l'ajout de l'acide sulfurique en milieu aqueux à 150 °C sur les modèles de motifs α -O-4 de la lignine, ce qui indique la formation facile de ces composés dans les conditions de clivage électrophile.⁵⁶

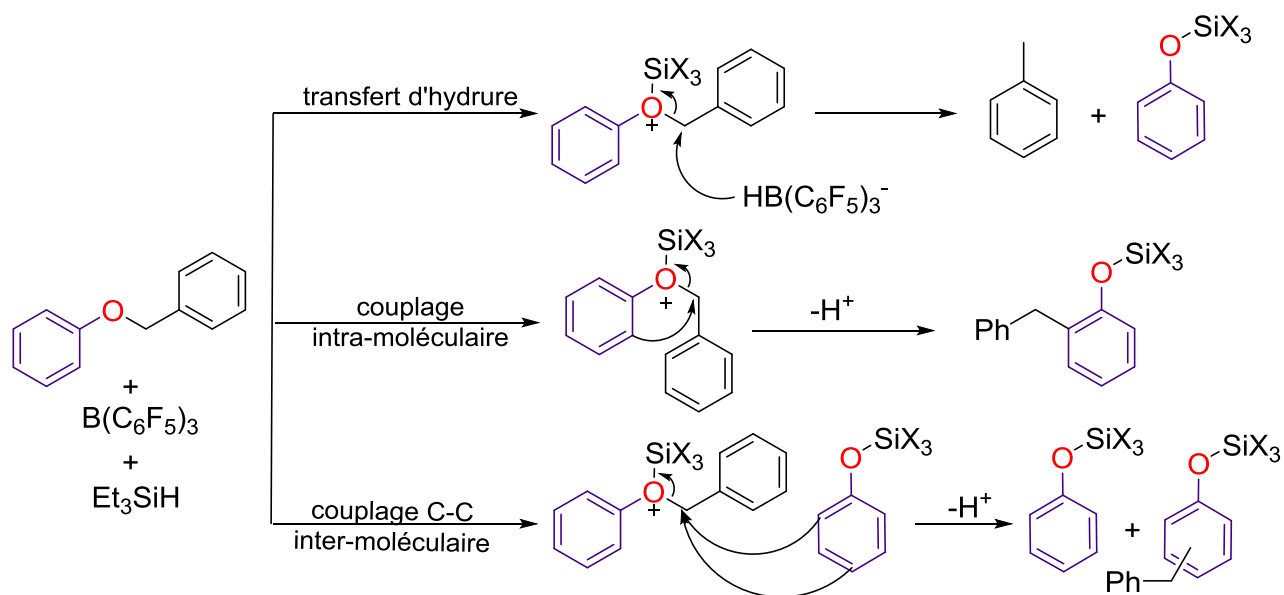


Schéma 11. Chemins réactionnels possibles expliquant la formation des produits de réduction et de couplage dans la réaction d'hydrosilylation du modèle α -O-4 de la lignine.

Afin d'éviter la formation des produits de couplage, d'autres types d'hydrosilanes ont été employés comme TMDS, PMHS ou encore PhSiH_3 . Toutefois, les proportions des produits de couplage se sont montrées indépendantes du type d'hydrosilane employé, du mode d'ajout et du taux catalytique de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. De plus, la conduite de la réaction à basse température (-12°C) n'a pas permis la diminution de la quantité de produits de couplage. D'autre part, le chauffage pendant 16 h à 100°C conduit à l'augmentation du rendement global en produits de couplage à 60 %.

III.9. Réactions d'hydrosilylation catalytiques des modèles de motif β -O-4 de la lignine avec Et_3SiH comme réducteur

Contrairement aux résultats obtenus avec le modèle du motif α -O-4 de la lignine, les modèles de motif β -O-4 de la lignine réagissent dans les conditions d'hydrosilylation catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ avec une conversion totale et une sélectivité très élevée. En effet, le composé **4a** est réduit en phénylétane et en phénol silylé **2** avec un rendement de 93 % après 2 h de réaction à la température ambiante et en employant 2 mol% de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et une quantité stœchiométrique de triéthylsilane. (Schéma 12) Dans ces conditions, seulement 6 % de produit de couplage Friedel-Crafts **6a** ont été formés. Des résultats similaires ont été obtenus avec le composé **4b**, modèle de motif β -O-4 de la lignine issue de gymnospermes. En effet, le composé **4b** est réduit en phénylétane et en catéchol disilylé **5b** avec 92 % de rendement

après 2 h de réaction à 25 °C. Comme prévu, la déméthylation de la fonction méthoxy accompagne le clivage de la liaison éther du motif β-O-4. Etant données les conditions d'hydrosilylation appliquées, un équivalent supplémentaire de Et₃SiH est nécessaire pour **4b** (par rapport à la réduction de **4a**) car le groupe méthoxy du substrat est réduit en méthane (Schéma 12).

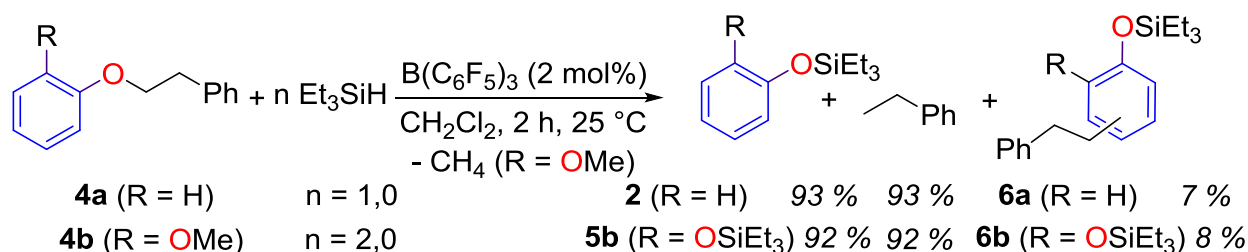


Schéma 12. Réactions d'hydrosilylation catalytiques des modèles de motifs β-O-4 de la lignine avec Et₃SiH comme réducteur.

Bien que le composé **4a** soit un modèle commun de motifs β-O-4 de la lignine, il dispose d'un faible degré de fonctionnalité et ne peut être pleinement représentatif du résultat de la réaction lors de son application à la lignine. D'autre part, les réactions d'hydrosilylation des éthers catalysées par B(C₆F₅)₃ ont été principalement limitées à des molécules ne comprenant pas d'autres groupes fonctionnels supplémentaires.^{55a, 55b} Toutefois, la réduction des alcools avec le système hydrosilane/B(C₆F₅)₃ est bien documentée dans la littérature, indiquant que la réaction se produit dans des conditions similaires à celles utilisées pour le clivage des liaisons C–O des éthers.^{53c} Afin de tester l'efficacité du clivage des molécules polyfonctionnelles au moyen de la réaction d'hydrosilylation catalysée par B(C₆F₅)₃, tout en utilisant un modèle de motifs β-O-4 de la lignine qui se rapproche du motif naturel, la réduction du composé **7a**, comportant un groupe hydroxyle en position α a été réalisée (Schéma 13). L'emploi de 3 équivalents de Et₃SiH avec 2 % en moles de B(C₆F₅)₃ a conduit au clivage de la liaison C–O de l'éther avec 94 % de rendement en phénol silylé **2**, après 2 h de réaction à 25 °C dans le dichlorométhane. Néanmoins, et d'une façon inattendue, le composé **8** comportant une fonction OSiEt₃ en position homobenzyle a été obtenu avec 94 % de rendement. De plus, la réduction du composé **7b** comportant une fonction méthoxy supplémentaire (par rapport au composé **7a**) a conduit à l'obtention du catéchol silylé **5b** ainsi que du composé **8** avec un rendement de 95 %. Il est à noter que le composé isomère de position de **8** comportant la fonction éther silylée en position benzylique n'a pas été détecté lors du clivage des modèles **7a** et **7b**. Alors que les alcools primaires sont en général plus réactifs que les alcools secondaires, y compris dans le cas des réactions d'hydrosilylation, la formation sélective de **8**

à partir du substrat polyfonctionnel **7** est surprenante.⁵⁵ L'hydrolyse du résidu réactionnel (**2** + **8**) issu de la réaction d'hydrosilylation de **7a** produit le phénol et le 2-phényléthanol avec 66 % de rendement isolé (voir partie expérimentale).

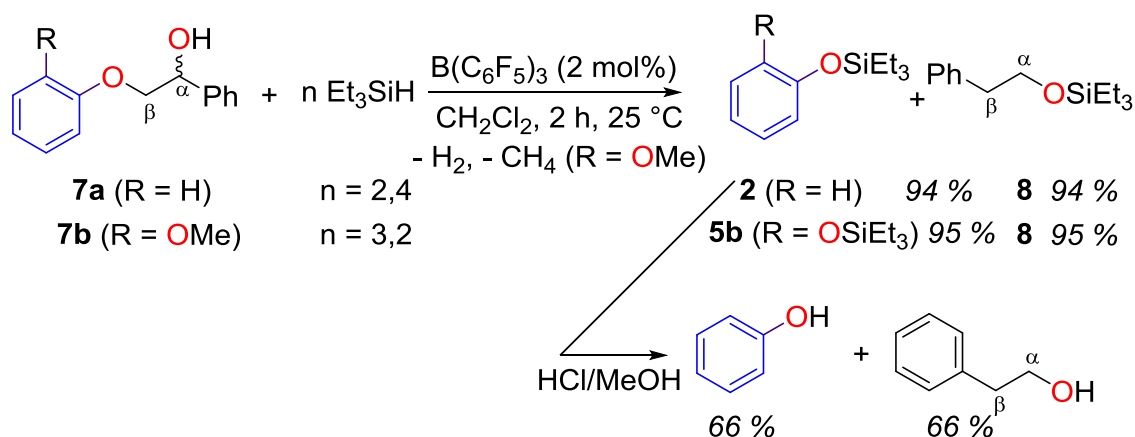


Schéma 13. Réactions d'hydrosilylation catalytiques des modèles de motif β-O-4 de la lignine avec Et₃SiH comme réducteur.

D'un autre côté, puisque la réaction permet la réduction totale des éthers silylés aliphatiques, la réduction des composés **7a** et **7b** en phényléthane a été réalisée. En effet, la désoxygénation de **7a** et **7b** en phényléthane est possible après 16 h à la température ambiante et en présence de 10 % en moles de B(C₆F₅)₃ et d'un excès de Et₃SiH (Schéma 14). Un rendement de 86 % en phénol silylé et en phényléthane a été obtenu dans le cas du clivage de **7a** et des rendements similaires ont été obtenus pour les produits issus de la réduction de **7b**. Ceci montre la sélectivité de la transformation envers des alcools primaires protégés qui s'accumulent à des temps de réaction courts (2 à 3 h). Ces alcools silylés peuvent ensuite être désoxygénés davantage en prolongeant les durées de réaction (~16 h). Il est à noter que dans le cas des modèles de motifs β-O-4 testés, le taux des produits de couplage de Friedel-Crafts est 4 à 6 fois inférieur à celui formé au cours du clivage des modèles de motifs α-O-4 de la lignine.

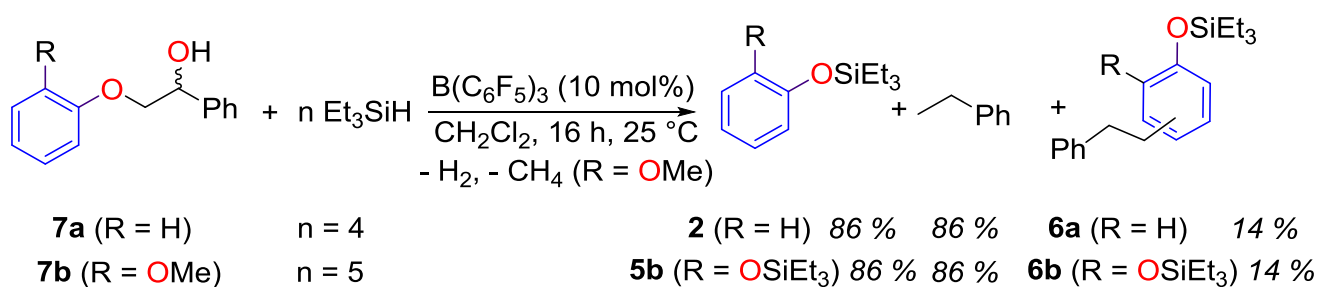


Schéma 14. Réaction de désoxygénation complète des modèles de motif β-O-4 de la lignine en phényléthane.

La formation d'un alcool primaire a également été observée à partir d'un modèle de motifs β-O-4 de la lignine contenant une fonction γ-OH. En effet, l'hydrosilylation du modèle **13a** avec 3 equiv. de Et₃SiH et 2 % en moles de B(C₆F₅)₃ donne le diol bis-silylé **14a** avec un rendement quantitatif après 16 h à 25 °C (Schéma 15). Il est à noter que le clivage de ce type de modèle contenant une fonction γ-OH posait un grand obstacle pour les catalyseurs en phase homogène à base de ruthénium utilisés pour le clivage catalytique des modèles β-O-4 de la lignine, à cause de la désactivation du catalyseur par la formation de chélate (voir partie III.3.9.4). Dans le cas de la réaction d'hydrosilylation avec B(C₆F₅)₃, le clivage de la liaison éther s'effectue à la température ambiante avec un rendement quasi-quantitatif.

Il est à noter que **14a** présente une faible réactivité vis-à-vis de la réduction. En effet, seulement 21 % de 1-phénylpropane ont été formés d'une manière inattendue après 32 h de réaction à température ambiante, en présence d'un excès de Et₃SiH (8 équiv.) et 15 % en moles de B(C₆F₅)₃ (Schéma 15).

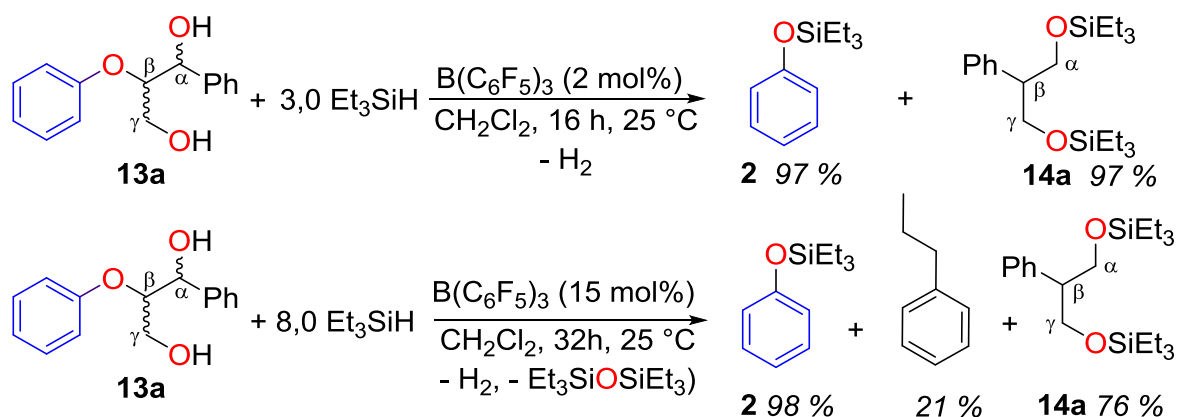


Schéma 15. Réaction d'hydrosilylation catalytique du modèle 13a de motif β-O-4 de la lignine avec Et₃SiH comme réducteur.

III.10. Mécanisme du clivage réducteur des liaisons C-O des modèles de motif β -O-4 de la lignine

III.10.1. Description des chemins réactionnels possibles pour effectuer le clivage réducteur des liaisons C-O des modèles de motif β -O-4 de la lignine

Les produits formés à partir des modèles de motifs β -O-4 de la lignine comportant une fonction hydroxyle en position benzylique n'étaient pas attendus. Cette réactivité différente des molécules polyfonctionnelles par rapport aux substrats monofonctionnels déjà décrits dans la littérature indique que le chemin réactionnel adopté n'est pas le même que celui traditionnellement décrit pour les réactions d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$. En effet, en se basant sur les données de la littérature et les résultats expérimentaux obtenus, deux chemins réactionnels, représentés dans la figure 15, peuvent expliquer la formation des éthers silylés homo-allyliques.^{55b, 55d, 57} Ces deux chemins, représentés pour la transformation de **7a** en **8**, commencent par la réaction de déshydrogénation à travers la silylation de la fonction O-H dans **7a** pour donner **9a**. Ce dernier a été observé et caractérisé expérimentalement (voir Partie Expérimentale).

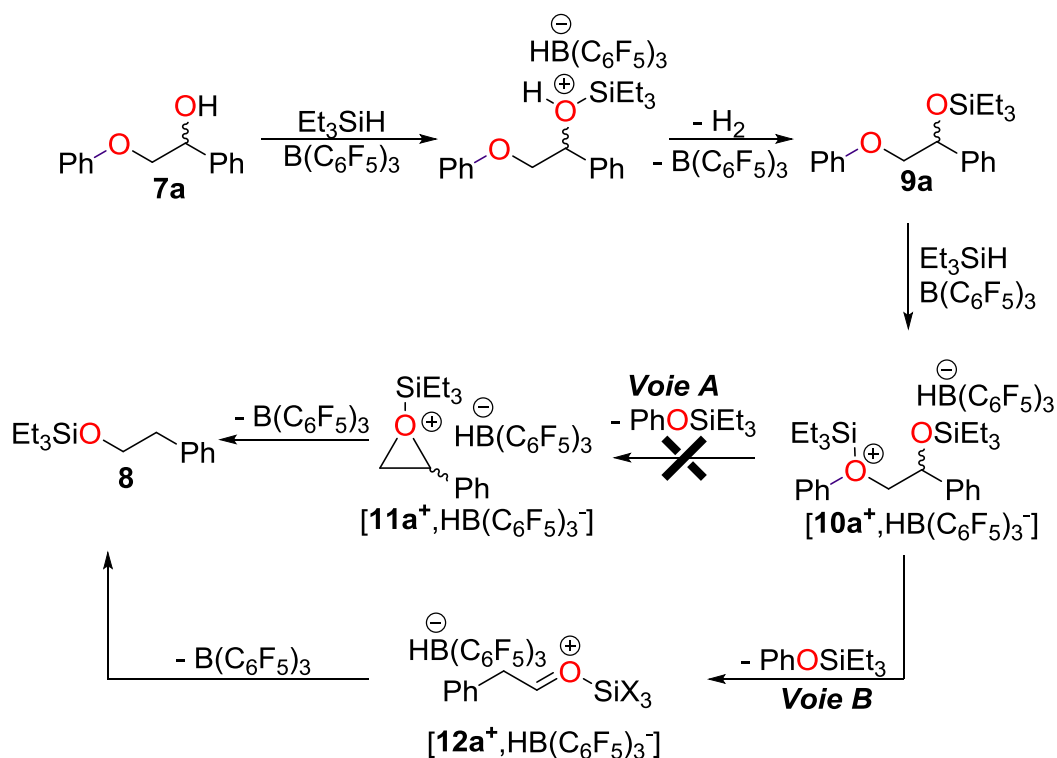


Figure 15. Chemins réactionnels possibles pour l'obtention des esters silylés homo-allyliques par la réaction d'hydrosilylation des modèles de motifs β -O-4 de la lignine.

L'activation électrophile de Et_3SiH par le catalyseur $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ en présence de **9a**, conduit ensuite à la formation de la paire d'ion $[\mathbf{10a}^+, \text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-]$. Le cation $\mathbf{10a}^+$ peut soit évoluer vers un époxyde cationique $\mathbf{11a}^+$ (voie A) ou subir un réarrangement semi-pinacolique (via $\mathbf{12a}^+$, voie B) avant sa réduction en **8**.

III.10.2. Calculs DFT

Afin d'évaluer laquelle des deux voies possibles est cinétiquement et thermodynamiquement favorable, des calculs DFT ont été réalisés. La base et la fonctionnelle utilisées sont respectivement 6-31+G* et M05-2X (voir Partie Expérimentale). Dans les deux cas, les groupements Et_3Si ont été remplacés par Me_3Si afin de simplifier les calculs. L'étude DFT a été réalisée exclusivement sur la transformation de $\mathbf{10a}^{'+}$ en $\mathbf{11a}^{'+}$ ou en $\mathbf{12a}^{'+}$ qui constitue l'étape clé pour la détermination du mécanisme réactionnel. D'après les résultats obtenus (Fig. 16), la cinétique ainsi que la thermodynamique favorisent le mécanisme comportant un réarrangement semi-pinacolique. En effet, l'enthalpie d'activation du processus comportant le réarrangement est de 14,2 kcal/mol (vs 18,2 kcal/mol pour la voie A). La valeur faible de cette énergie d'activation peut expliquer la faisabilité de la réaction à la température ambiante. De plus, l'enthalpie libre globale des produits obtenus après le réarrangement est de $\Delta_r G = -5.5$ kcal/mol ce qui indique que l'étape de transposition concertée du groupement phényle est thermodynamiquement favorable. D'après la loi de Van't Hoff, la constante d'équilibre de cette étape est de $K = e^{\frac{-\Delta_r G}{RT}} \approx 1,1 \cdot 10^4$, ce qui indique l'irréversibilité du réarrangement. D'autre part, concernant la voie A, l'enthalpie globale de l'étape est de $\Delta_r H = +27,1$ Kcal/mol). Celle-ci résulte probablement de la grande tension du cycle à 3 chaînons. De même, la transformation conduit à la formation d'un cation oxonium non stabilisé alors que dans le composé $\mathbf{12a}^{'+}$ la charge positive est stabilisée par délocalisation sur le carbone homo-benzylique. Par conséquent, bien que la transformation soit favorisée d'un point de vue entropique ($T\Delta_r S = +14,4$ kcal/mol), le terme enthalpique l'emporte. En conclusion, le processus de formation d'un intermédiaire époxyde à partir du produit de départ silylé est thermodynamiquement défavorable ($\Delta_r G = +12,7$ kcal/mol).

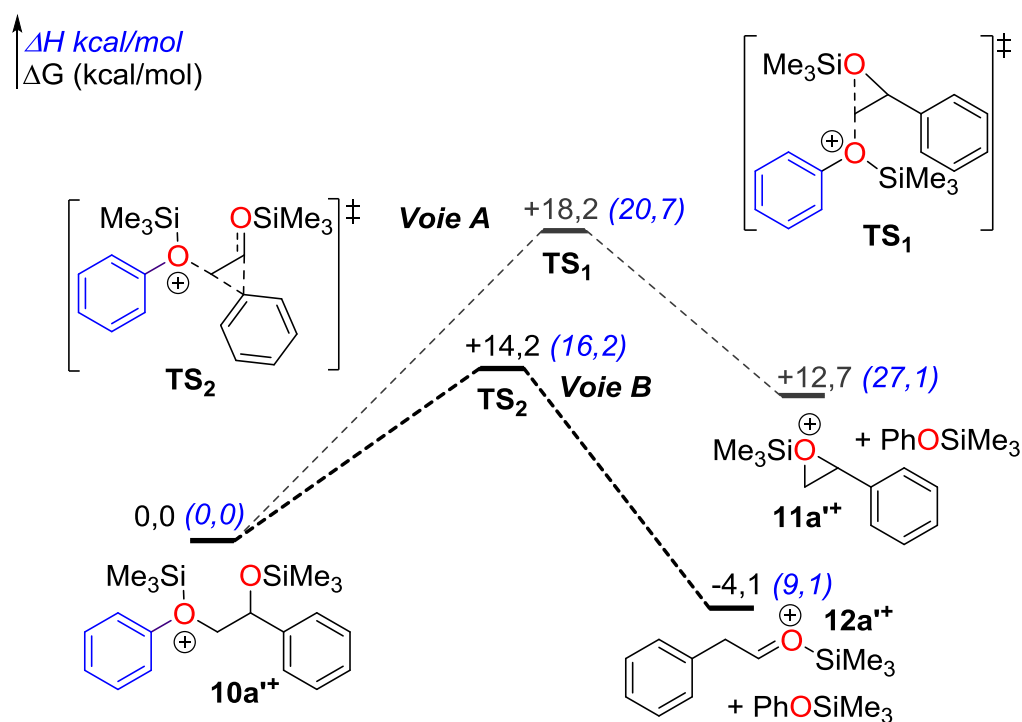


Figure 16. Diagramme énergétique montrant l'étape de transformation du composé **10a⁺** en **12a⁺** ou en **11a⁺**. L'état de référence est celui du composé de départ **10a⁺**.

III.10.3. Réactions de marquages au deutérium

Etant donnée la faible différence d'énergie d'activation entre les deux voies, une preuve supplémentaire de l'implication d'un réarrangement semi-pinacolique est nécessaire. Pour ce faire, des études de marquage isotopique ont été réalisées en utilisant Et_3SiD comme réducteur ou bien en synthétisant des modèles de motifs $\beta\text{-O-4}$ de la lignine comprenant des atomes de deutérium. La réduction de **7a** avec Et_3SiD donne **[1-D₁]-8** caractérisé par la présence de l'atome de deutérium en position homo-allylique (position α). Cette observation exclut l'implication de l'intermédiaire **11a⁺** du mécanisme d'hydrosilylation de **10a⁺** (Schéma 16). En effet, lors de la formation du phényle époxyde dans les conditions électrophiles, le transfert d'hydrure aura lieu préférentiellement sur le carbocation le plus stabilisé, donc sur la position benzylique.⁵⁸ La désoxygénation totale de **[1-D₁]-8** donne le **[2,2-D₂]-éthylbenzène**, ce qui indique que le groupement phényle ne subit pas un autre réarrangement lors de cette étape.

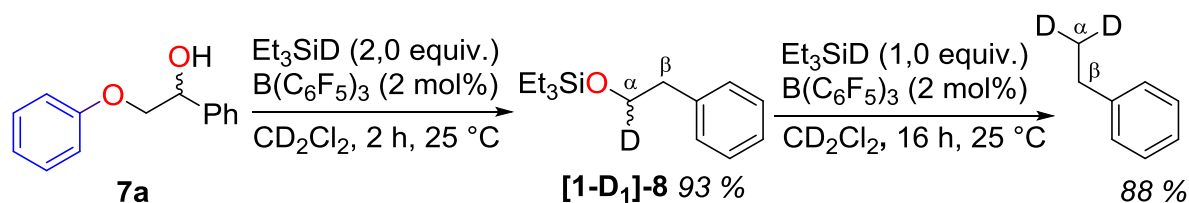


Schéma 16. Réaction de réduction du produit 7a avec Et₃SiD catalysée par B(C₆F₅)₃.

Le réarrangement du squelette carboné a de même été confirmé sur le modèle **13a** de motifs β-O-4 de la lignine contenant une fonction OH en position γ et ceci par l'obtention du produit **[1-D₁]-14a** lors de la réduction de **13a** avec Et₃SiD. Le mécanisme passant par un intermédiaire oxirane ne peut pas expliquer la migration du groupement phényle en position β. De plus, la présence de l'atome de deutérium en position α confirme que le site de réduction se trouve sur le carbone benzylique. Enfin, la réduction de **[3,3-D₂]-13a** contenant deux atomes de deutérium en position γ conduit à l'obtention de **[2,2-D₂]-14a** avec un rendement quantitatif (Schéma 17). Ceci montre que seul le groupement phényle (pas de migration d'hydrures) subit une migration vers la position β suivie de l'insertion de l'hydrure en position α.

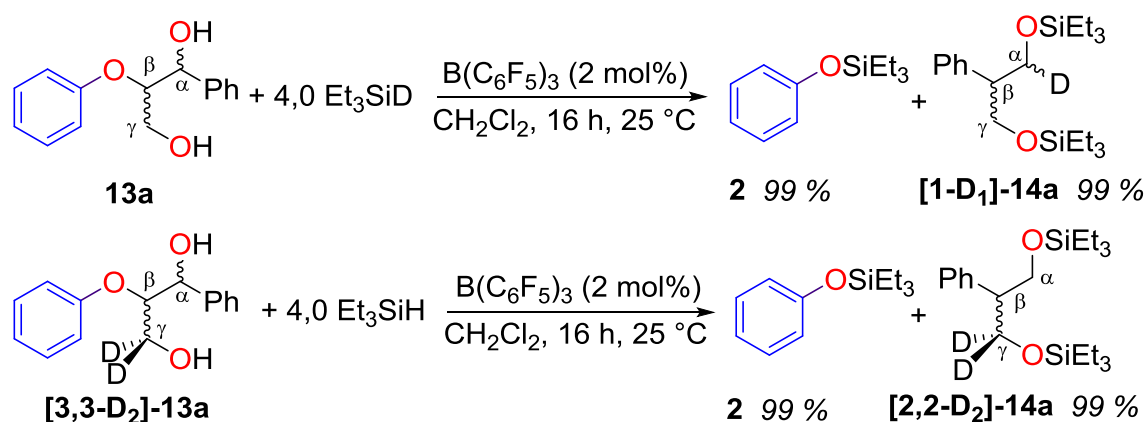


Schéma 17. Réactions de marquage isotopique avec des composés modèles de motifs β-O-4 de la lignine contenant une fonction OH en position γ.

Il est à noter que dans les mêmes conditions d'hydrosilylation que celles employées avec les modèles de motif β-O-4 de la lignine, le phényle époxyde subit une très faible conversion en 2-phényl éthanol (< 2 %). Cette observation confirme que la réaction de clivage des modèles de motif β-O-4 de la lignine ne procède pas *via* un intermédiaire époxyde.

III.11. Réduction des modèles de la lignine en utilisant PMHS et TMDS comme réducteurs.

Le polyméthylhydrosiloxane ($\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMeH})_n\text{OSiMe}_3$, PMHS) et le tétraméthylidisiloxane ($\text{Me}_2\text{SiHOSiHMe}_2$, TMDS) sont deux sous-produits de l'industrie des silicones et constituent des réducteurs particulièrement intéressants pour le développement de la méthodologie de clivage des liaisons C–O des éthers par hydrosilylation. En effet, ces hydrosilanes ont des prix relativement bas (2 à 5 € par mole), ne sont pas toxiques et sont résistants à l'humidité.⁵⁹ En outre, l'oxydation du TMDS fournit des méthicones (siloxanes cycliques), qui sont des composés utilisés dans l'industrie des cosmétiques.⁶⁰

Tableau 3. Hydrosilylation des modèles 4a et 4b en utilisant PMHS et TMDS comme réducteurs.

4a (R = H)	1,0 PMHS	2 (R = H)	94 %	94 %	6a (R = H)	6 %
4a (R = H)	0,5 TMDS	2 (R = H)	96 %	96 %	6a (R = H)	4 %
4b (R = OMe)	2,0 PMHS	5b (R = OSiX ₃)	96 %	96 %	6b (R = OSiX ₃)	4 %
4b (R = OMe)	1,0 TMDS	5b (R = OSiX ₃)	9 %	95 %	6b (R = OSiX ₃)	5 %

Le remplacement de Et_3SiH par PMHS ou TMDS a permis la réduction complète de **4a**, **4b** et **7a**, **7b** (Tableaux 1 et 2). En effet, les conversions obtenues sont quasi-quantitatives avec des quantités stœchiométriques d'équivalents hydrures. Les pourcentages de produits de couplage sont comparables à ceux obtenus dans le cas de la réduction des modèles de motif β -O-4 de la lignine avec Et_3SiH pour les mêmes temps de réaction.

Tableau 4. Hydrosilylation des modèles 7a et 4b en utilisant PMHS et TMDS comme réducteurs.

7a (R = H)	4,0 PMHS	2 (R = H)	84 %	84 %	6a (R = H)	16 %
7a (R = H)	2,0 TMDS	2 (R = H)	92 %	92 %	6a (R = H)	8 %
7b (R = OMe)	5,0 PMHS	5b (R = OSiX ₃)	88 %	88 %	6b (R = OSiX ₃)	12 %
7b (R = OMe)	2,5 TMDS	5b (R = OSiX ₃)	86 %	86 %	6b (R = OSiX ₃)	14 %

Toutefois, dans le cas de l'hydrosilylation de **7a** et **7b**, le produit de la désoxygénation partielle n'est pas l'intermédiaire éther silylé **8** mais un autre intermédiaire issu de la désoxygénation de la fonction hydroxyle sans le clivage de la fonction C–O de l'éther. Lors de la réduction de **7a** par le PMHS ou le TMDS, **4a** a été le seul intermédiaire observé (Schéma 18). Dans les conditions d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$, la réduction totale de l'intermédiaire fournit le phénylétane. Cette différence de réactivité entre le TMDS ou le PMHS et Et_3SiH résulte probablement de la proximité des deux hydrures dans le TMDS et le PMHS, la formation du cation silylium faisant alors intervenir une activation par l'oxygène le plus proche, suivie par la réduction de la liaison C–O activée par le borohydrure (Schéma 18).

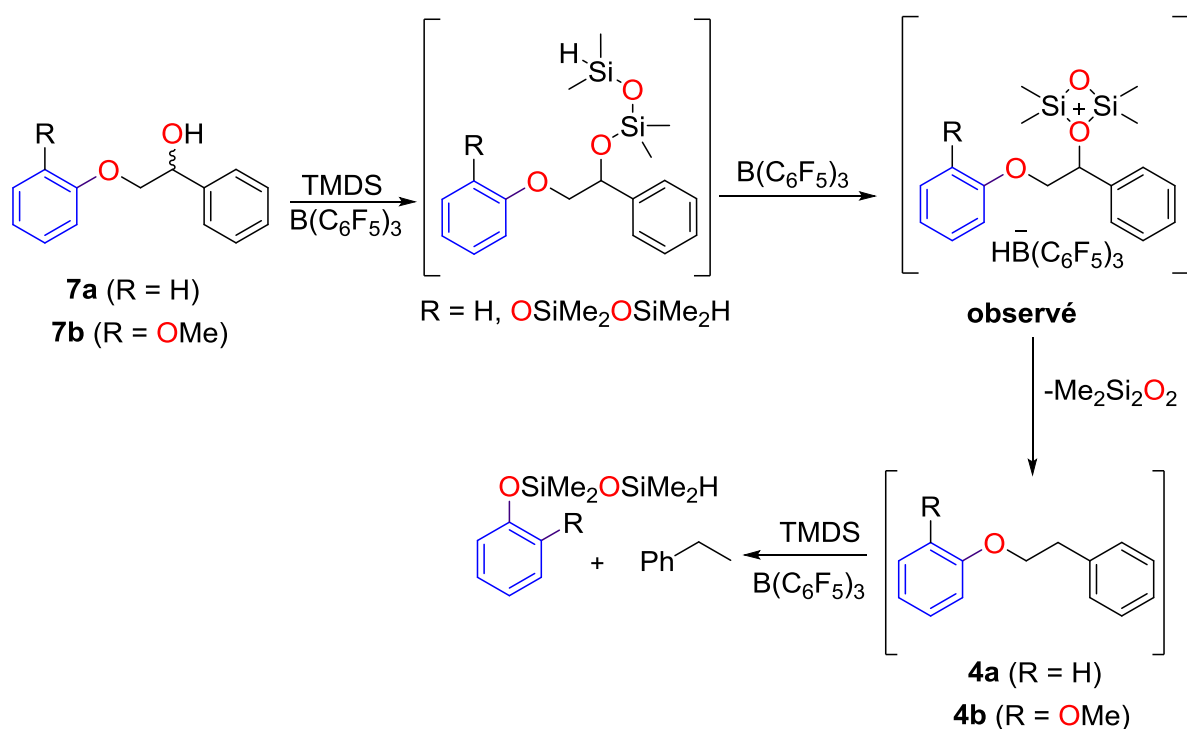


Schéma 18. Chemin réactionnel possible pour la réduction des modèles **7a et **7b** de motif β -O-4 de la lignine avec TMDS.**

D'autre part, le TMDS est capable de réaliser la réduction complète de **13a** en 1-phénylpropane, alors que le diol disilylé **14a** était obtenu en tant que produit final en employant Et_3SiH comme réducteur (Schéma 19). De plus, le composé **13b** considéré comme le dimère le plus représentatif du motif β -O-4 de la lignine a été entièrement réduit en **15b** par le TMDS après 16 h à 20 °C. Malheureusement, cette réaction n'a pas été possible avec PMHS à cause de la formation rapide d'un gel qui augmente la viscosité de la solution et rend la réaction difficile. Le chauffage de la solution (100 °C pendant 16 h) et l'augmentation de la quantité de catalyseur n'ont aucune influence visible sur la réaction avec PMHS.

L'augmentation (doublement) du volume de solvant (dichlorométhane) n'a pas empêché la formation du gel. L'utilisation du benzène comme solvant limite la formation de gel mais la déshydrogénation des alcools est la seule réaction observée.

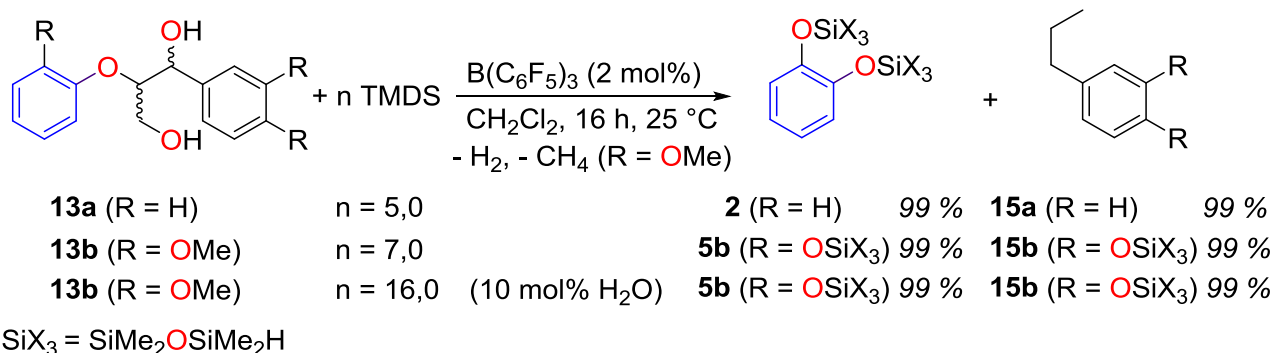


Schéma 19. Réduction des modèles 13a et 13b de motifs β-O-4 de la lignine avec TMDS.

Enfin, l'activité catalytique de B(C₆F₅)₃ a été testée en présence de traces d'eau étant donné que la lignine contient toujours des petites quantités d'eau résiduelle. La réaction de **13a** avec 16 équivalents de TMDS et 2 mol% de B(C₆F₅)₃ en présence de 10 % en moles d'eau conduit à la formation de **15a** avec un rendement quantitatif. Cette observation montre que les traces d'eau réagissant pour donner du dihydrogène et des siloxanes ne provoquent pas la désactivation du catalyseur.

III.12. Conclusion

En conclusion, la biomasse lignocellulosique, en particulier le bois, constitue une alternative intéressante au pétrole et au gaz pour la production de produits chimiques. La valorisation efficace des trois composantes du bois est nécessaire afin de répondre au concept d'une bio-raffinerie du futur. Ceci exige l'exploitation de la lignine pour produire des matériaux ou des composés aromatiques pour l'industrie chimique. Parmi les méthodes de valorisation de la lignine présentées dans la littérature, la dépolymérisation à travers le clivage de liaisons C–O constitue une approche attirante pour la production de produits aromatiques. Le procédé de dépolymérisation vise préférentiellement une désoxygénation de la lignine pour fournir des produits analogues à ceux obtenus par la pétrochimie. De plus, afin que ce processus soit durable et présente une économie d'atomes, il est préférable qu'il soit catalytique. Toutefois, vu l'hétérogénéité chimique de la lignine et sa complexité structurale (trois types de résidus liés ensemble par au moins sept types de liaisons) l'accès des catalyseurs aux sites réactifs de la lignine est très difficile. Pour ce faire, les chercheurs ont développé des modèles chimiques représentatifs des types de liaisons présents dans la lignine afin d'étudier la réactivité chimique ainsi que les mécanismes réactionnels mis en jeu pour optimiser les conditions opératoires. Plusieurs exemples de clivage réducteur en phase homogène et hétérogène des modèles de la lignine ont été développés. Cependant, les avantages majeurs de la catalyse homogène sont la réalisation de la dépolymérisation dans des conditions douces avec une bonne chimio-sélectivité.

Depuis l'année 2010, les approches réductrice et oxydo-réductrice pour le clivage des modèles de la lignine ont commencé à émerger dans la société scientifique. Ces approches ont été essentiellement basées sur l'utilisation de complexes à base de métaux de transition, en particulier le nickel, le palladium, l'iridium et le ruthénium. Une grande sélectivité a été obtenue par l'emploi de ces procédés pour le clivage des liaisons de type α -O-4, β -O-4 et 4-O-5. Toutefois, ces réactions s'effectuent à des températures élevées ($T > 100$ °C) et en utilisant des complexes à base de métaux coûteux ou toxiques obtenus à partir de méthodes de synthèse multi-étapes.

Par conséquent, il existe un besoin de développer de nouvelles stratégies de clivage de modèles de la lignine en phase homogène dans des conditions douces, avec une grande sélectivité et de préférence sans l'utilisation de métaux. Les réactions d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ offrent tous ces avantages et permettent le recyclage du PMHS et du

TMDS issus de l'industrie des silicones. Notre étude a porté sur le comportement des modèles α -O-4 et β -O-4 de la lignine dans les conditions d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$. La première réduction organo-catalytique de composés modèles de motifs α -O-4 et β -O-4 de la lignine a été réalisée. Les réactions s'effectuent à la température ambiante et avec des quantités stoechiométriques d'hydrosilanes. Ces derniers comprennent le PMHS et le TMDS qui sont des produits stables à l'air et peu coûteux. Le clivage du modèle de motif α -O-4 a été accompagné de la formation des produits d'alkylation de Friedel-Crafts. L'obtention de ces produits de couplage C-C est en compétition avec la réaction de réduction par le borohydrure. Le taux en produits de couplage est plus faible dans le cas de l'hydrosilylation des modèles de motifs β -O-4 de la lignine. Une variété de modèles de motifs β -O-4 a été testée dans les conditions de réduction catalysée par $B(C_6F_5)_3$. Même avec les modèles de motifs β -O-4 les plus complexes (**13a** et **13b**), le clivage de la liaison C-O dans les conditions d'hydrosilylation a été réalisé d'une manière quantitative. D'autre part, en fonction du type et de la quantité de réducteur utilisé, des intermédiaires portant une fonctionnalité en position homo-allylique ont été obtenus pour la première fois, de manière sélective, à partir des modèles de motifs β -O-4 de la lignine. Les études de marquage isotopique ainsi que les calculs DFT indiquent que la formation de ces intermédiaires pourrait résulter d'un mécanisme réactionnel comportant un réarrangement semi-pinacolique. Ces intermédiaires ne sont pas observés en utilisant PMHS et TMDS. La différence de réactivité entre le TMDS et le PMHS en comparaison avec Et_3SiH a été attribuée à la proximité de deux fonctions hydrures dans le PMHS et le TMDS. Ceci implique une plus faible stabilité de l'intermédiaire silylé qui subit une désoxygénation rapide de la fonction en position α préférentiellement au clivage de la liaison β C-O.

Enfin, la réaction d'hydrosilylation catalysée par le $B(C_6F_5)_3$ a montré sa grande efficacité dans le clivage des modèles de motifs α -O-4 et β -O-4 de la lignine. L'étape suivante sera l'extension de cette méthodologie à des échantillons de lignine naturelle. Cette partie sera traitée en détail dans le chapitre IV.

III.13. Références

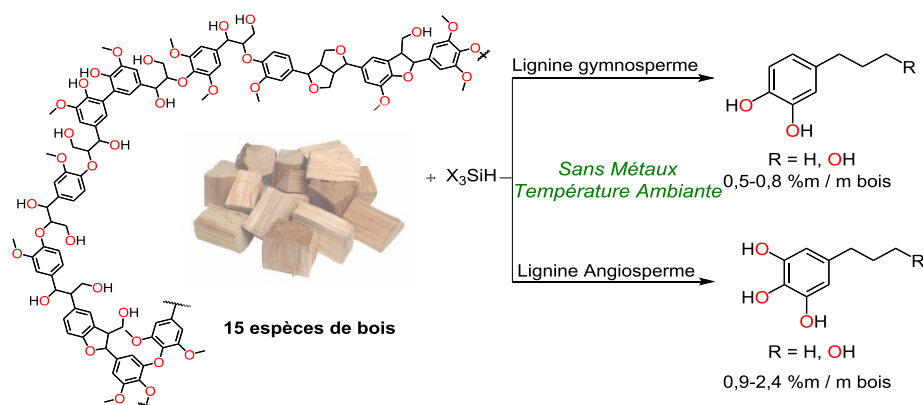
1. (a) *Sustainability in the Chemical Industry: Grand Challenges and Research Needs – National Research Council of the National Academies*; 2005. (b) Luterbacher, J. S.; Martin Alonso, D.; Dumesic, J. A.; *Green Chem.* **2014**, *16*, 4816.
2. (a) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A.; *Green Chem* **2010**, *12*, 1493. (b) Chum, H. L.; Overend, R. P.; *Fuel Process. Technol.* **2001**, *71*, 187. (c) Fornasiero, P.; Graziani, M.; *Renewable Resources and Renewable Energy: A Global Challenge*. second edition ed.; CRC Press Taylor and Francis Group: 2012. (d) Goyal H. B.; Seal D.; Saxena R. C.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2008**, *12*, 504. (e) Lin C.; Luque R.; Kraus G.; Kou Y.; *Renewable Resources for Biorefineries*. The Royal Society of chemistry: 2014.
3. Hamje, H. D. C.; Hass, H.; Lonza, L.; Maas, H.; Reid, A.; Rose, K. D.; Venderbosch, T.; *EU renewable energy targets in 2020: Revised analysis of scenarios for transport fuels*; 2014, ISBN 978-92-79-36818-9.
4. (a) Belgacem, M. N.; Gandini, A.; *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. first edition ed.; Elsevier Ltd: 2008. (b) Regalbuto, J. R.; *Science* **2009**, *325*, 822. (c) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365. (d) Tlili, A.; Blondiaux, E.; Frogneux, X.; Cantat, T.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 157.
5. Pandey, M. P.; Kim, C. S.; *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 29.
6. Hendriks, A. T. W. M.; Zeeman, G.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 10.
7. Fengel, D.; Grosser, D.; "Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubholzern." *Holz roh-werkst* **1975**, *33*, 32.
8. Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H.; *Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions*, Wiley, New York 1971.
9. Doherty, W.; Mousavioun, P.; Fellows, C.; *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33*, 259.
10. Kleinert, M.; Barth, T.; *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1371.
11. Tedder, D. W.; *Albright's Chemical Engineering Handbook* (Ed.: L. Albright), Ch. 10., CRC Press, Boca Raton 2008.
12. Lindsey, J. B.; Tollens, B.; *Liebigs Ann. Chem.* **1892**, *267*, 341.
13. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A.; *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044.
14. Thielemans, W.; Can, E.; Morye, S. S.; Woo, R. P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 323.
15. Gosselink, R. J. A.; de Jong, E.; Guran, B.; Abacherli, A.; *Ind. Crops Prod.* **2004**, *20*, 121.
16. Kamm, B.; Kamm, M.; Biorefineries – Multi Product Processes. In *White Biotechnology*, Ulber, R.; Sell, D., Eds. Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 105, pp 175.
17. Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A.; *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1227.
18. Dence, C. W.; The Determination of Lignin. In *Methods in Lignin Chemistry*, Lin, S.; Dence, C.; Eds. Springer Berlin Heidelberg: 1992, DOI: 10.1007/978-3-642-74065-7_3; pp 33.
19. Nagy, M.; David, K.; Britovsek, G. J. P.; Ragauskas, A. J.; *Holzforschung* **2009**, *63*, 513.
20. Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W.; *Plant Physiol.* **2010**, *153*, 895.
21. Vanholme, R.; Morreel, K.; Boerjan, J. R. W.; *Curr. Opin. Plant Biol.* **2008**, *11*, 278
22. Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M.; *Annu Rev Plant Biol* **2003**, *54*, 519.
23. Adler, E.; *Wood Sci Technol* **1977**, *11*, 169.
24. Chen, C.; *Wood Structure and Composition* (Eds.: M. Lewin, I. S. Goldstein), CRC Press, Boca Raton 1991, pp. 183 –261.
25. Abreu, H. d. S.; Nascimento, A. M. d.; Maria, M. A.; *Wood Fiber Sci.* **1999**, *31*, 426.
26. Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552.

27. Weckhuysen, B. M.; *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1559.
28. Kim, S.; Chmely, S. C.; Nimlos, M. R.; Bomble, Y. J.; Foust, T. D.; Paton, R. S.; Beckham, G. T.; *J Phys Chem Lett.* **2011**, *2*, 2846.
29. Chmely, S. C.; Kim, S.; Ciesielski, P. N.; Jiménez-Osés, G.; Paton, R. S.; Beckham, G. T.; *ACS Catal.* **2013**, *3*, 963.
30. Gallezot, P.; *Catal. Today.* **2007**, *121*, 76.
31. Deuss, P. J.; Barta, K.; de Vries, J. G.; *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1174.
32. Deuss, P. J.; Barta, K.; *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 10.1016/j.ccr.2015.02.004.
33. Wu, A.; Patrick, B. O.; Chung, E.; James, B. R.; *Dalton Trans* **2012**, *41*, 11093.
34. Sergeev, A. G.; Hartwig, J. F.; *Science* **2011**, *332*, 439.
35. Ellsworth, B. A.; Meng, W.; Patel, M.; Girotra, R. N.; Wu, G.; Sher, P. M.; Hagan, D. L.; Obermeier, M. T.; Humphreys, W. G.; Robertson, J. G.; Wang, A.; Han, S.; Waldron, T. L.; Morgan, N. N.; Whaley, J. M.; Washburn, W. N.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 4770.
36. Kelley, P.; Lin, S.; Edouard, G.; Day, M. W.; Agapie, T.; *J Am Chem Soc.* **2012**, *134*, 5480.
37. Tobisu, M.; Yamakawa, K.; Shimasaki, T.; Chatani, N.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2946.
38. Cornella, J.; Gómez-Bengoia, E.; Martin, R.; *J Am Chem Soc.* **2013**, *135*, 1997.
39. Atesin, A. C.; Ray, N. A.; Stair, P. C.; Marks, T. J.; *J Am Chem Soc.* **2012**, *134*, 14682.
40. Assary, R. S.; Atesin, A. C.; Li, Z.; Curtiss, L. A.; Marks, T. J.; *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1908.
41. Haibach, M. C.; Lease, N.; Goldman, A. S.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 10160.
42. (a) Haibach, M. C.; Guan, C.; Wang, D. Y.; Li, B.; Lease, N.; Steffens, A. M.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S.; *J Am Chem Soc.* **2013**, *135*, 15062. (b) Sevov, C. S.; Hartwig, J. F.; *J Am Chem Soc.* **2013**, *135*, 9303.
43. Nichols, J. M.; Bishop, L. M.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A.; *J Am Chem Soc.* **2010**, *132*, 12554.
44. (a) Guari, Y.; van Strijdonck, G. P. F.; Boele, M. D. K.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 475. (b) Zuideveld, M. A.; Swennenhuis, B. H. G.; Boele, M. D. K.; Guari, Y.; van Strijdonck, G. P. F.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Dalton Trans.* **2002**, 10.1039/B111596K, 2308.
45. Huo, W.; Li, W.; Zhang, M.; Fan, W.; Chang, H.-m.; Jameel, H.; *Catal. Lett.* **2014**, *144*, 1159.
46. Wu, A.; Lauzon, J.; James, B.; *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 511.
47. vom Stein, T.; Weigand, T.; Merckens, C.; Klankermayer, J.; Leitner, W.; *ChemCatChem* **2013**, *5*, 439.
48. vom Stein, T.; den Hartog, T.; Buendia, J.; Stoychev, S.; Mottweiler, J.; Bolm, C.; Klankermayer, J.; Leitner, W.; *Angew. Chem.* **2015**, 10.1002/ange.201410620, n/a.
49. Weickmann, D.; Plietker, B.; *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2170.
50. Aranyos, A.; Csjernyik, G. J.; Szabo, K.; Backvall, J.-E.; *Chem. Commun.* **1999**, 10.1039/A809236B, 351.
51. Son, S.; Toste, F. D.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 3791.
52. (a) Grant, D. J.; Dixon, D. A.; *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3656. (b) Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, . 101 ed., Walter de Gruyter, Berlin, 1995.

53. (a) Corey, J. Y.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863. (b) Roy, A. K.; A Review of Recent Progress in Catalyzed Homogeneous Hydrosilation (Hydrosilylation). In *Adv. Organomet. Chem.*, Robert West, A. F. H.; Mark, J. F., Eds. Academic Press: 2007; Vol. Volume 55, pp 1. (c) Oestreich, M.; Hermeke, J.; Mohr, J.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 10.1039/C4CS00451E.
54. Fedorov, A.; Toutov, A. A.; Swisher, N. A.; Grubbs, R. H.; *Chem. Sci* **2013**, *4*, 1640.
55. (a) Gevorgyan, V.; Liu, J.-X.; Rubin, M.; Benson, S.; Yamamoto, Y.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8919. (b) Gevorgyan, V.; Rubin, M.; Benson, S.; Liu, J.-X.; Yamamoto, Y.; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179. (c) Gevorgyan, V.; Rubin, M.; Liu, J.-X.; Yamamoto, Y.; *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1672. (d) Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E.; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090. (e) Parks, D. J.; Piers, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440. (f) Nimmagadda, R. D.; McRae, C.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5755.
56. In *Understanding Fundamental Mechanisms of Lignin Depolymerization*, National advanced biofuel consortium, 23/08/2012.
57. Mewald, M.; Oestreich, M.; *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079.
58. (a) Kayser, M. M.; Morand, P.; *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 302. (b) Rao, A. S.; Paknikar, S. K.; Kirtane, J. G.; *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2323.
59. (a) J. Lawrence, N. D.; Drew, M. M.; Bushell, S., J.; *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 10.1039/A903662H, 3381. (b) Jacquet, O.; Das Neves Gomes, C.; Ephritikhine, M.; Cantat, T.; *J Am Chem Soc.* **2012**, *134*, 2934.
60. (a) Jackson, C.; Paye, M.; Maibach, H. I.; *Handbook of Cosmetic Science and Technology* **2014**, 353. (b) Cheng, T.; Gebelein, C. G.; Yang, V. C.; *Cosmetic and Pharmaceutical Applications of Polymers*, Victor C. (Eds.) 1991, IX, p. 414.

Chapitre IV

Dépolymérisation réductrice convergente de la lignine catalysée par $B(C_6F_5)_3$



N.B : Une partie des informations présentées dans ce chapitre a fait l'objet d'une communication scientifique (Elias Féghali, Géraldine Carrot, Pierre Thuéry, Caroline Genre et Thibault Cantat, *Energy Environ. Sci*, sous presse), ainsi que d'un dépôt de demandes de brevets : E. Feghali, T. Cantat, International Patent Application [PCT/IB2015/054567](#); E. Feghali, T. Cantat, International Patent Application [PCT/IB2015/054570](#), toutes deux enregistrées le 09/07/2014.

"Discoveries are often made by not following instructions, by going off the main road, by trying the untried."

Frank Tyger

Sommaire du chapitre IV

IV.	Dépolymérisation réductrice de la lignine au moyen de $B(C_6F_5)_3$	147
IV.1.	Présentation des méthodes d'extraction de la lignine.....	147
IV.2.	Présentation des produits à haute valeur ajoutée issus de la lignine.....	148
IV.2.1.	Généralités sur la synthèse de produits purs à partir de la lignine	148
IV.2.2.	Synthèse de la vanilline à partir de la lignine.....	150
IV.2.3.	Synthèses du DMS et du DMSO à partir de la lignine.....	151
IV.3.	Bibliographie sur les réactions de clivage réducteur ou oxydo-réducteur de la lignine en phase homogène.....	151
IV.3.1.	Présentation des problèmes d'extrapolation des réactions des modèles de la lignine à la lignine naturelle.....	151
IV.3.2.	Clivage catalytique réducteur de la lignine avec des complexes du ruthénium.....	152
IV.3.3.	Clivage catalytique redox de la lignine avec des complexes du vanadium.....	155
IV.3.4.	Clivage organo-catalytique réducteur de la lignine avec $B(C_6F_5)_3$	156
IV.3.5.	Récapitulatif des réactions de clivage catalytique de la lignine en phase homogène et présentation des défis actuels	158
IV.4.	Clivage de liaisons C–O de modèles complexes de motifs β -O-4 de la lignine.....	159
IV.5.	Extrapolation de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ à la dépolymérisation de la lignine.....	161
IV.6.	Présentation de la méthodologie développée pour obtenir des produits purs à partir de la lignine (procédé CALRED)	163
IV.6.1.	Sélection de l'espèce végétale.....	164
IV.6.2.	Sélection de la méthode d'extraction de la lignine (prétraitement).....	167
IV.6.3.	Méthode de dépolymérisation réductrice convergente.....	168
IV.7.	Présentation des résultats de dépolymérisation réductrice convergente de la lignine au moyen de $B(C_6F_5)_3$	170
IV.7.1.	Obtention du produit 3G à partir de la lignine	170

IV.7.2.	Obtention du produit 4G à partir de la lignine	179
IV.7.3.	Marquage isotopique de la lignine	182
IV.7.4.	Obtention des produits 3S et 4S à partir de la lignine	182
IV.8.	Hydrolyse et purification des produits issus de la dépolymérisation de la lignine..	192
IV.8.1.	Purification des produits mono-aromatiques issus de la dépolymérisation convergente de la lignine	192
IV.8.2.	Hydrolyse des produits mono-aromatiques issus de la dépolymérisation convergente de la lignine	194
IV.9.	Calcul du rendement maximal théorique en produits de dépolymérisation de la lignine	197
IV.9.1.	Détermination du degré de polymérisation moyen des lignines	197
IV.9.2.	Calcul du rendement théorique maximal en molécules mono-aromatiques pouvant être obtenues à partir de la lignine.	200
IV.10	Calcul de l'efficacité du procédé et comparaison avec la littérature.....	204
IV.11.	Utilisations potentielles des produits mono-aromatiques issus de la dépolymérisation convergente de la lignine	207
IV.12.	Conclusion	212
IV.13.	Références.....	214

IV. Dépolymérisation réductrice de la lignine au moyen de $B(C_6F_5)_3$

IV.1. Présentation des méthodes d'extraction de la lignine

En général, les trois constituants du bois sont séparés puis sont valorisés chacun à part. La présence de la lignine constitue un vrai problème dans l'industrie du papier et dans les bioraffineries produisant le bioéthanol à partir des sucres. En effet, dans le cas de la production des biocarburants, la lignine forme une barrière de protection qui empêche l'accès des champignons et des bactéries à la cellulose et l'hémicellulose.¹ Dans l'industrie papetière, la lignine doit être séparée de la cellulose car elle provoque le jaunissement du papier en présence de la lumière.²

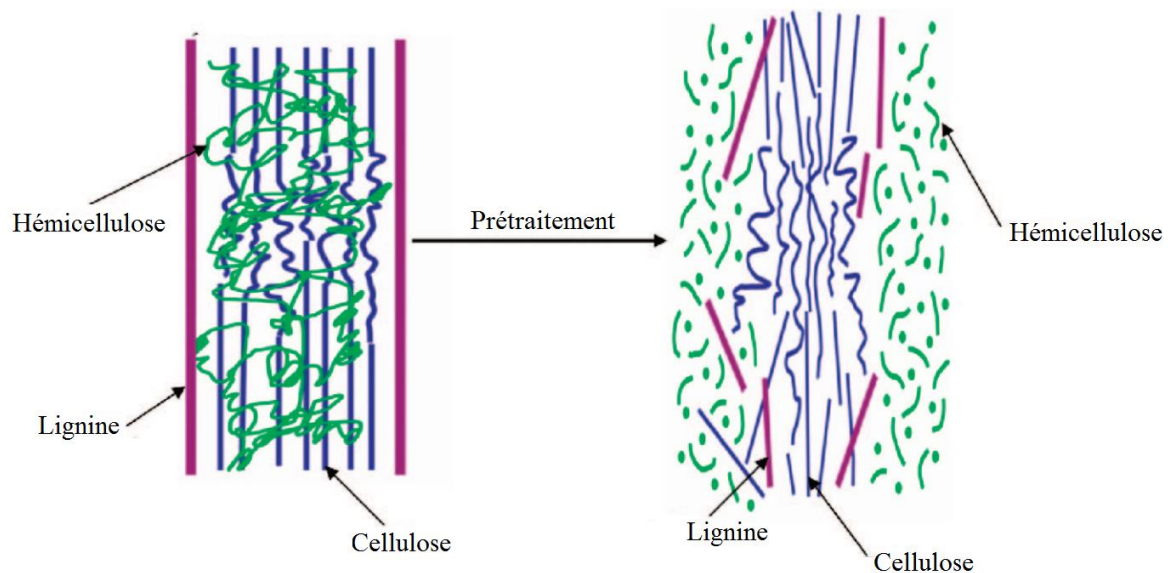


Figure 1. Effet du prétraitement dans la séparation des constituants du bois.

Il existe plusieurs méthodes de prétraitement du bois décrites dans la littérature comme le procédé Kraft (produisant la lignine Kraft), le procédé sulfite (produisant les lignosulfonates), le procédé organosolv ...³ Ces procédés permettent la séparation des trois principaux constituants du bois (Fig. 1). Cependant, ces procédés sont principalement basés sur des transformations chimiques ou thermo-chimiques visant l'obtention de cellulose et d'hémicellulose exemptes de lignine, sans s'intéresser aux modifications structurales qui affectent la lignine. En effet, les méthodes d'extraction ont une forte influence sur les propriétés physico-chimiques de la lignine, en particulier sa solubilité, son degré de polymérisation moyen (DP_n) et sur la nature des liaisons entre les motifs monomères. Il est connu que les procédés Kraft et sulfite produisant la grande majorité de la lignine industrielle

conduisent à des lignines soufrées et dont les structures sont fondamentalement différentes de celle de la lignine dans l'espèce végétale.⁴ En revanche, les méthodes de type organosolv utilisant des solvants organiques pour extraire la lignine modifient le moins possible la structure de la lignine présente dans l'espèce végétale de départ, ce qui permet de conserver les motifs de liaison et types de fonctionnalités initialement présents. Il existe plusieurs types de procédés organosolv, les plus utilisés étant les procédés Acetocell, Alcell, Acetosolv, ASAM, Organocell, Milox, Formacell, Batelle/Geneva phenol (Tableau. 1).

Tableau 1. Quelques méthodes organosolv d'extraction de la lignine avec les solvants employés.³

Procédé	Solvants d'extraction
Alcell ⁵	Ethanol/eau
Alcetocell ⁶	Acide acétique/eau
Acetosolv ⁷	Acide acétique/HCl
ASAM ⁸	Sulfite alcaline/anthraquinone/méthanol
Batelle/Geneva phenol ⁹	Phénol/acide/eau
Formacell ¹⁰	Acide acétique/acide formique/eau
Milox ¹¹	Acide formique/péroxyde d'hydrogène
Organocell ¹²	Méthanol, NaOH et anthraquinone

IV.2. Présentation des produits à haute valeur ajoutée issus de la lignine

IV.2.1. Généralités sur la synthèse de produits purs à partir de la lignine

L'intérêt majeur de l'obtention de produits aromatiques purs à partir de la lignine est que ces composés seront qualifiés comme bio-sourcés tout en présentant la possibilité d'intégrer facilement des procédés chimiques initialement conçus pour les dérivés du pétrole. Cependant, peu de produits purs sont obtenus directement à partir de la lignine. Ceci est essentiellement dû à la grande difficulté de réaliser un clivage sélectif de liaisons spécifiques dans ce bio-polymère. De plus, l'hétérogénéité de la structure de la lignine comprenant plusieurs types de résidus liés par différents types de liaisons rend plus difficile l'accès des réactifs ainsi que des catalyseurs aux sites actifs. Enfin, la dépolymérisation de la lignine génère des mélanges de produits ayant des propriétés chimiques très proches, ce qui implique la mise en œuvre d'une étape sophistiquée de séparation qui engendre un coût additionnel

élevé et génère une grande quantité de déchets nécessitant d'autres traitements. Au cours de la dernière décennie, le nombre de sociétés visant la valorisation de la lignine a augmenté (une dizaine de sociétés en 2012). Toutefois, seuls trois procédés fonctionnent actuellement à l'échelle industrielle alors que les autres sont encore au stade du pilote (Tableau. 2).¹³ En effet, des entités ayant des poids moléculaires réduits ont pu être obtenues par des réactions d'hydrolyse et d'oxydation de la lignine avec des températures et des pressions élevées. De plus, seulement deux produits purs issus de la lignine, nommés de première génération, peuvent être obtenus industriellement à partir de ces procédés.³

Tableau 2. Différents procédés de valorisation de la lignine.¹³

Société/Organisme	Pays	Procédé d'extraction de la lignine	Produits issus de la lignine	Etat d'avancement
Lignol	Canada	Organosolv (Alcell)	Lignines de Haute Performance HPL™	Industriel
Wageningen	Pays-Bas	Dépolymérisation (supercritique)	Combustible, additif au ciment, additifs dans l'asphalte, liant pour le bois, phénols et BTX, fibre de carbone, synthèse de polymère	Pilote
Département de l'Énergie des E.U (DOE)	Etats-Unis	Dépolymérisation / désoxygénation	additifs pour carburants	Pilote
Anellotech	Etats-Unis	Pyrolyse rapide/conversion catalytique	Mélange : Benzène, toluène et xylènes (BTX)	Pilote
Avello	Etats-Unis	Pyrolyse rapide	Bioasphalt™ ; autres produits dérivés de la lignine ; huile biofuel; biocharbon.	Pilote
Dynamotive	Canada	Pyrolyse rapide et raffinage de l'huile de pyrolyse	bio-huile (60-70 %), du charbon (15-20 %) et des gaz non-condensables	Pilote
Mascoma	Etats-Unis	Bioprocédé consolidé (CBP)	diesel et kérosène	Pilote
CIMV	France	Organosolv (AVIDEL)	Biolignine™ (application dans les polymères)	Pilote
Virent	Etats-Unis	Bioreforming®	Essence à haut octane avec une haute teneur en aromatiques	Pilote
Borregaard	Norvège	Procédé sulfite	Vanilline	Industriel
Gaylord Chemical	Etats-Unis	Procédé Kraft	DMSO	Industriel

IV.2.2. Synthèse de la vanilline à partir de la lignine

Le seul produit aromatique pur obtenu à partir de la lignine est la vanilline. Cette molécule était synthétisée à partir de l'eugénol avant les années 1920. Après la découverte de la possibilité de synthèse de la vanilline à partir des ligninosulfonates (lignines issues du procédé sulfite), ce procédé devient la méthode la plus employée pour l'obtention de la vanilline. Toutefois, ce procédé produisait de grandes quantités de déchets (160 kg de liquides caustiques pour chaque kg de vanilline produit). Suite à la prise de conscience croissante du public sur les questions environnementales, les coûts de traitement des effluents non durables sont devenus importants, et par conséquent, les usines utilisant ce procédé de synthèse de la vanilline ont commencé à fermer.¹⁴ A présent, la vanilline est obtenue par une réaction de substitution aromatique électrophile à partir de deux précurseurs pétrochimiques : le gaïacol et l'acide glyoxylique (Fig. 2).^{15, 16} Malgré le fait que ce moyen de synthèse de la vanilline provient d'une source non renouvelable, le volume plus faible ainsi que la facilité de traitement des flux de déchets produits rendent cette méthode praticable.¹⁴

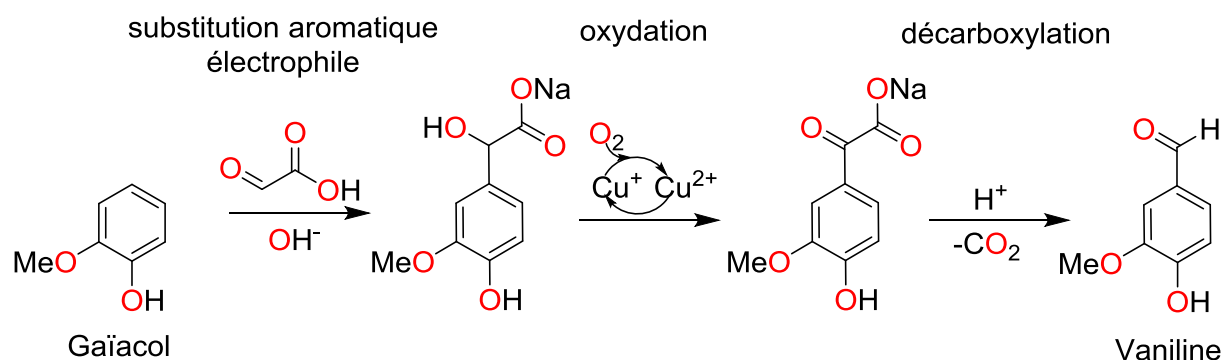


Figure 2. Synthèse industrielle de la vanilline à partir du gaïacol et l'acide glyoxylique.¹⁵

Depuis 1993, la société norvégienne Borregaard est le seul producteur de vanilline à partir de la lignine. L'étape clé de ce procédé, initialement développé par Monsanto, est la réaction d'oxydation des ligninosulfonates à l'aide d'un catalyseur à base de cuivre, qui est recyclé ultérieurement (Fig. 3). Ce procédé utilise une technologie d'ultrafiltration couplée à une technologie d'osmose inverse, qui permet la réduction du volume des flux de déchets ainsi que l'augmentation du rendement en vanilline.¹⁷ Ce procédé permet, à partir de 1000 kg de bois, l'obtention de : 400 kg (40 %) de cellulose, 400 kg (40 %) de lignine, 3 kg (0,3 %) de vanilline, 20 kg (2 %) de levure, 50 kg (5 %) d'éthanol, et 45 kg (4,5 %) de CO_2 , avec une valorisation de la chaleur produite par le procédé.³

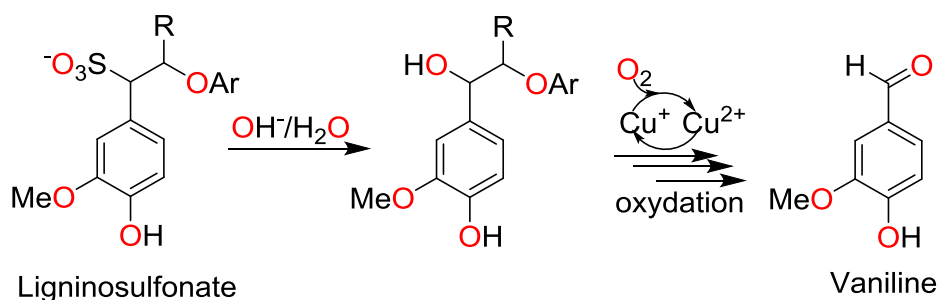


Figure 3. Procédé de synthèse de la vanilline développé par la compagnie Borregaard.

IV.2.3. Synthèses du DMS et du DMSO à partir de la lignine

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) est un autre produit non aromatique qui peut être obtenu avec une haute pureté à partir de la lignine. En général, le diméthylsulfure DMS constitue un sous-produit lors du traitement de la lignine par le procédé Kraft. Toutefois, la société américaine Gaylord Chemical utilise la réactivité du soufre avec la lignine pour la production commerciale du DMS et du DMSO. En effet, le DMS est obtenu par traitement de la lignine avec du soufre fondu en milieu alcalin. Deux groupes méthyle sont transférés de la lignine au soufre pour donner le diméthylsulfure (DMS).¹⁸ Ensuite, le DMS est converti en DMSO par oxydation (Fig.4).¹⁹

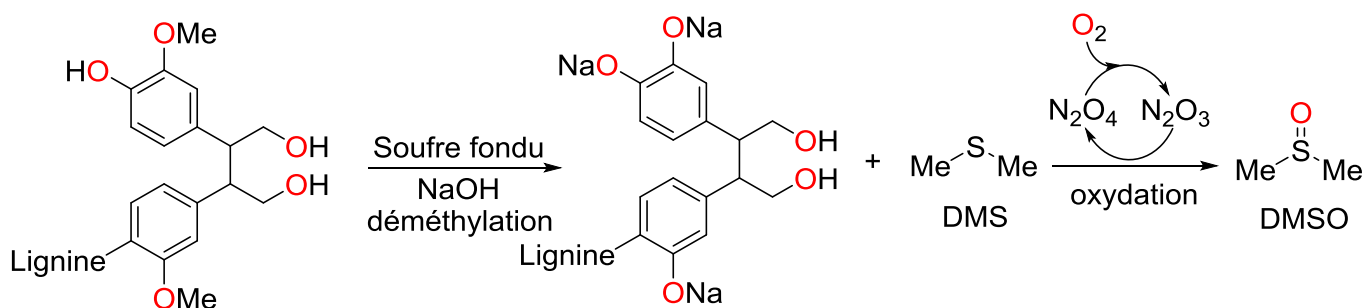


Figure 4. Synthèse industrielle du DMSO à partir de la lignine.¹⁸⁻¹⁹

IV.3. Bibliographie sur les réactions de clivage réducteur ou oxydo-réducteur de la lignine en phase homogène

IV.3.1. Présentation des problèmes d'extrapolation des réactions des modèles de la lignine à la lignine naturelle

A cause des difficultés décrites ci-dessus concernant l'obtention de produits purs à partir de la lignine et de l'usage récent de la catalyse homogène dans les procédés de

valorisation, peu d'exemples de dépolymérisation de la lignine par le biais de la catalyse homogène ont été décrits. En effet, rares sont les systèmes en phase homogène qui ont conservé une activité catalytique (initialement observée sur les modèles de la lignine) après extrapolation de la réaction à la lignine naturelle. Généralement, les conditions opératoires nécessaires pour la dépolymérisation de la lignine sont plus dures que celles utilisées pour le clivage des modèles ; en particulier les taux catalytiques et les températures doivent être plus élevés. Ceci peut être essentiellement dû à :

- La désactivation du catalyseur par coordination de la lignine au complexe.²⁰
- La non accessibilité du catalyseur aux sites actifs présents dans la lignine par suite de l'hétérogénéité et de l'encombrement de la structure du bio-polymère ainsi que de sa faible solubilité dans une grande gamme de solvants organiques.²¹
- La désactivation du catalyseur par les impuretés présentes dans la matrice de la lignine et qui peuvent être issues du procédé d'extraction de cette dernière. Ces impuretés sont essentiellement les traces d'eau, de soufre et de métaux.

Les méthodes décrivant le clivage réducteur ou redox de la lignine catalysé en phase homogène sont essentiellement celles décrites par Toste *et al.*²², Ragauskas *et al.*²³ et récemment par Brook *et al.*²⁴

IV.3.2. Clivage catalytique réducteur de la lignine avec des complexes du ruthénium

En 2009, Ragauskas *et al.* ont réussi à dépolymériser la lignine éthanol organosolv (EOL) (extraite en utilisant l'éthanol) issue du pin dans des conditions réductrices.²³ Dans cette étude, des catalyseurs hétérogènes classiques ainsi que des nouveaux catalyseurs homogènes ont été employés pour le clivage des liaisons diaryl-éthers et dialkyl-éthers. En général, les catalyseurs homogènes ont conduit à des rendements plus élevés, mais ont présenté des problèmes de séparation entre les complexes et les produits finaux ainsi que des problèmes de stabilité aux températures élevées. Les complexes testés sont essentiellement des composés ruthénium-phosphine comme $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$, Ru-polyvinylpyrrolidone ou des complexes rhodium-phosphine comme le complexe de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. En employant les conditions d'hydrogénolyse (5 MPa H_2 ; 175 °C; 20 h), le catalyseur de ruthénium $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3$ augmente la solubilité de la lignine (jusqu'à 96 %) et contribue ainsi à sa dépolymérisation. Une diminution de l'ordre de 10 % à 20 % de la masse molaire moyenne en masse (M_w) a été obtenue (Schéma 1). Ceci correspond à un passage de

$M_w \approx 2400$ g/mol avec un degré de polymérisation $DP_n \approx 12$ unités mono-aromatiques à $M_w \approx 1900 - 2100$ g/mol avec $DP_n \approx 10 - 11$ unités mono-aromatiques.²⁵ L'hydrogénolyse des groupements diaryl-éthers et alkyl-aryl-éthers est accompagnée par une réaction secondaire d'hydrogénation simultanée des cycles aromatiques. De plus, la lignine est contaminée par les ligands PPh_3 libres qui se dissocient du catalyseur et se lient à la lignine. Enfin, l'identification ainsi que la formation détaillée des produits de réaction et des voies de clivage n'ont pas été élucidées.

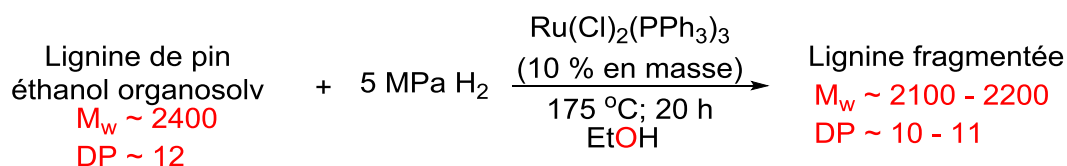


Schéma 1. Hydrogénation catalytique de la lignine selon les conditions décrites par Ragauskas *et al.*

James *et al.* ont étudié la réactivité du système $RuH_2(CO)(PPh_3)$ -xantphos sur la lignine.²⁶ Ce système initialement développé par Bergman, Ellman *et al.* a déjà montré son efficacité pour le clivage des liaisons C–O des modèles de liaison β -O-4 de la lignine ne possédant pas de fonction γ -OH (voir III.5.4).²⁷ James *et al.* ont essayé de dépolymériser plusieurs sortes de lignine en employant les conditions d'hydrogénolyse redox déjà établies pour des modèles de la lignine.²⁰ Plusieurs types de lignine issus de procédés industriels ont été testés comme la lignine alcaline (Aldrich), Indulin AT Kraft lignin (MeadWestvaco Corp.) et une lignine provenant de la société Lignol Energy Corp. De plus, une lignine pyrolytique et une fraction de lignine soluble dans le dichlorométhane ont été extraites à l'échelle du laboratoire et ont aussi été testées. Aucune réactivité du système $RuH_2(CO)(PPh_3)$ -xantphos n'a pu être observée sur la lignine (Schéma 2).²⁰ Les auteurs ont conclu que la présence supplémentaire de fonctions γ -OH inhibe la catalyse à travers la formation de chélates inactifs avec le complexe de ruthénium (voir III.5.4).^{20, 26} Récemment, James *et al.* ont réussi à observer les signaux de fragments aromatiques en RMN¹H lors du traitement de la lignine Kraft préalablement acétylée dans les conditions d'hydrogénolyse décrites pour les modèles mais aucun produit n'a pu être caractérisé (Schéma 2).²⁸

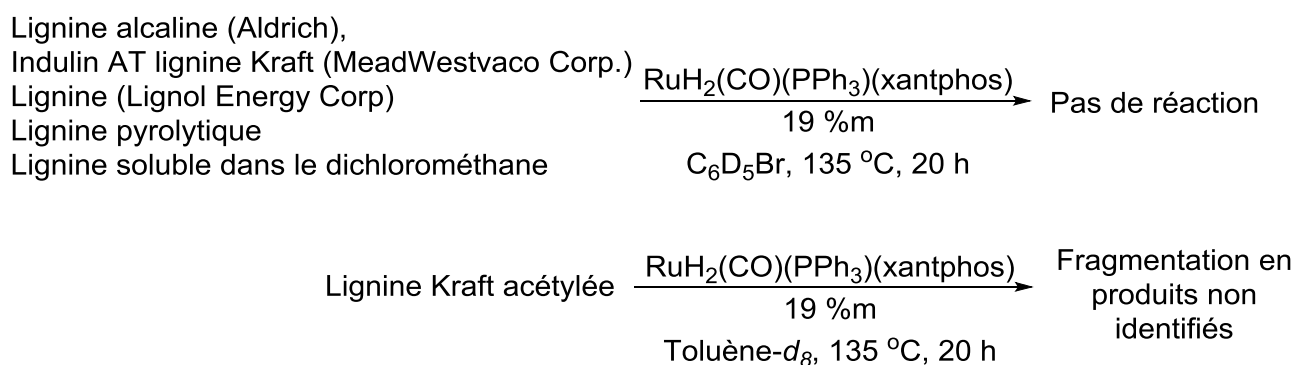


Schéma 2. Essai de dépolymérisation de la lignine dans les conditions d'hydrogénolyse catalysée par le système $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{-xantphos}$.

D'un autre côté, étant donné que les systèmes à base de ruthénium-triphos se sont révélés efficaces pour le clivage redox des composés modèles de liaison $\beta\text{-O-4}$ de la lignine (voir chap III.5.4),²⁹ Klankermayer et *al.* ont testé leur système ruthénium-triphos sur la lignine naturelle. Dans des résultats récemment publiés dans une thèse, les auteurs ont utilisé une lignine organosolv issue du hêtre et extraite en utilisant l'éthanol comme solvant.³⁰ Cette lignine a été chauffée à 160 °C pendant 24 h en présence de 25 % en poids de catalyseur à base de ruthénium par rapport à la masse de lignine initialement introduite. Après l'essai de plusieurs types de catalyseurs, $[\text{Ru}(\text{BDEPP})\text{TMM}]$ a montré l'activité la plus importante pour le clivage des liaisons des motifs $\beta\text{-O-4}$ de la lignine alors que le système $[\text{HRu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}] / \text{Triphos}$ était inefficace. D'après les analyses HSQC, le système $[\text{Ru}(\text{BDEPP})\text{TMM}]$ catalyse le clivage des liaisons $\beta\text{-O-4}$ de la lignine contenant un groupement hydroxy (OH) et un groupement éthoxy (OEt) en position α . Comme le clivage des liaisons $\beta\text{-O-4}$ contenant un tel groupement éthoxy ne se produit pas sur les modèles testés, les auteurs ont conclu que le proton nécessaire pour réaliser la réaction de clivage catalytique provient d'une fonction hydroxy présente dans la lignine. De plus, les analyses GPC ont montré une diminution de la masse molaire moyenne en poids de $M_w = 4300 \text{ g/mol}$ à 3352 g/mol après 16 h de chauffage en utilisant les conditions décrites précédemment (Schéma 3). Des analyses de chromatographie gazeuse bidimensionnelle CG x CG du résidu réactionnel indiquent la présence de phénols, d'aldéhydes et de cétones mono-aromatiques dérivés des alcools synapylique et coniférylique. Ces produits analogues à ceux obtenus lors du clivage des modèles de liaisons $\beta\text{-O-4}$ indiquent que le mécanisme initialement proposé pour les modèles²⁹ et impliquant une séquence de déshydrogénation / clivage C–O réducteur en tandem (voir chap. III.5.4), est extrapolable sur la lignine.

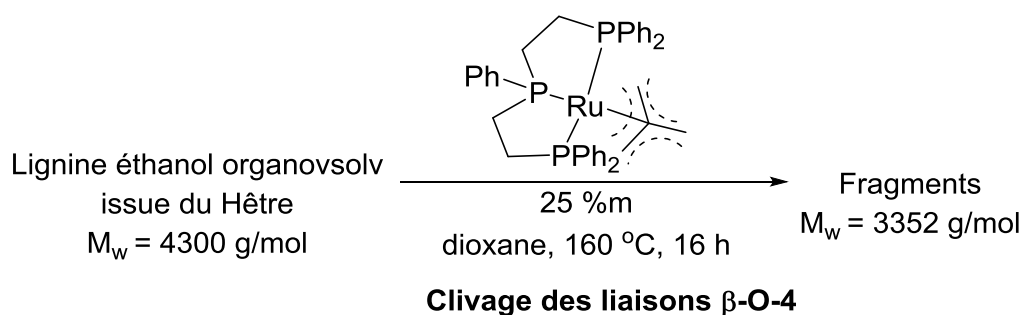
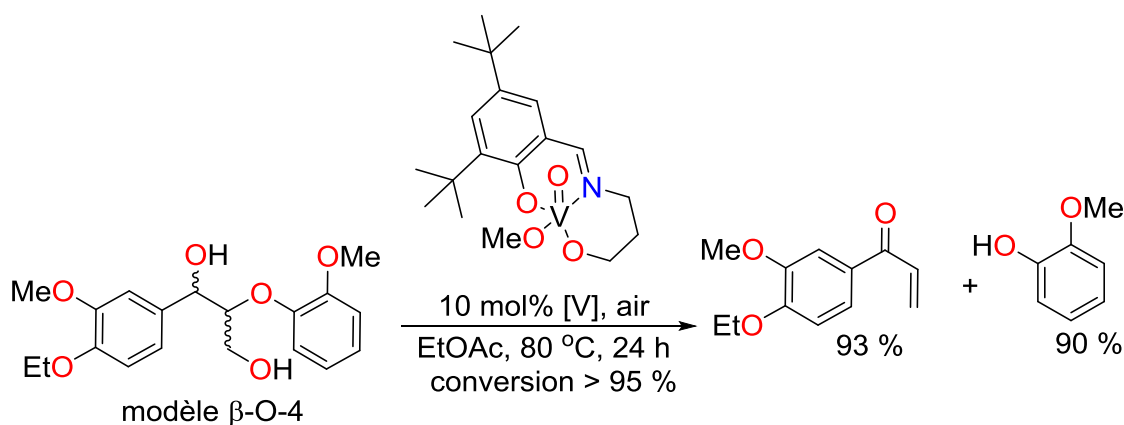


Schéma 3. Essai de dépolymérisation de la lignine organosolv issue du hêtre par le système [Ru(BDEPP)TMM].

IV.3.3. Clivage catalytique redox de la lignine avec des complexes du vanadium

En 2010, Toste *et al.* ont développé une méthode de clivage redox des modèles de liaisons β-O-4 de la lignine avec un complexe du vanadium (voir III.5.5).³¹ Cette méthode a pu être extrapolée sur la lignine dioxasolv (extraite par l'intermédiaire du dioxane) issue de *miscanthus giganteus* (herbe aux éléphants).²² Dans cette méthode, un catalyseur du vanadium a été utilisé pour le clivage de liaisons C–O du motif β-O-4 et la formation d'aryle énonés. Cette transformation redox a été effectuée dans l'acétate d'éthyle à 80 °C pendant 24 h. La charge de catalyseur est de 10 %m par rapport à la masse de lignine de départ. Les résultats des études de chromatographie par perméation de gel (GPC) et de spectroscopie RMN 2D (HSQC) de la dégradation de la lignine dioxasolv et acéto-solv ressemblent aux données obtenues avec les modèles de liaison β-O-4 de la lignine. Ceci confirme que la sélectivité du clivage des liaisons C–O catalysée par le complexe du vanadium a pu être transposée à la lignine. Enfin, les auteurs ont pu identifier et quantifier des composés phénoliques volatils par CG-SM comme : la vanilline, l'acide vanillique, l'acide syringique et le syringaldéhyde. Néanmoins, aucun produit n'a pu être isolé à l'état pur à partir de cette méthode et seulement des mélanges complexes partiellement caractérisés ont été obtenus (Schéma 4).



Lignine dioxasolv ou acéto-solv $\xrightarrow[air, solvant, 80\text{ }^{\circ}\text{C}, 24\text{ h}]{10\text{ \% en masse [V]}}$ Vanilline (0,8 %m), acide vanillique (0,3 %m), acide syringique (0,7 %m), syringaldéhyde (0,6 %m) ...

Schéma 4. Clivage catalytique redox de la lignine dioxasolv et acéto-solv issue de *miscanthus giganteus* en employant la méthode de Toste et al.

Il est à noter que les groupes de Toste, Ellman et Hartwig ont regroupé leurs résultats sur la réduction de la lignine et ses modèles en catalyse homogène dans une demande de brevet international.³² Les catalyseurs utilisés sont des dérivés du vanadium, du ruthénium et du rhodium. Seuls les complexes à base de vanadium et de ruthénium ont été utilisés pour la dépolymérisation redox de la lignine extraite de *Miscanthus giganteus*. Néanmoins, des mélanges complexes partiellement caractérisés ont été obtenus et aucun produit n'a pu être isolé à l'état pur à partir de cette méthode.

IV.3.4. Clivage organo-catalytique réducteur de la lignine avec B(C₆F₅)₃

Récemment, Brook et al. ont adopté une méthodologie analogue à celle développée par notre groupe (chap. III)³³ pour le clivage de modèles de liaisons α-O-4 et β-O-4 de la lignine ainsi que pour la valorisation de la lignine Kraft.²⁴ Pour se faire, une gamme de composés alkyl-aryl-éther modèles de liaisons β-O-4 et α-O-4 de la lignine ont subi des réactions d'hydrosilylation utilisant 833 équivalents de pentaméthylidisiloxane (PDMS) et 7 % en mol de B(C₆F₅)₃ (Schéma 5). Le groupe de Brook a aussi montré que la vitesse de la réaction d'hydrosilylation des liaisons dans les modèles de la lignine diminue selon l'ordre suivant : (O-H) phénol > (O-H) alcool primaire > (MeO-Ar) méthoxybenzène > (R-OSiX₃) éthers silylés aliphatiques.

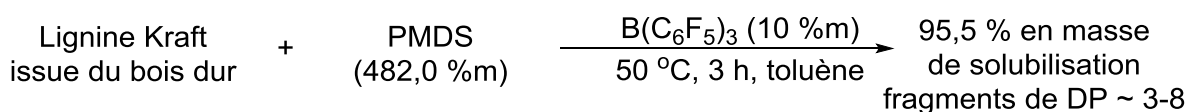
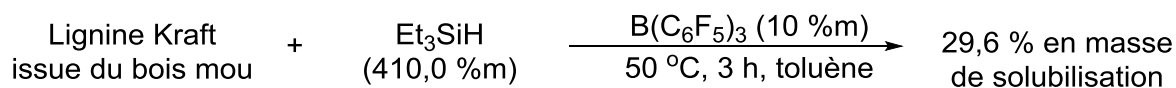
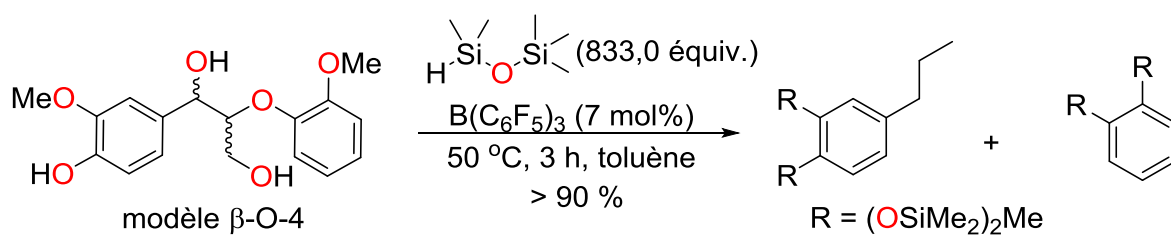


Schéma 5. Réaction de clivage réducteur des modèles β -O-4 de la lignine et solubilisation de la lignine catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ d'après Brook et al.

D'autre part, ces auteurs ont essayé d'étendre cette méthodologie à des échantillons de lignine issue du procédé Kraft. Des échantillons de bois tendre (softwood) et de bois dur (hardwood) ont été mis dans les conditions d'hydrosilylation catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et sous l'influence des ultrasons pour améliorer la solubilisation de la lignine dans le toluène. Dans le cas du bois tendre, seuls Et_3SiH et MePh_2SiH ont montré une réactivité qui s'est traduite par une solubilisation de 30 % en masse de la lignine (Schéma 5). La caractérisation de la partie insoluble de la lignine par RMN ^1H et par IR-TF indique la silylation de la lignine sans sa dépolymérisation. La non-fragmentation de la lignine a été attribuée à la présence d'autres types de liaisons qui ne sont pas rompues dans les conditions d'hydrosilylation employées. Dans le cas du bois dur, la solubilisation a été efficace à 95 % en utilisant PMDS comme source d'hydrure et avec un taux catalytique de 10 % en masse de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. En se basant sur les analyses GPC, la masse molaire moyenne en nombre de la lignine Kraft issue du bois dur passe de $M_n = 3600$ g/mol avant le traitement à $M_n = 600$ g/mol après la réaction de dépolymérisation (Schéma 5). Le degré de polymérisation des fragments obtenus est compris entre 3 et 8 entités mono-aromatiques. Il est à noter que dans toutes ces réactions d'hydrosilylation des lignines Kraft, aucun produit n'a été identifié et caractérisé. Plus récemment, le même groupe a utilisé la réaction d'hydrosilylation de la lignine kraft issue du bois tendre et catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ pour synthétiser des élastomères de silicone dans lesquels les fragments de lignine jouent un double rôle d'agent de réticulation et de renforcement structural.³⁴

IV.3.5. Récapitulatif des réactions de clivage catalytique de la lignine en phase homogène et présentation des défis actuels

Cet aperçu sur l'état de l'art des méthodes mises actuellement en œuvre pour le clivage réducteur et redox de la lignine en phase homogène permet de dégager plusieurs conclusions importantes. Premièrement, la structure polymérique complexe et hétérogène ainsi que l'encombrement stérique de la lignine diminuent l'accessibilité des catalyseurs aux centres actifs et par conséquent compliquent la réaction de dépolymérisation de la lignine. Les méthodes de dépolymérisation de la lignine décrites dans la littérature s'effectuent dans des conditions drastiques de température et de pression et avec l'utilisation de métaux toxiques et chers à des taux catalytiques élevés. Ces méthodes de dépolymérisation en phase homogène ont été initialement développées sur des modèles de lignine chimiquement purs, et rares sont les méthodes qui ont pu être extrapolées à la lignine naturelle. De plus, les méthodes qui ont montré leur efficacité dans la dépolymérisation de la lignine conduisent à l'obtention de mélanges complexes de produits difficilement séparables. Parmi tous les procédés existants émerge la synthèse de la vanilline comme seule méthode catalytique permettant l'obtention d'un produit aromatique pur à partir de l'oxydation de la lignine. Aucune approche en catalyse de réduction ne conduit à un produit pur à partir de la lignine. Dans cette optique, il y a un intérêt majeur à développer une méthode de dépolymérisation réductrice de la lignine permettant l'obtention de produits purs ou facilement purifiables. Ce procédé catalytique devra aussi être d'une grande robustesse pour qu'il puisse s'adapter à la versatilité et l'hétérogénéité des échantillons de lignine, qui dépendent de l'origine de l'espèce végétale ainsi que de la méthode d'extraction. De plus, le procédé devra avoir une grande efficacité et sélectivité afin que la méthode puisse générer des molécules à haute valeur ajoutée avec un bon rendement et une pureté suffisante pour réduire les étapes de purification. Enfin, le procédé devra être simple à mettre en œuvre pour pouvoir assurer une production à grande échelle.

IV.4. Clivage de liaisons C–O de modèles complexes de motifs β -O-4 de la lignine

Dans le chapitre III, il a été montré que $B(C_6F_5)_3$ est un acide de Lewis puissant capable d'activer les liaisons Si–H des hydrosilanes pour promouvoir la réduction d'une variété de modèles de motifs β -O-4 et α -O-4 de la lignine. En effet, par l'intermédiaire de l'hydrosilylation des alcools et des alkyl-éthers, les dilignols testés ont été convertis en dérivés phénoliques mono-aromatiques à la température ambiante. La réaction est chimio-sélective puisque les fonctions diaryl-éthers et les liaisons C–C sont laissées intactes dans ces conditions.

Le composé **13b** est un autre dilignol modèle de motifs β -O-4 de la lignine. Il constitue un des modèles les plus représentatifs des fonctionnalités et des ramifications se trouvant dans l'environnement d'un motif β -O-4 de la lignine. Le traitement de **13b** par 8,0 équivalents de Et_3SiH en présence de 2 % en moles de $B(C_6F_5)_3$ conduit à la formation de deux dérivés du catéchol, **3G** et **5b**, après 16 h à 25 °C (Schéma 6). De plus, l'alcool primaire silylé **4G** peut être obtenu après 2 h à la température ambiante avec un rendement supérieur à 80 %, lors de l'ajout de 7,0 équivalents de Et_3SiH (Schéma 6). Les produits **5b**, **3G** et **4G** sont issus du clivage réducteur des liaisons O–H et C_{alkyl} –O du dilignol **13b**. Il est à noter que lors de l'utilisation du tétraméthylidisiloxane (TMDS) comme réducteur, l'alcool primaire silylé analogue de **4G** était observé comme intermédiaire réactionnel, mais ce dernier n'avait pas pu être isolé à cause de sa grande réactivité (voir III.11). Contrairement aux modèles de motifs β -O-4 plus simples contenant une fonctionnalité hydroxyle en position α (**7a**, **7b** et **13a**), aucun produit de réarrangement n'a été observé lors de l'hydrosilylation du composé **13b** dans les mêmes conditions.

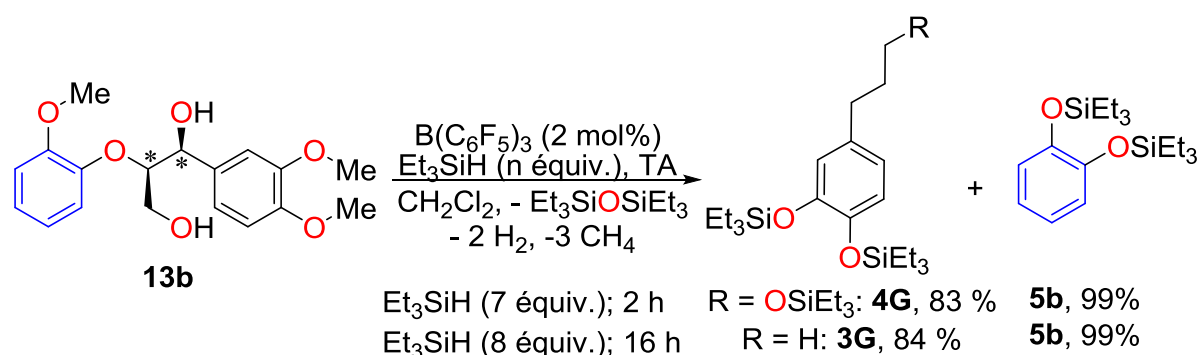


Schéma 6. Réaction d'hydrosilylation du composé **13b** avec Et_3SiH catalysée par $B(C_6F_5)_3$.

Afin de confirmer l'absence de réarrangement semi-pinacolique lors de la réaction du composé **13b** avec Et_3SiH catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, une étude de marquage isotopique au deutérium a été réalisée. Le remplacement de l'hydrosilane par Et_3SiD fournit le composé **[2,3-D₂]-4G** ainsi que **5b** (Schéma 7). Ceci indique une incorporation des atomes de deutérium dans les positions α et β correspondant respectivement au clivage des liaisons C–O de l'alcool silylé en α et de la fonction éther en β . L'ajout d'un excès de Et_3SiD provoque la désoxygénation totale de la chaîne alkyle conduisant au produit **[1,2,3-D₃]-3G**. Les produits ainsi que les rendements obtenus dans les réactions de clivage de **13b** utilisant Et_3SiD comme réducteur sont similaires à ceux obtenus dans le cas de l'hydrosilylation de **13b** avec Et_3SiH .

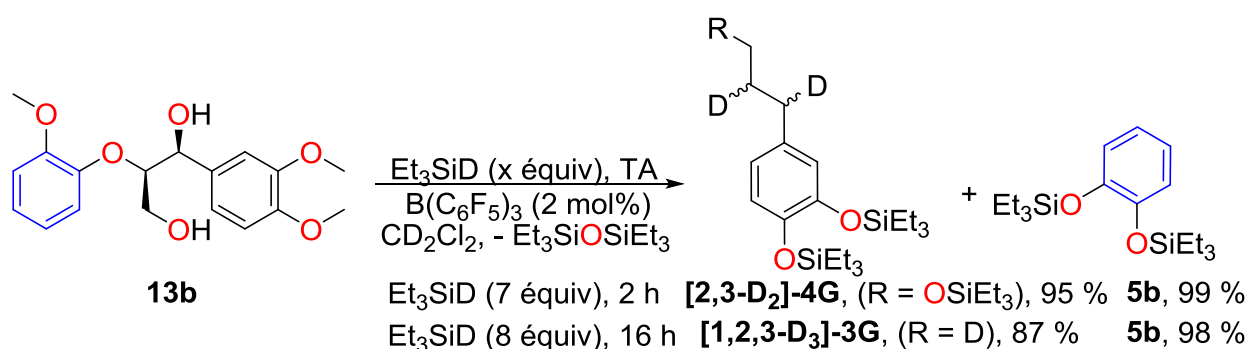


Schéma 7. Réaction d'hydrosilylation du composé **13b** avec Et_3SiD catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

D'un autre côté, le composé **[3,3-D₂]-13b** préalablement synthétisé a été mis dans les conditions d'hydrosilylation catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. L'hydrosilylation avec 7 équivalents de Et_3SiH conduit à l'obtention de 88 % de **[1,1-D₂]-4G** après 2 h à 25 °C (Schéma 8). Ce résultat indique la persistance des deux atomes de deutérium en position γ et l'insertion des hydrures en position α et β . Enfin, la réduction de **[1,1-D₂]-4G** fournit le composé **[3,3-D₂]-3G** avec 87 % de rendement. Par conséquent, les réactions de marquage isotopique confirment l'absence de réarrangement semi-pinacolique ainsi que l'absence d'une transposition au niveau des atomes d'hydrogène présents initialement dans le composé **13b**. Il est à noter que des calculs DFT ont été réalisés afin d'expliquer la différence de réactivité entre **13b** et **13a** (analogue de **13b** ne contenant pas de groupements méthoxy, voir III.8). Toutefois, les résultats obtenus en employant la base 6-31+G* et la fonctionnelle M05-2X ne sont pas concluants.

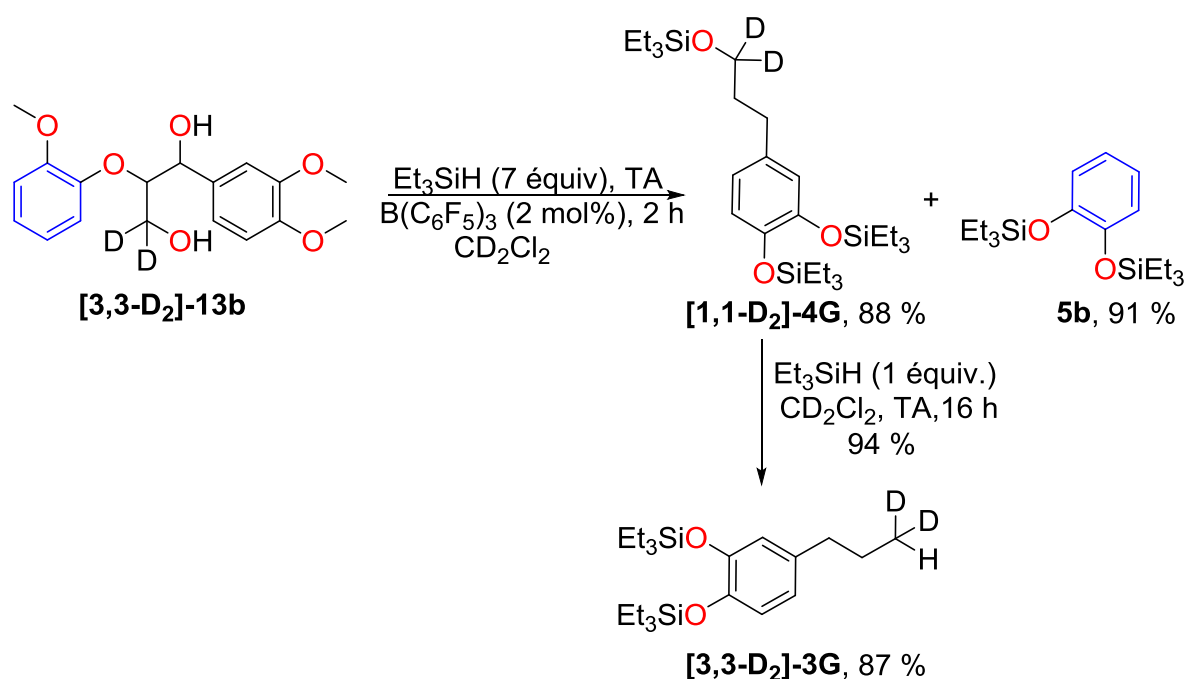


Schéma 8. Réaction d'hydrosilylation du composé [3,3-D₂]-13b avec Et₃SiH catalysée par B(C₆F₅)₃.

IV.5. Extrapolation de la réaction d'hydrosilylation catalysée par B(C₆F₅)₃ à la dépolymérisation de la lignine

Le clivage efficace du dilignol **13b** avec la méthodologie d'hydrosilylation catalytique suggère que la dépolymérisation de la lignine peut être réalisée dans des conditions similaires, et ceci par le clivage réducteur des liaisons β-O-4 et α-O-4 de la lignine. Afin de tester cette hypothèse, la lignine issue du peuplier d'Italie (*Populus nigra*) et préalablement extraite en utilisant le processus organosolv Formacell (*vide infra*),¹⁰ a été mise à réagir avec 276 %m de Et₃SiH dans CH₂Cl₂ à 25 °C, en présence de 25 %m de B(C₆F₅)₃ (Fig. 5). En se basant sur des estimations simples considérant que la lignine est constituée d'une chaîne polymérique ayant un type de motif monomère, ces conditions correspondent à une charge de catalyseur de 10 % en moles et à 5 équivalents de Et₃SiH par rapport à la quantité de matière de motifs monoaromatiques présents dans la lignine (voir Partie Expérimentale 5.2). Après 3 h d'agitation à 25 °C, la lignine, faiblement soluble dans le dichlorométhane, a été complètement dissoute dans le milieu réactionnel pour donner une solution brune qui a été analysée par CG-SM ainsi que par RMN. Comme représenté sur la figure 5, une distribution restreinte de produits de faible masse moléculaire est obtenue suite à la dépolymérisation de la lignine. La formation de Et₃SiOSiEt₃ comme sous-produit confirme le succès de la réaction de désoxygénation de la

lignine de départ. Le chromatogramme montre aussi la formation de quatre produits mono-aromatiques majoritaires avec des pourcentages en poids allant de 9 à 34 %m par rapport à la masse de la lignine initialement introduite. Deux de ces produits (**3G** et **4G**) correspondent à des composés obtenus lors de l'hydrosilylation du modèle **13b** de motif β -O-4. Les deux autres produits (**3S** et **4S**) résultent de la dépolymérisation de liaisons formées à partir des résidus S. La présence de ces quatre produits s'explique par le fait que le peuplier d'Italie fait partie du sous-embranchement des angiospermes. Or, la biosynthèse de la lignine des angiospermes repose sur une polymérisation radicalaire des alcools coniféryliques et sinapyliques qui génère les résidus gaïacyles (G) et sinapyles (S) correspondants dans des proportions qui dépendent de l'espèce ainsi que de la méthode d'extraction utilisée (voir III.1.3.1).³⁵ Ces produits ont été identifiés en comparant leurs temps de rétention ainsi que leurs spectres de masse à ceux des échantillons authentiques de **3S**, **4S**, **3G** ainsi que **4G**, synthétisés à partir de matières premières pétrochimiques (Fig. 5). La quantification a été réalisée à l'aide des courbes d'étalonnage des quatre produits (voir Annexe).

L'obtention des produits mono-aromatiques **3S**, **4S**, **3G** et **4G** est une preuve que la réaction de dépolymérisation de la lignine a eu lieu. Cette réaction représente le premier exemple de dépolymérisation organo-catalytique de la lignine en produits mono-aromatiques. Dans les conditions réductrices et en utilisant un organo-catalyseur commercial, les produits mono-aromatiques obtenus résultent du clivage réducteur des liaisons β -O-4 et α -O-4 de la lignine. Ceci implique la possibilité de la transposition de la réaction d'hydrosilylation des modèles de la lignine à la lignine issue du bois. D'autre part, le fait d'obtenir les alcools silylés **4G** et **4S** indique que la réduction partielle des liaisons β -O-4 et α -O-4 est aussi possible pour la lignine issue du bois, ce qui permet de préserver les groupes chimiques fonctionnels. En se basant sur la somme des pourcentages des produits mono-aromatiques obtenus, la dépolymérisation a permis la conversion de 19 % en poids de la lignine en des composés mono-aromatiques tandis que les 81 % en poids restant sont probablement des composés aromatiques polycycliques. Ces derniers résultent de la présence d'autres types de liaisons qui ne peuvent pas être clivées dans les conditions d'hydrosilylation utilisées. Ces liaisons contiennent essentiellement des liaisons C-C, par exemple les motifs β - β' , 5-5', β -1 et β -5 ou bien des liaisons diaryl-éthers comme les motifs 4-O-5. Ces deux types de liaisons ne sont pas clivables par la méthode d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$.

Ces chiffres représentent un rendement molaire de 25 % en produits mono-aromatiques. Il est à noter qu'aucun produit issu de la réduction du résidu H (voir III.1.3) n'a été détecté.

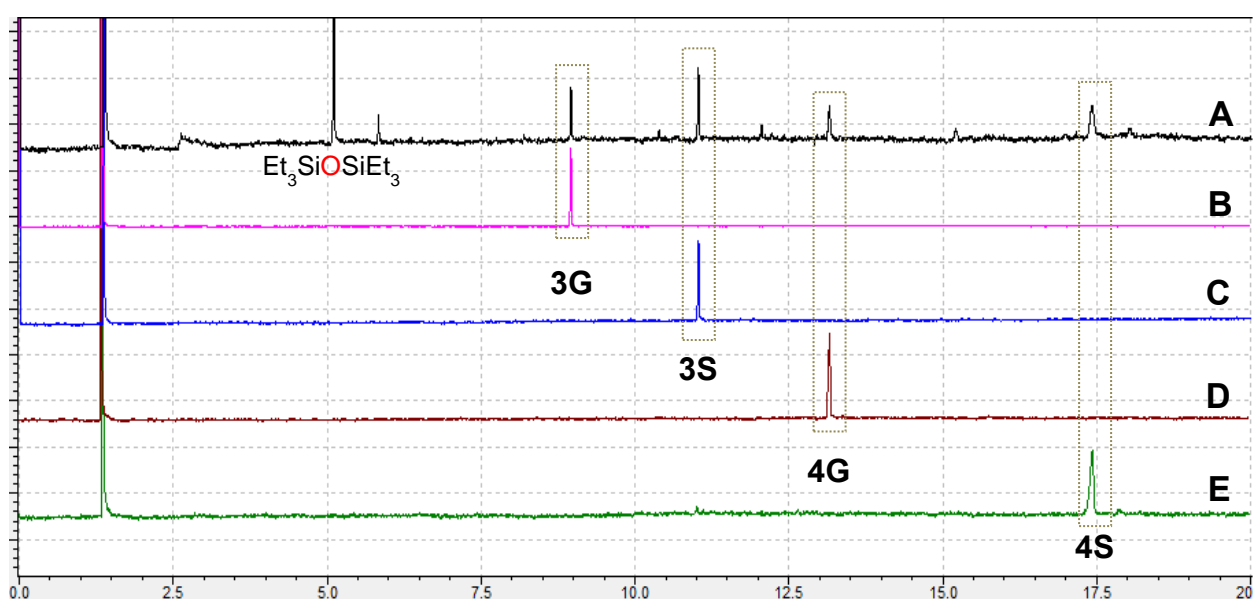
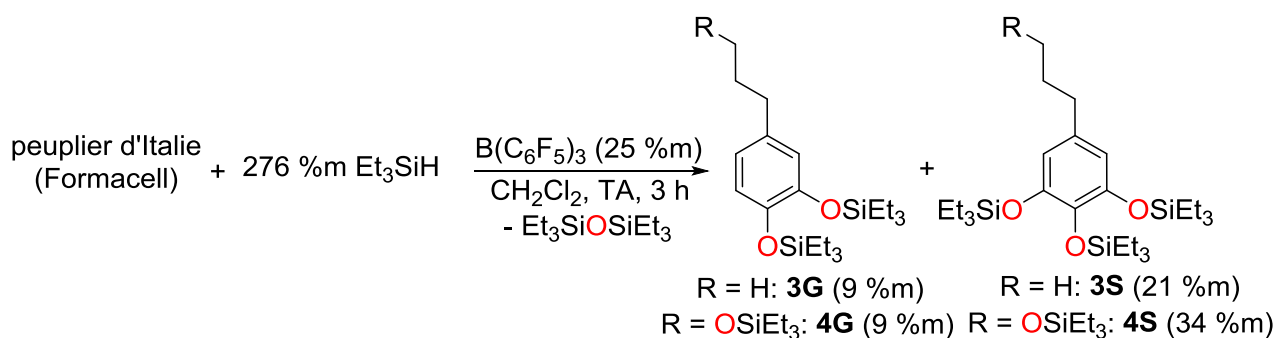


Figure 5. Dépolymérisation de la lignine du peuplier d'Italie à 25 °C avec le système B(C₆F₅)₃/Et₃SiH. Chromatogrammes GC-MS du résidu de dépolymérisation de la lignine du peuplier d'Italie extraite par le procédé Formacell (A), et les étalons 3G (B), 3S (C), 4G (D) et (E) 4S.

IV.6. Présentation de la méthodologie développée pour obtenir des produits purs à partir de la lignine (procédé CALRED)

La distribution restreinte des produits mono-aromatiques obtenus après la dépolymérisation de la lignine dans les conditions réductrices est d'une grande importance car elle démontre la possibilité d'obtenir de manière sélective les composés **3G**, **3S**, **4G** et **4S** à partir de la lignine. L'optimisation de quelques paramètres clé, depuis l'amélioration des propriétés de la lignine de départ jusqu'à celle de la réaction de dépolymérisation, pourrait contribuer à la formation de produits facilement purifiables à partir de la biomasse en évitant

les procédures de purification coûteuses. Par conséquent, et en se basant sur les données de la littérature, une démarche a été proposée pour permettre l'obtention de produits facilement purifiables à partir de la lignine. Cette méthodologie a été nommée CALRED, acronyme de *Convergent Accumulation by Lignin REDuctive Depolymerisation*. Elle comprend trois grandes étapes (Fig. 6):

- **La sélection de l'espèce végétale**
- **La sélection de la méthode d'extraction de la lignine (le prétraitement)**
- **L'application d'une méthode de dépolymérisation réductrice convergente de la lignine**

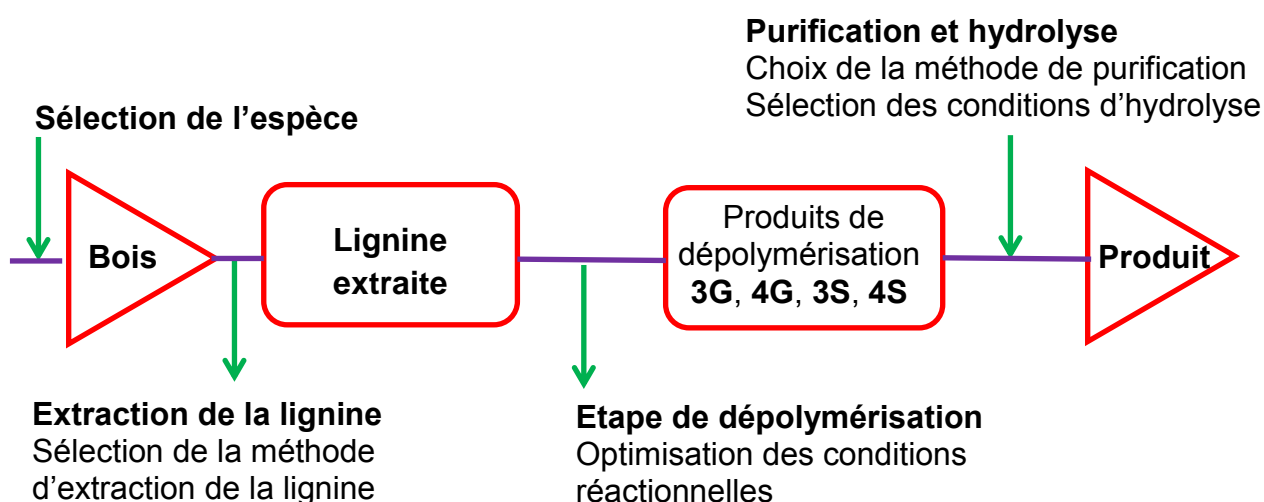


Figure 6. Stratégie de dépolymérisation réductrice convergente permettant la formation de produits mono-aromatiques purs à partir du bois.

IV.6.1. Sélection de l'espèce végétale

La sélection de l'espèce végétale se réalise en tenant compte de trois paramètres très importants :

- L'espèce sélectionnée doit contenir un pourcentage relativement élevé de lignine, ceci afin d'augmenter le rendement global en produits isolés par rapport au matériau de départ (le bois).
- L'espèce doit être sélectionnée de sorte à favoriser la formation d'un seul type de résidu G, H ou S. Ce paramètre constitue le paramètre le plus important à contrôler pour obtenir une grande sélectivité ainsi que pour augmenter le rendement en un produit spécifique. De façon générale, la lignine contient les résidus *p*-

hydroxyphényle (H), guaiacyle (G), et syringyle (S) (voir III.1.3.2). Toutefois, la constitution chimique ainsi que la complexité structurale de la lignine dépendent largement de son origine.³ Or, en se basant sur la classification des lignines, on peut identifier quatre classes de lignine correspondant aux types G, GS, HGS et HG. Le type G se distingue facilement des autres car les lignines appartenant à ce type sont exclusivement formées de résidus G. Ce type de lignine est en général issu du sous-embanchement des gymnospermes (bois tendre) et plus précisément de la division des conifères (*Pinophyta*) qui compte 600 - 650 espèces végétales (Fig. 7).

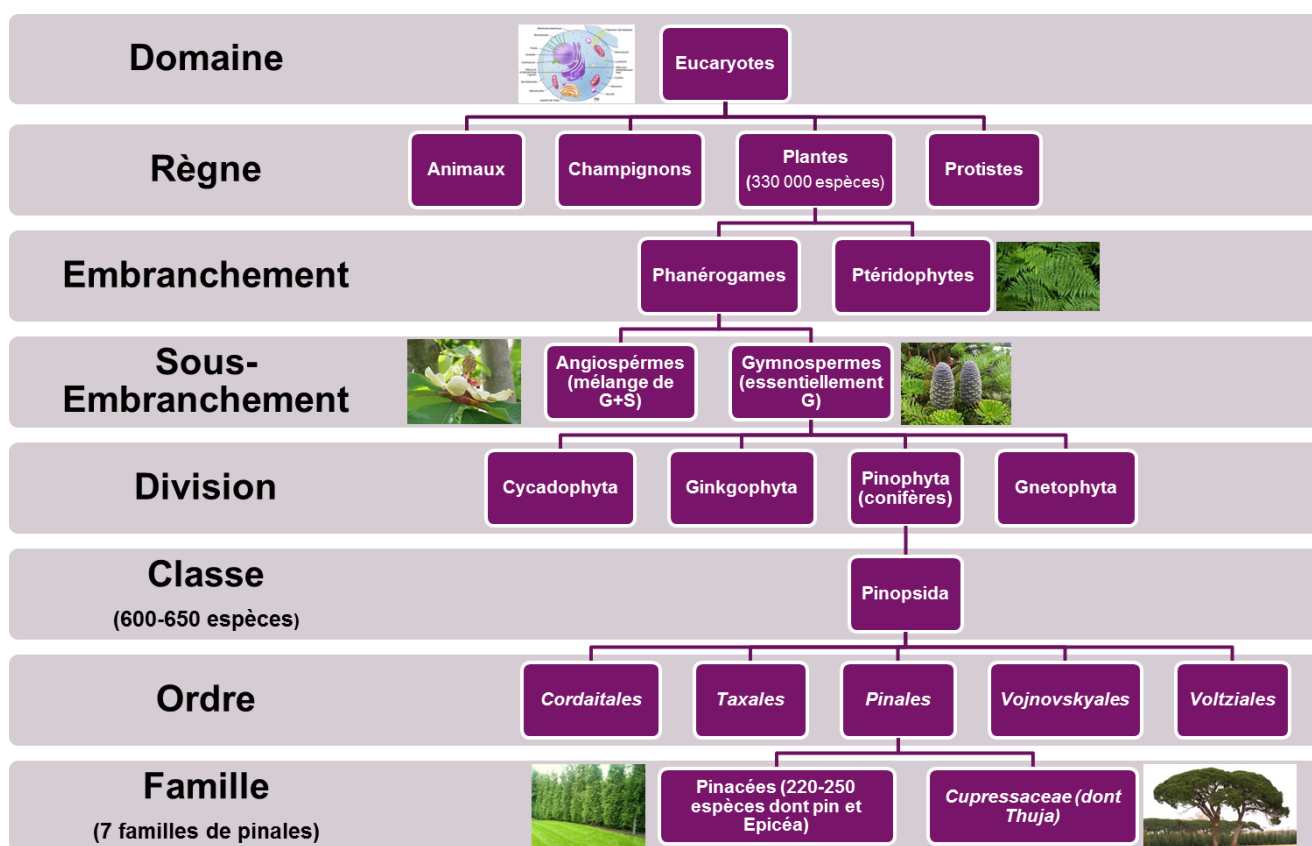


Figure 7. Position des conifères dans la classification phylogénétique des plantes.

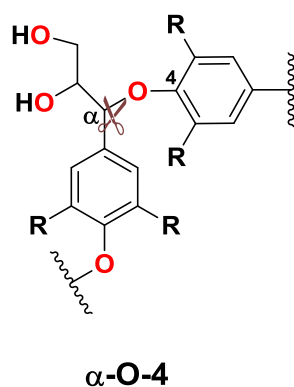
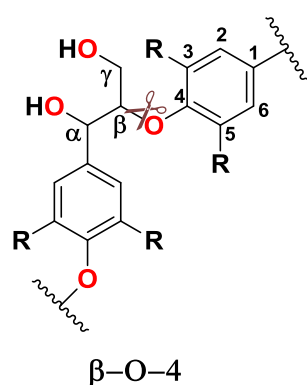
Pour les autres types de lignine, les espèces naturelles contiennent toujours des mélanges GS ou HG, et leurs lignines sont caractérisées par le rapport S/G ou H/G. Toutefois, il existe des espèces qui peuvent être riches en résidus S ou H. A titre d'exemple, l'eucalyptus commun (*Eucalyptus globulus*) possède un rapport S/G de 6 (Tableau 3). Cependant, il existe des espèces végétales génétiquement modifiées de sorte à avoir préférentiellement un seul résidu très majoritaire. Mansfield *et al.* ont ainsi augmenté le rapport S/G de 2 à 12 pour le peuplier au moyen de modifications génétiques.³⁶

Tableau 3. Variation de la proportion des résidus G, H et S en fonction de l'espèce végétale.

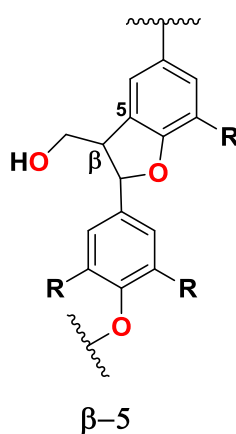
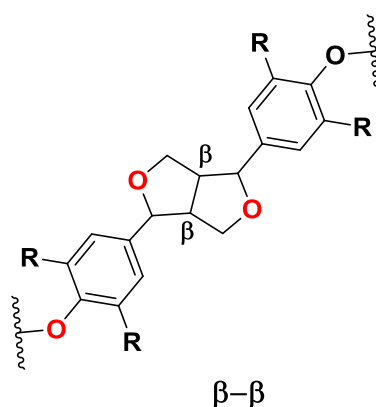
Nom commun	Nom binomial	Sous- embranchement	% lignine	G	S	H
Pin à torches ³⁷	<i>Pinus taeda</i> (analyse du bois)	Gymnospermes	29	86	2	12
Épicéa commun ³⁸	<i>Picea abies</i> (analyse du bois)	Gymnospermes	28	98	2	0
Hêtre Commun ³⁹	<i>Fagus sylvatica</i> (extraction par le procédé Kraft)	Angiospermes	-----	25	72	3
Eucalyptus commun ⁴⁰	<i>Eucalyptus globulus</i> (analyse du bois)	Angiospermes	22	14	84	2

L'espèce doit être sélectionnée de façon à augmenter le nombre de liaisons clivables. On entend par liaisons clivables, les liaisons qui pourront être rompues par une réaction qui induit la coupure de toutes les connections entre deux motifs monomères présents dans la lignine. Dans le cas de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ et visant le clivage sélectif des liaisons $C_{sp^3}-O$, les liaisons clivables sont les liaisons de types $\beta-O-4$ et $\alpha-O-4$ qui constituent entre 50 et 60 % des liaisons présentes dans la lignine de bois (voir III.1.3.3). Il existe de même des liaisons modifiables mais non clivables comme les liaisons $\beta-5$ et $\beta-\beta$. On peut modifier ces liaisons par le procédé décrit mais on conserve toujours un lien entre les entités mono-aromatiques qui se succèdent, ce qui signifie que la réaction d'hydrosilylation ne permet pas la dépolymérisation des motifs liés entre eux par ces types de liaisons. Enfin, la troisième catégorie de liaisons regroupe les liaisons non clivables et non modifiables comme les liaisons: $4-O-5$, $5-5$ et $\beta-1$ (Fig. 8). Ces liaisons sont inertes et restent intactes dans les conditions opératoires appliquées. Il est donc important d'augmenter la quantité de liaisons clivables afin de réaliser une dépolymérisation de la lignine en des fragments ressemblants aux monolignols de départ.

Liaisons clivables



Liaisons modifiables



Liaisons non clivables

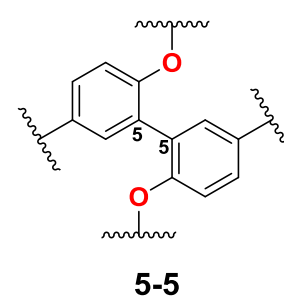
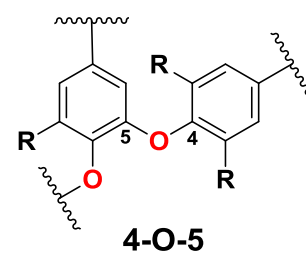
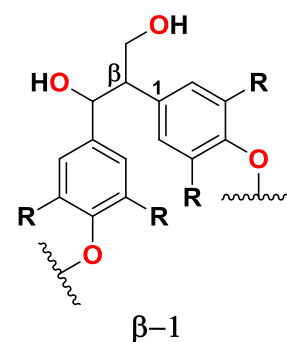


Figure 8. Les types de liaisons les plus abondantes dans la lignine.

IV.6.2. Sélection de la méthode d'extraction de la lignine (prétraitement)

Comme cela a déjà été mentionné au début de ce chapitre, plusieurs méthodes de prétraitement du bois ont été décrites dans la littérature.³ Ces procédés permettent la séparation de la lignine de l'hémicellulose ainsi que de la cellulose. Toutefois, ces méthodes de prétraitement peuvent, selon les conditions employées, engendrer de grandes modifications dans la structure de la lignine extraite par rapport à la lignine initialement présente dans le bois. Ceci implique qu'un bois issu d'une même espèce peut conduire à différentes structures de lignine selon la méthode de prétraitement employée (Tableau 4). La modification des propriétés chimiques de la lignine modifie fortement son comportement vis-à-vis de l'étape de dépolymérisation. Afin de conserver les caractéristiques de la lignine issue de l'espèce sélectionnée dans la première étape du procédé CALRED, la méthode d'extraction doit être choisie de sorte à modifier le moins possible la structure de la lignine initialement présente

dans l'espèce. Ceci permet de garder les mêmes types de fonctionnalités, les mêmes proportions des résidus et les mêmes proportions relatives des liaisons présentes dans la lignine de départ. Ceci contribue aussi à l'augmentation du rendement global ainsi que de la sélectivité envers un produit mono-aromatique. Les méthodes d'extraction de la lignine de types organosolv étant connues pour modifier le moins possible la structure de la lignine,^{1,3,41} il semble judicieux de les utiliser pour produire des composés purs à partir de la lignine.

Tableau 4. Variation de la proportion des résidus G, H et S en fonction de la méthode d'extraction.

Nom commun	Nom binomial	Sous- embranchement	% lignine	G	S	H
Eucalyptus commun ⁴⁰	<i>Eucalyptus globulus</i> (analyse du bois)	Angiospermes	22	14	84	2
Eucalyptus commun ³⁹	<i>Eucalyptus globulus</i> (extraction par le procédé Kraft)	Angiospermes	22	22	73	6
Eucalyptus commun ⁴²	<i>Eucalyptus globulus</i> (extraction par le procédé dioxasolv avec un traitement alcalin)	Angiospermes	22	14	86	0

Cependant, dans certains cas, les modifications induites par le procédé d'extraction pourront être avantageuses du point de vue de la sélectivité et du rendement. En effet, en optimisant les conditions de prétraitement, le rapport entre les proportions en résidus G, H et S ainsi que celui entre les types de liaisons peuvent être modifiés de sorte à augmenter les proportions du résidu ou du type de liaison désirés. Cette modification conduira alors à un enrichissement en un résidu ou en un type de liaison donné et par suite conduira à une augmentation de la sélectivité à travers le rétrécissement de la distribution en produits mono-aromatiques après la dépolymérisation.

IV.6.3. Méthode de dépolymérisation réductrice convergente

Dans la première étape, l'espèce est sélectionnée de façon à augmenter la proportion des liaisons clivables et avoir un type de résidu majoritaire dans la lignine. Dans la deuxième étape, la lignine est extraite par une méthode non destructive qui modifie le moins possible sa structure initiale ou, plus avantageusement, conduit à favoriser le type de résidu souhaité ainsi que la proportion des liaisons clivables. Dans la dernière étape de la démarche CALRED, la lignine obtenue possédant les caractéristiques souhaitées est dépolymérisée dans des conditions réductrices. Ces conditions permettent de diminuer la distribution en produits par

un processus de convergence des fragments obtenus en un seul produit final. En effet, le clivage réducteur permet en premier lieu de dépolymériser la lignine par la coupure des liaisons éther liant les motifs monomères pour conduire à un mélange de molécules ayant en commun le cycle aromatique avec les mêmes substituants oxygénés. Toutefois, ces molécules diffèrent par le nombre ainsi que la position des atomes d'oxygène sur la chaîne aliphatique (Fig. 9). Ensuite, les conditions réductrices sont choisies de façon à permettre la désoxygénation d'une large gamme de fonctions chimiques, en particulier les éthers silylés aliphatiques (voir chap I.1.2), et la réduction des chaînes propyle des intermédiaires formés. Par conséquent, après la réduction complète des chaînes alkyle, tous les intermédiaires formés convergeront vers un seul produit qui sera accumulé dans le milieu réactionnel (Fig. 9). D'après ce qui précède, la méthodologie proposée permettra l'obtention d'un produit avec des rendements relativement élevés grâce au principe de convergence qui conduit à une très grande sélectivité envers le produit désoxygéné contenant une chaîne propyle. Il est à noter que cette démarche est valable quels que soient les types de réducteur et de catalyseur utilisés si les conditions réactionnelles permettent à la fois la coupure réductrice des alkyl-éthers et des alcools. Ce procédé constitue une méthode générale d'obtention des composés monoaromatiques purs à partir de la lignine.

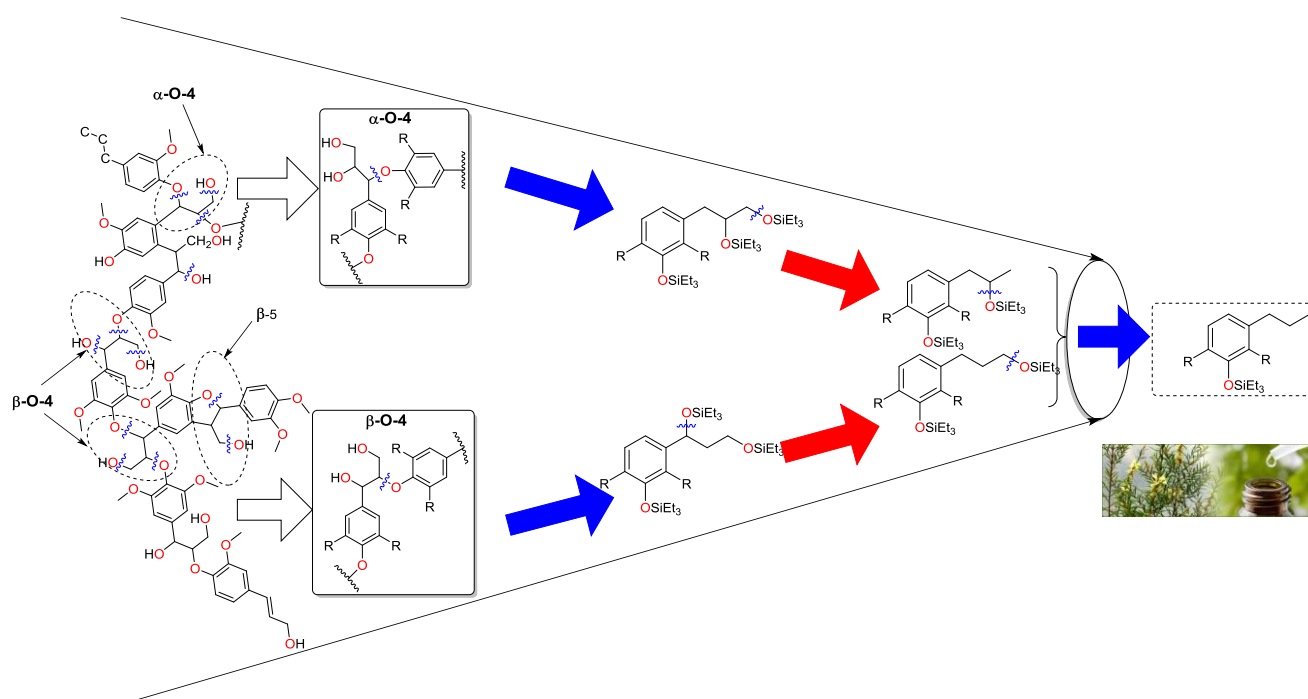


Figure 9. Représentation du principe de convergence lors de la dépolymérisation réductrice de la lignine.

IV.7. Présentation des résultats de dépolymérisation réductrice convergente de la lignine au moyen de $B(C_6F_5)_3$

IV.7.1. Obtention du produit 3G à partir de la lignine

IV.7.1.1. Application de la démarche CALRED pour l'obtention de 3G à partir de la lignine

En se basant sur la démarche proposée précédemment, la formation sélective de **3G** a été explorée, en intégrant les trois paramètres de la méthodologie CALRED. La lignine issue des conifères étant essentiellement formée de résidus G,³⁷ la synthèse du composé **3G** a été faite en utilisant des lignines issues de cette division et plus spécifiquement du sapin Nordmann, de l'épicéa commun, du pin parasol, du cèdre du Liban et du thuya géant.

Ensuite vient la sélection de la méthode d'extraction de la lignine à partir des espèces sélectionnées. Bien que la valorisation des lignines issues des procédés sulfite⁴³ et Kraft⁴⁴ présente un grand intérêt industriel, ces types de lignines sont obtenus par le biais d'un traitement acide (sulfite) ou basique (Kraft) à haute température et les structures polymériques des lignines résultantes sont modifiées de façon significative. En particulier, les conditions d'extraction favorisent le clivage des liaisons éther et la formation d'une proportion accrue de liaisons C-C non clivables par la méthode de dépolymérisation employée.⁴ En effet, quand la lignine Kraft est traitée avec 305 %m de Et_3SiH et 25 %m de $B(C_6F_5)_3$ dans le dichlorométhane, des quantités négligeables de **3G** ont été obtenues. Ceci est en accord avec les observations de Brook et *al.*²⁴ (voir partie IV.2.4).

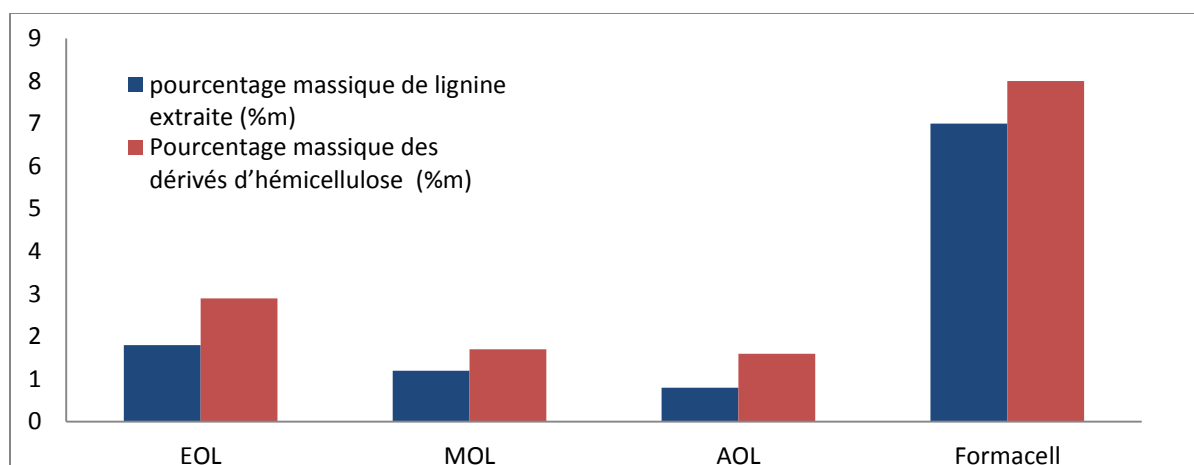


Figure 10. Pourcentages massiques de lignine et des dérivés d'hémicellulose après extraction par des méthodes organosolv. EOL : Lignine éthanol organosolv, MOL : Lignine méthanol organosolv, AOL : Lignine acétone organosolv.

En revanche, les méthodes d'extraction de la lignine de type organosolv utilisant des solvants organiques opèrent dans des conditions modérées en modifiant le moins possible la structure de la lignine et en réduisant les réactions de couplage C-C.^{9, 12} Par conséquent, quelques méthodes organosolv couramment employées ont été sélectionnées pour extraire la lignine du pin industriel. En utilisant l'éthanol (EOL), le méthanol (MOL) ou l'acétone (AOL) comme solvants, des pourcentages d'extraction de la lignine compris entre 2 et 3 %m/m bois ont été obtenus (Fig. 10). D'un autre côté, les rendements d'extraction de la lignine sont les plus élevés (7 %m/m bois) avec le procédé Formacell en utilisant un mélange d'acide acétique, d'acide formique et d'eau (Fig. 11).

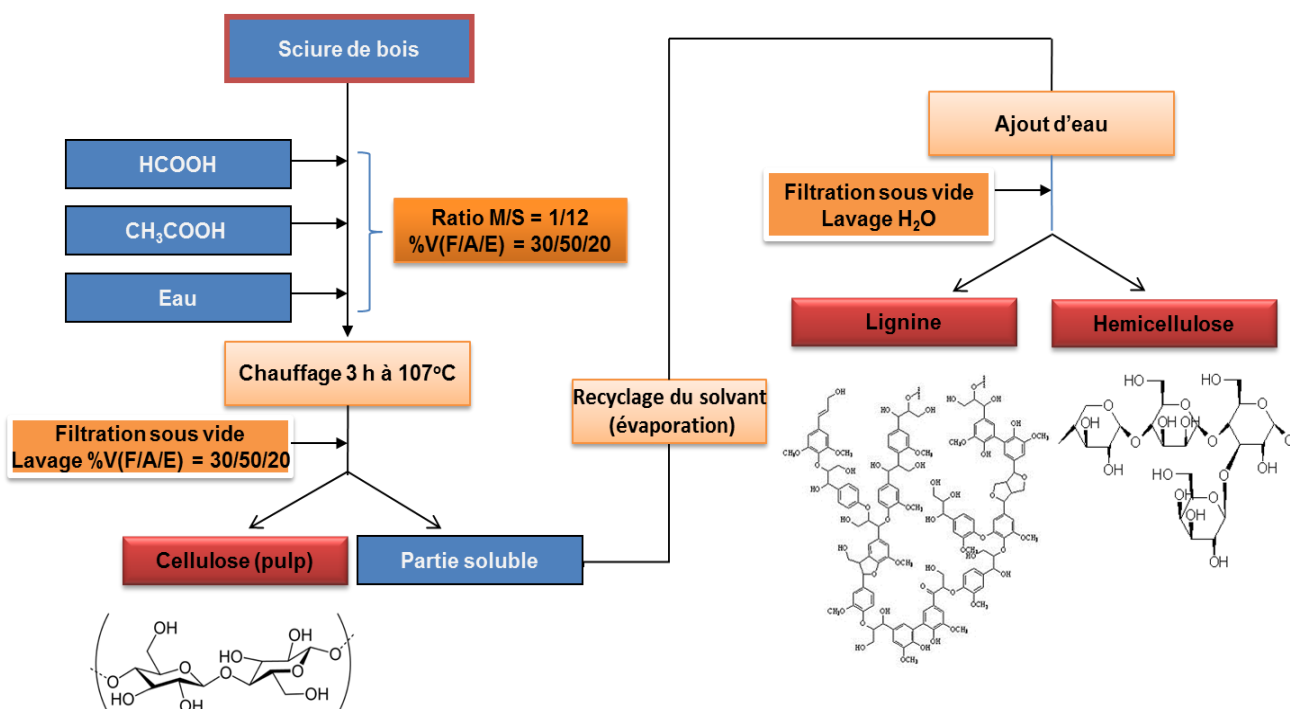


Figure 11. Diagramme représentant le procédé d'extraction Formacell utilisé pour extraire la lignine à partir de la sciure de bois. %V(F/A/E) est le rapport volumique acide formique/acide acétique/eau. M/S est le rapport massique entre la sciure de bois et le solvant.

La méthode Formacell d'extraction semblant la plus efficace a été utilisée pour l'extraction des espèces gymnospermes sélectionnées dans la première étape de la synthèse du composé **3G**. Les résultats du prétraitement présentés dans la figure 12 indiquent que les pourcentages en poids des lignines extraites varient entre 6 et 20 %m et les pourcentages en poids des dérivés de l'hémicellulose varient entre 7 et 24 %m par rapport à la quantité de bois initialement présente.

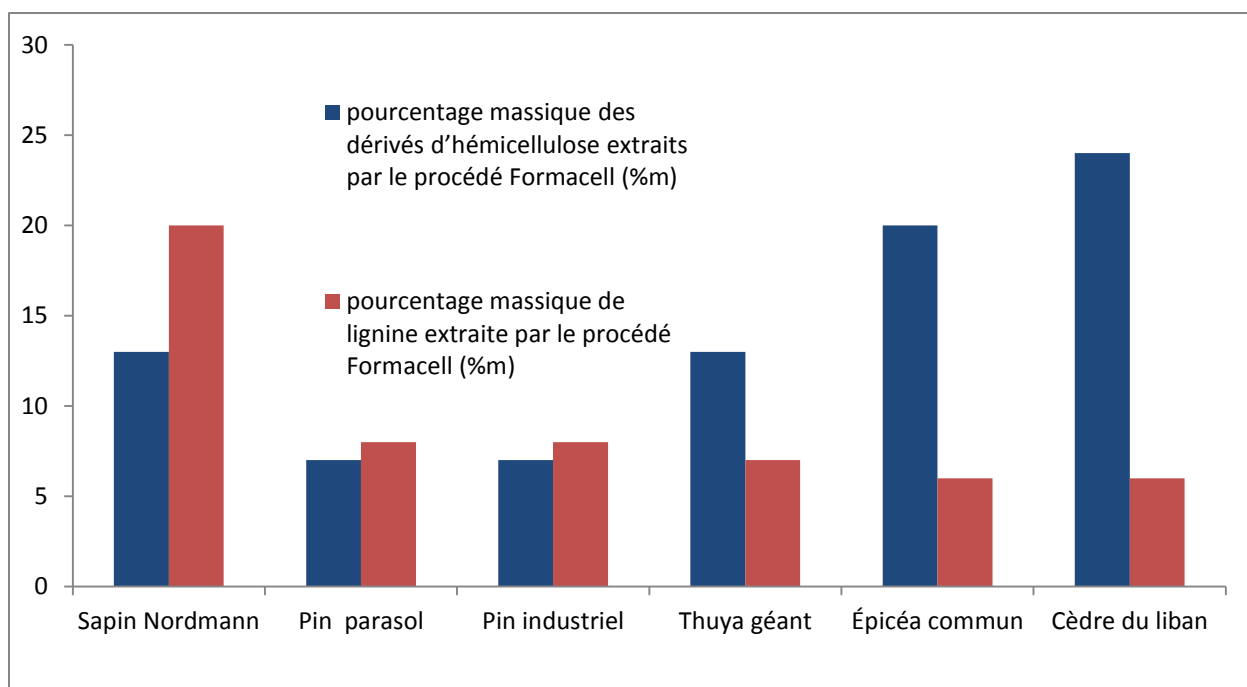


Figure 12. Pourcentages en poids des dérivés d'hémicellulose et des lignines extraits par le procédé Formacell à partir des espèces végétales appartenant au sous-embranchement des gymnospermes.

Ensuite, les lignines extraites ont été exposées aux conditions de dépolymérisation réductrice catalysée par $B(C_6F_5)_3$. L'utilisation de la lignine issue du pin parasol (*Pinus pinea*) et extraite par le procédé Formacell a conduit à la formation de **3G** avec 24 %m par rapport à la masse de lignine initialement introduite et ceci après 20 h à 25 °C, en présence de 305 %m de Et_3SiH et 25 %m de $B(C_6F_5)_3$. De même, les lignines issues du pin industriel, de l'épicéa commun et du cèdre du Liban ont fourni dans ces conditions le composé **3G** avec 18 - 25 % en poids de rendement (Fig. 13). Il est à noter qu'en se basant sur les analyse RMN et CG-SM, le produit **3G** constitue le composé aromatique majoritaire de la partie volatile du résidu de dépolymérisation, ce qui montre l'adéquation de la démarche adoptée pour l'obtention de produits purs à partir de la lignine et l'existence d'une convergence qui réduit le nombre de composés mono-aromatiques présents dans le mélange. Le traitement des lignines issues du sapin Nordmann ainsi que du thuya géant a conduit à l'obtention d'un mélange complexe de produits parmi lesquels le produit **3G** a été identifié.

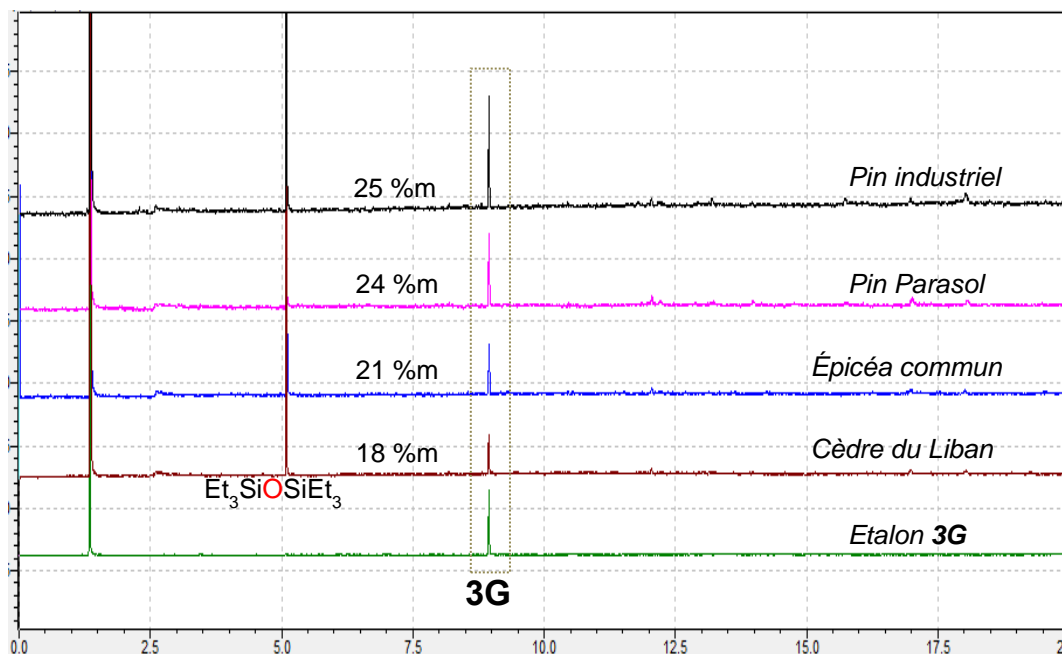
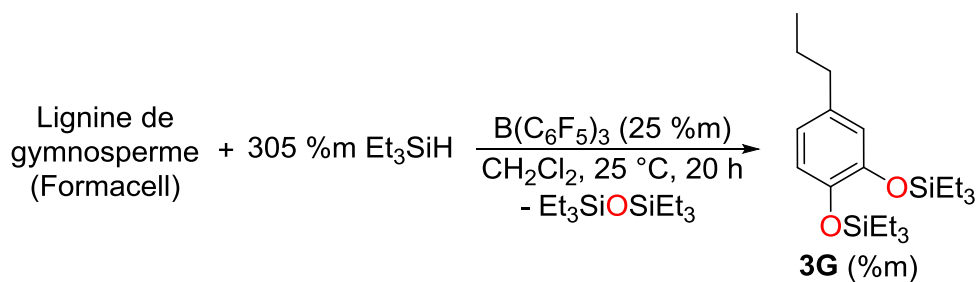


Figure 13. Dépolymérisation de la lignine issue des conifères en composé 3G au moyen du système B(C₆F₅)₃/Et₃SiH à 25 °C (Equation). Chromatogrammes CG-SM du résidu de dépolymérisation de la lignine extraite par le procédé Formacell et issue du pin industriel, du pin parasol, de l'épicéa commun, du cèdre du Liban et l'étalon 3G synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques.

IV.7.1.2. Analyses GPC et RMN 2D démontrant l'efficacité de la dépolymérisation de la lignine en 3G

Afin de démontrer l'efficacité de la dépolymérisation réductrice, des analyses de chromatographie d'exclusion stérique (GPC) ont été réalisées sur la lignine avant et après le processus de dépolymérisation. L'analyse par GPC de la lignine Formacell issue du pin parasol a confirmé que ce matériau polymère ne contient qu'une faible proportion de fragments de faible masse molaire (Fig. 14). L'analyse GPC de la solution brute après l'hydrosilylation de la lignine montre une diminution de la masse molaire moyenne (M_n) de l'échantillon ainsi qu'une polydispersité plus étroite pour les produits de dépolymérisation. En effet, la masse molaire (M_n) varie de 952 g.mol⁻¹ à 268 g.mol⁻¹, après le processus de dépolymérisation.

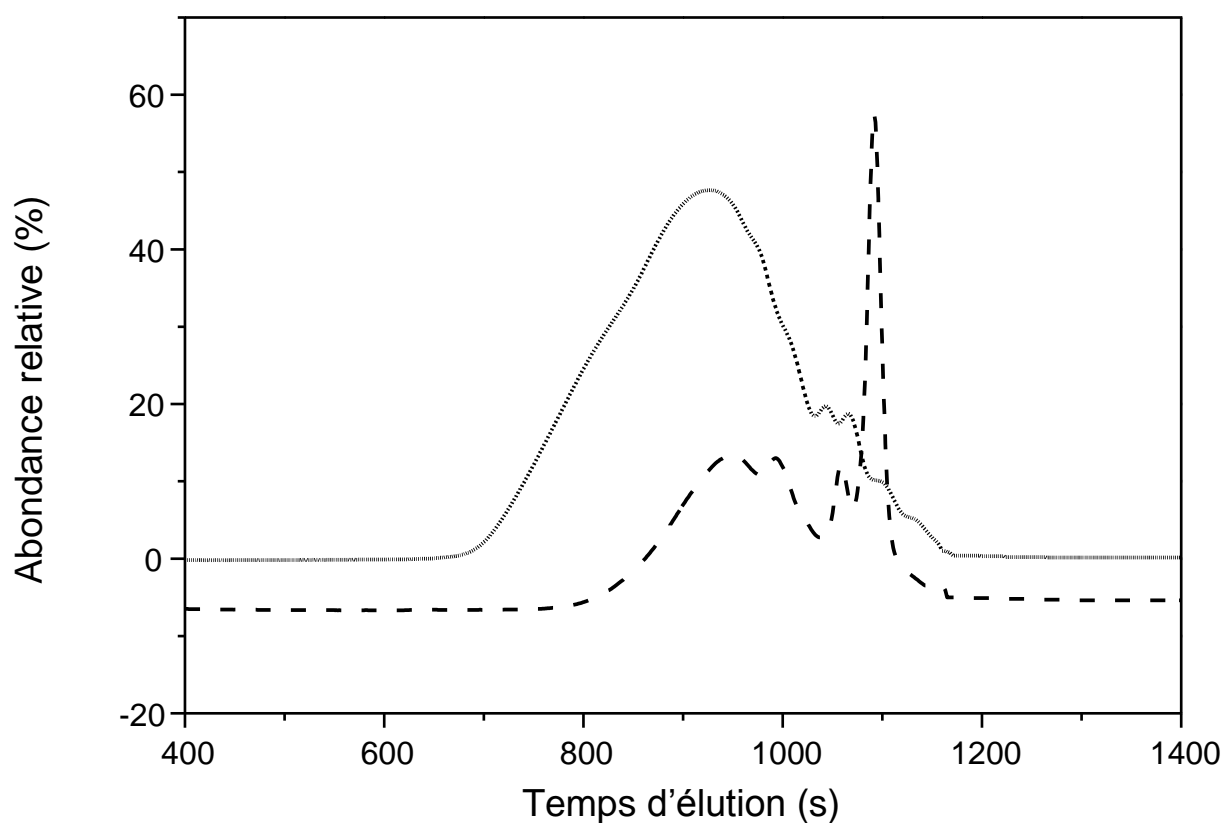


Figure 14. Chromatogrammes GPC de la lignine issue du pin parasol et extraite par le procédé Formacell (trait plein) et du brut réactionnel obtenu après la dépolymérisation réductrice convergente en utilisant 305 %m de Et_3SiH et 25 %m de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (20 h à 25 °C, dans CH_2Cl_2) (trait pointillé).

En outre, la spectroscopie RMN 2D HSQC a révélé l'existence des motifs $\beta\text{-O-4}$ et $\beta\text{-5}$ dans la lignine Formacell issue du pin parasol. De plus cette analyse indique que seuls les résidus de type G sont présent dans le matériau polymère alors que les résidus H et S sont absents (Fig. 15). Ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans la littérature pour les lignines organosolv.⁴⁵ Toutefois, le manque des signaux correspondants à d'autres motifs de la lignine indique la possibilité d'une extraction sélective des liaisons de type $\beta\text{-O-4}$ par le procédé Formacell, qui n'était pas précédemment décrite dans la littérature.

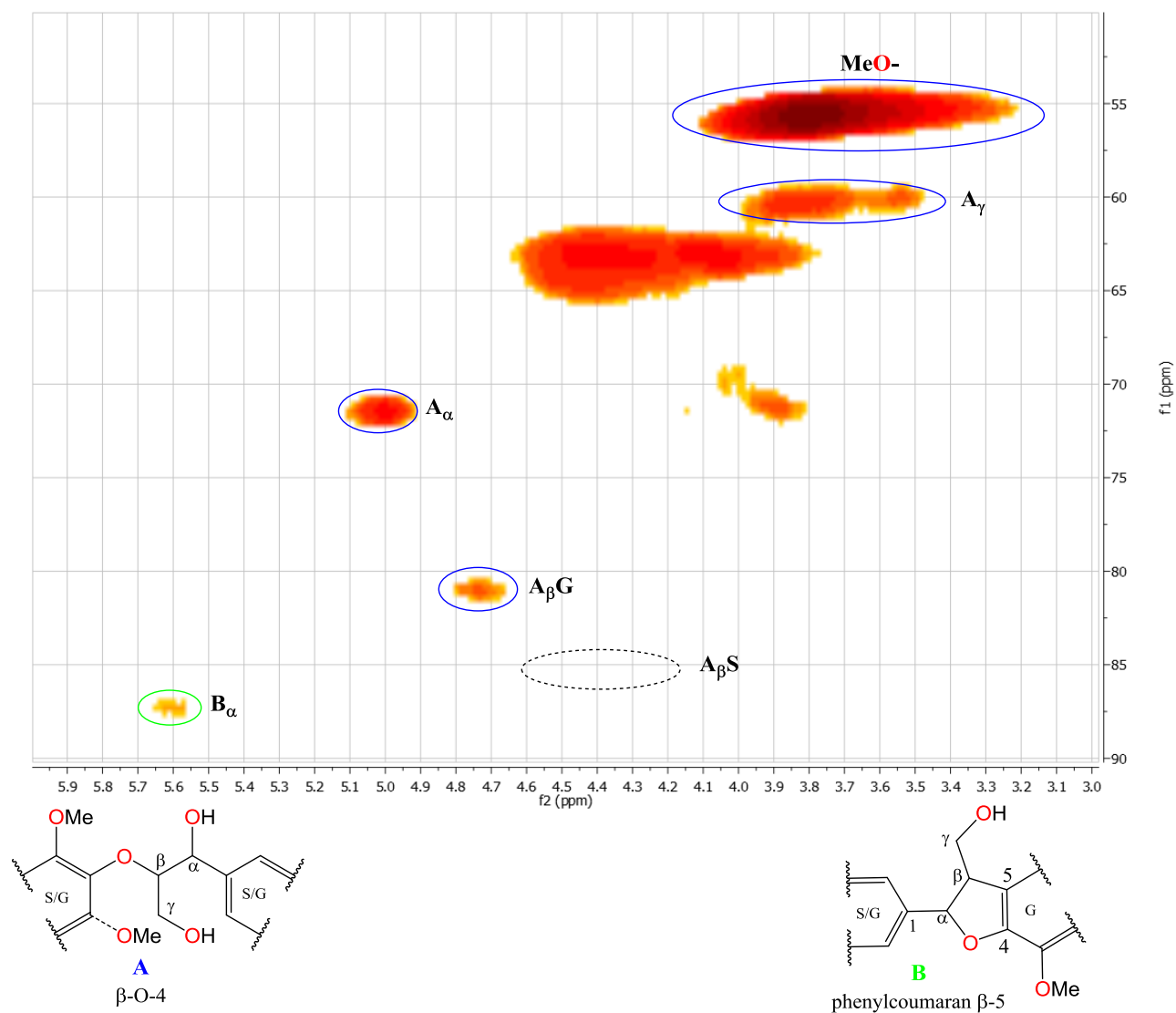


Figure 15. Partie du spectre HSQC obtenu lors de l'analyse de la lignine extraite par le procédé Formacell et issue du pin parasol (40 mg) dans un mélange 4:1 DMSO-*d*₆/pyridine-*d*₅.

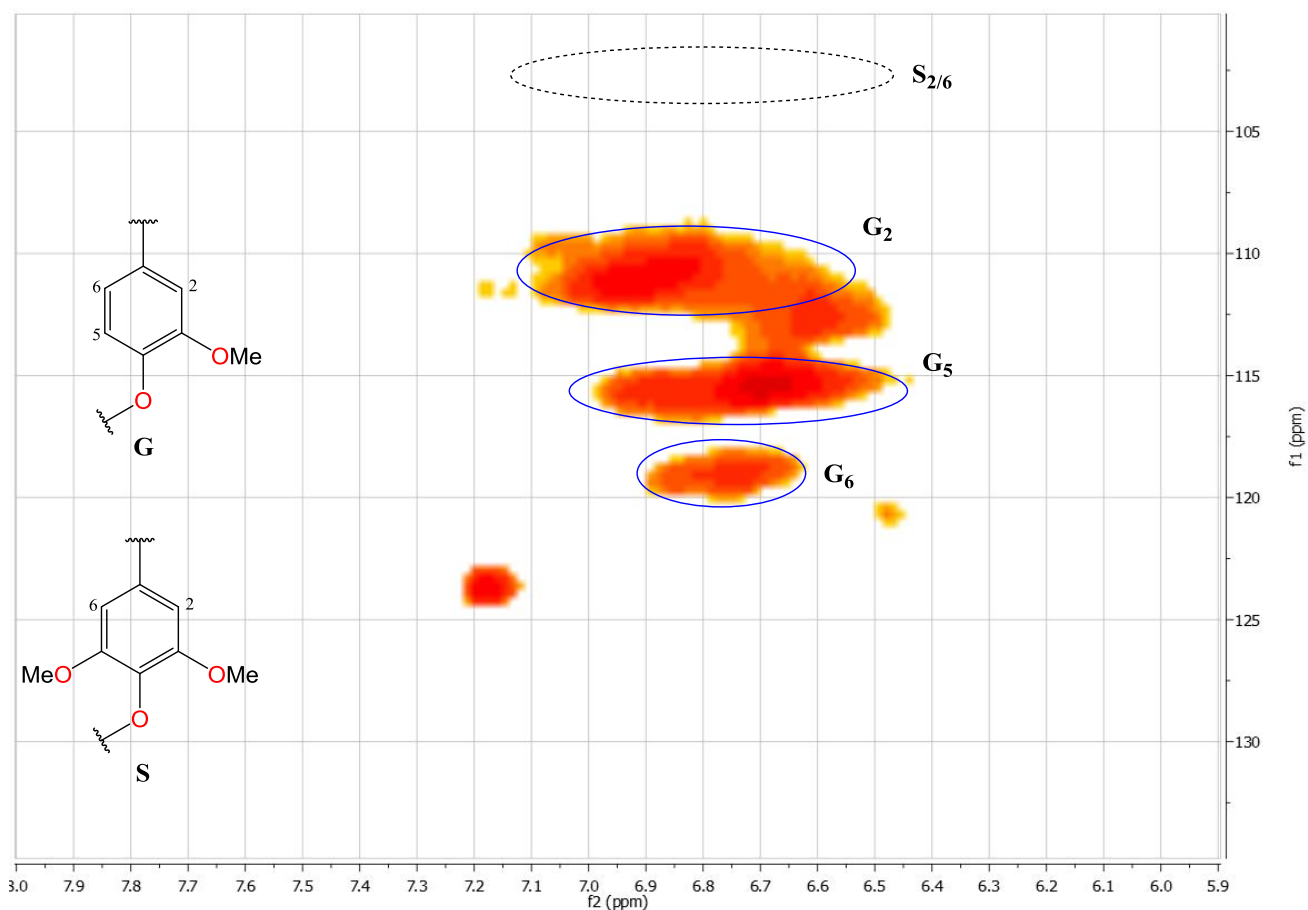


Figure 16. Partie du spectre HSQC obtenu lors de l'analyse de la lignine extraite par le procédé Formacell et issue du pin parasol (40 mg) dans un mélange 4:1 DMSO-*d*₆/pyridine-*d*₅.

La dépolymérisation de la lignine Formacell issue du pin parasol a ensuite été réalisée en employant les conditions expérimentales décrites pour la réaction de dépolymérisation de la lignine provenant des conifères et conduisant au composé **3G**. Le spectre obtenu montre l'absence de motifs β-O-4 dans le résidu de dépolymérisation et la formation des signaux spécifiques du composé **3G** (Fig. 16). Ceci confirme le clivage quantitatif des liaisons β-O-4 de la lignine pour former d'une manière sélective le composé **3G**.

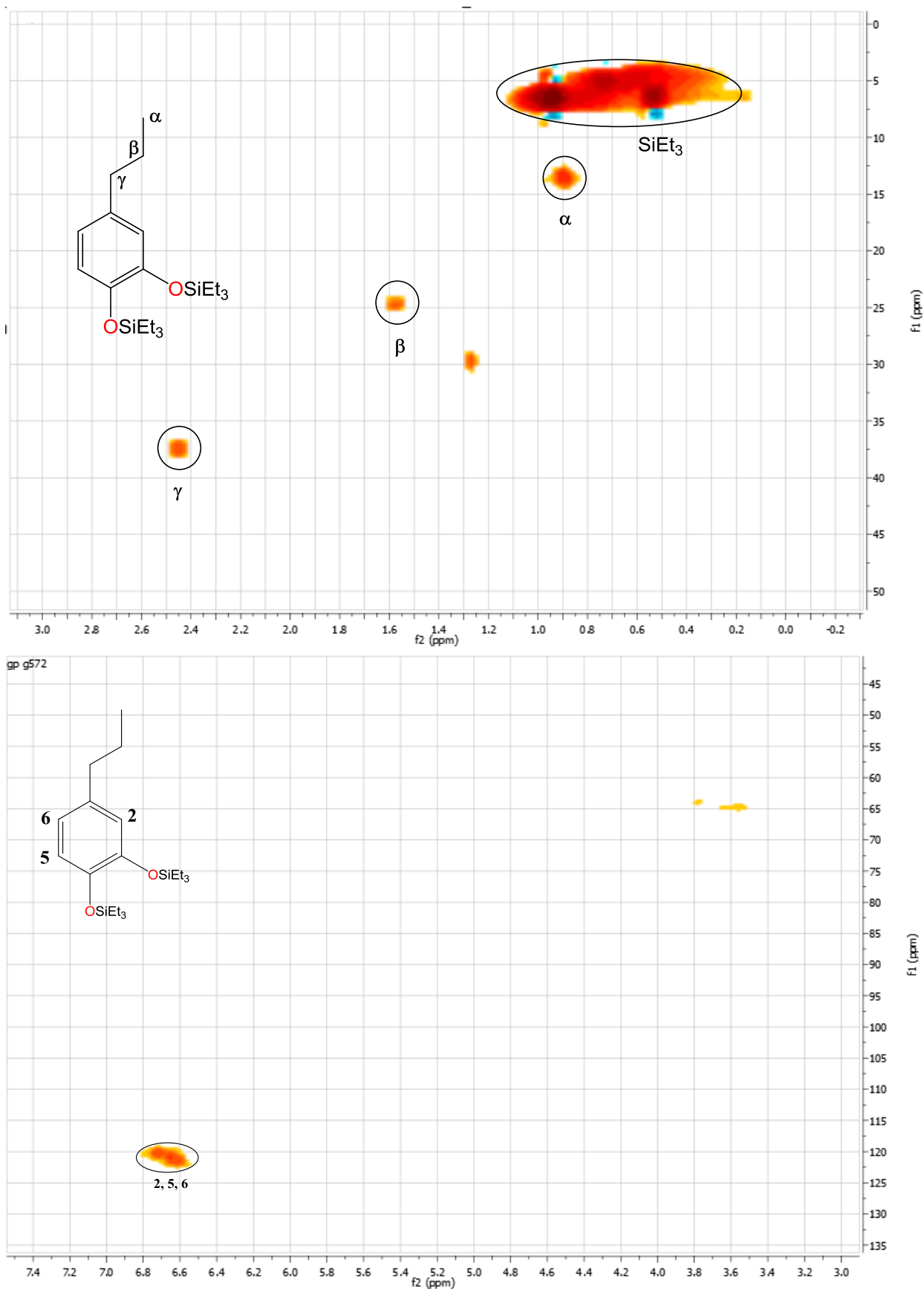


Figure 17. Parties du spectre HSQC obtenu lors de l'analyse du résidu de dépolymérisation de la lignine extraite par le procédé Formacell et issue du pin parasol

(40 mg) dans CD_2Cl_2 . Les conditions de dépolymérisation employées sont celles utilisées pour l'obtention du produit **3G** à partir de la lignine.

IV.7.1.3. Influence du procédé d'extraction de la lignine sur la sélectivité et le rendement en **3G**

Le procédé d'extraction a une influence notable sur le rendement ainsi que sur la sélectivité en composé **3G**. En effet, lorsque les lignines EOL, MOL et AOL sont traitées dans les conditions de dépolymérisation utilisées pour l'obtention de **3G** à partir de la lignine Formacell, le rendement en ce composé diminue jusqu'à 18, 12 et 4 %m/m bois respectivement (Schéma 9). De plus, à l'issue de la réaction de dépolymérisation réductrice de ces lignines, d'autres produits secondaires non identifiés ont été détectés par CG-SM dans la phase volatile. Cette grande sélectivité obtenue envers le produit **3G** dans le cas de l'utilisation de la lignine Formacell pourrait être le résultat de l'extraction spécifique des motifs β -O-4 sans l'induction de modifications structurales au niveau de ce motif. Ceci n'est pas le cas pour les autres méthodes qui permettent l'extraction d'une variété d'autres motifs et induisent la modification du motif β -O-4.⁴⁶

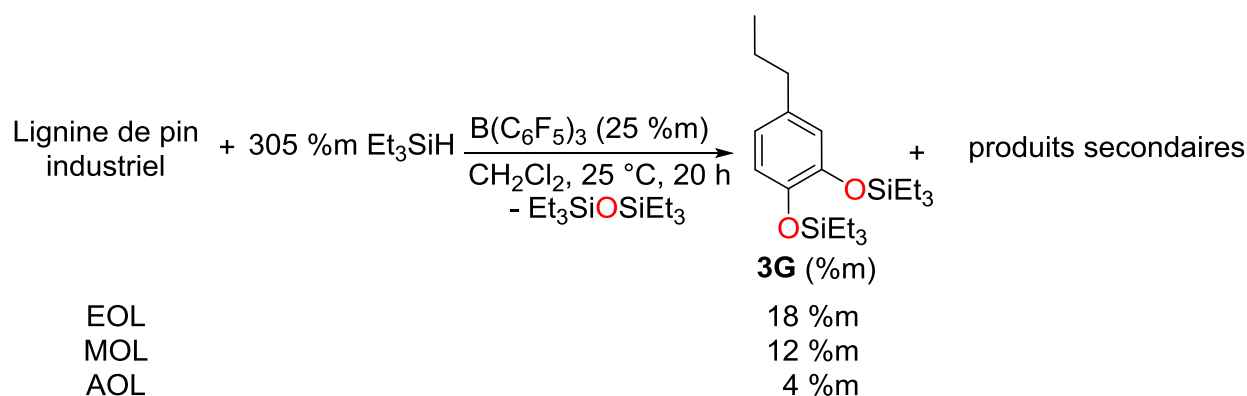


Schéma 9. Dépolymérisation en **3G** de la lignine issue des conifères et extraite par quelques procédés organosolv au moyen du système $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3/\text{Et}_3\text{SiH}$ à 25°C .

Un autre essai de dépolymérisation a été réalisé avec le système $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3/\text{Et}_3\text{SiH}$ en utilisant la lignine Kraft ré-extraite à l'aide du procédé Formacell. En mettant cette lignine dans les conditions de dépolymérisation décrites pour l'obtention du produit **3G**, aucune réaction n'a été observée. Ceci confirme que le procédé Kraft modifie fortement la structure de la lignine et contribue à la formation de liaisons C-C entre les unités mono-aromatiques. Comme les réactions de couplage sont irréversibles, ceci implique que la lignine Kraft ré-extraite par le procédé Formacell pourrait difficilement conduire à des produits mono-aromatiques après la

réaction de dépolymérisation puisque la majorité des cycles a déjà subi des réactions de couplage.

IV.7.1.4. Essais de dépolymérisation de la lignine avec le PMHS et le TMDS comme réducteurs

A la vue des avantages de l'utilisation du PMHS et du TMDS dans les réactions d'hydrosilylation,⁴⁷ (voir III.11) ces deux sources d'hydrure ont été employées dans la réaction de dépolymérisation réductrice de la lignine de pin industriel extraite par le procédé Formacell. Avec un large excès de TMDS (1880 %m) et 30 %m B(C₆F₅)₃ dans CD₂Cl₂, on observe la formation immédiate de gel. Néanmoins, quand le benzène est utilisé comme solvant, le produit propyle catéchol disilylé (analogue à **3G**) est détecté en RMN avec un rendement modeste de $\approx 9\%$ comparé au rendement de 25 %m obtenu avec Et₃SiH (Schéma 10).

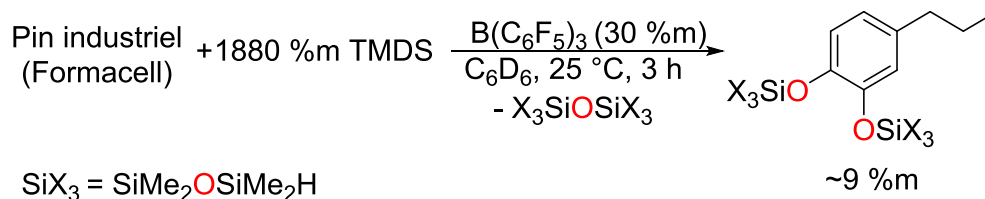


Schéma 10. Dépolymérisation de la lignine de pin industriel extraite par le procédé Formacell avec TMDS comme réducteur.

D'autre part, l'utilisation de PMHS conduit à la formation rapide d'un gel qui augmente la viscosité de la solution et rend la réaction difficile. Le chauffage de la solution, la variation de la quantité de catalyseur ainsi que le changement de la nature du solvant n'ont pas permis d'éviter la formation d'un gel. Ces observations sont en accord avec celles notées lors de l'utilisation du PMHS pour la réduction du composé modèle **13b** de motif β -O-4 de la lignine (voir III.11).

IV.7.2. Obtention du produit 4G à partir de la lignine

La perte de fonctionnalités chimiques associée à la désoxygénation réductrice pourrait constituer un inconvénient pour la réaction de dépolymérisation réductrice de la lignine.⁴⁸ La présence d'une fonctionnalité sur la chaîne propyle du composé **3G** pourrait contribuer à l'augmentation de la réactivité chimique de la partie aliphatique de la molécule. Le problème est de conserver le phénomène de convergence tout en gardant cette fonctionnalité.

Cependant, l'observation du composé **4G** comme intermédiaire réactionnel lors de la dépolymérisation de la lignine en **3G** suggère la possibilité de produire sélectivement **4G** à partir de la lignine en optimisant les conditions opératoires de la réaction d'hydrosilylation.

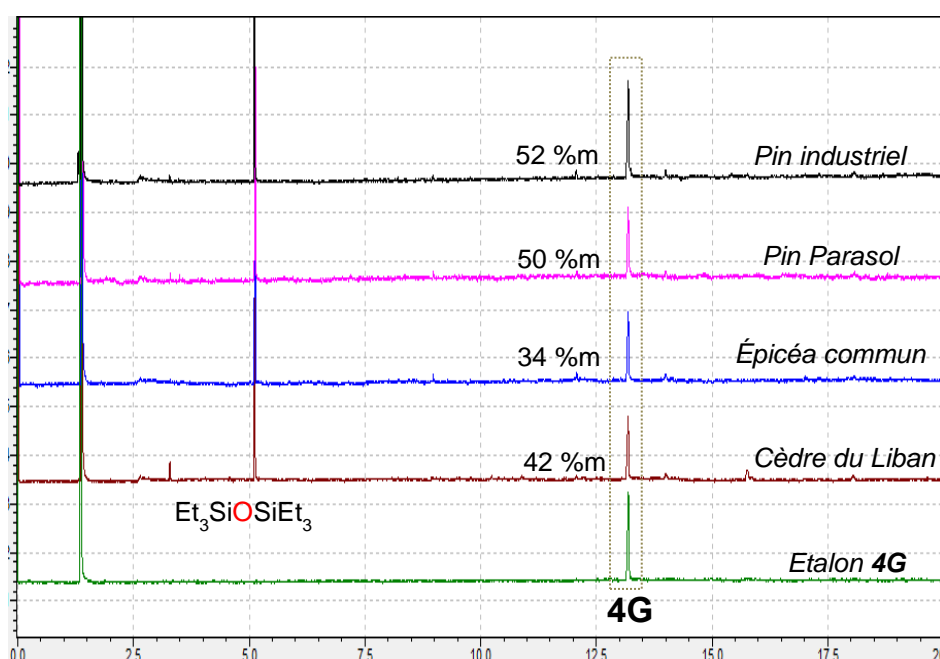
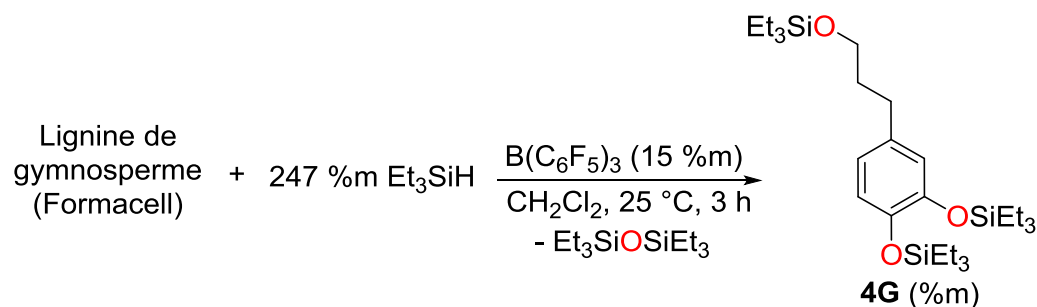


Schéma 11. Dépolymérisation de la lignine issue des conifères en **4G** à 25 °C avec le système B(C₆F₅)₃/Et₃SiH (Equation). Chromatogrammes CG-SM du résidu de dépolymérisation de la lignine extraite par le procédé Formacell et issue du pin industriel, du pin parasol, de l'épicéa commun, du cèdre du Liban et chromatogramme de l'étalon **4G** synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques.

L'optimisation des conditions réactionnelles dans le but d'obtenir le composé **4G** à partir de la dépolymérisation de la lignine Formacell a été réalisée en se basant sur les résultats obtenus dans le cas de la dépolymérisation de la lignine de peuplier d'Italie avec le système B(C₆F₅)₃/Et₃SiH. Le traitement des lignines Formacell issues de pin industriel, épicéa commun, cèdre du Liban et pin parasol avec 247 %m de Et₃SiH et 15 %m de B(C₆F₅)₃ a conduit à la formation de **4G** après 3 h à 25 °C (Schéma 11). Les analyses CG-SM du brut réactionnel indiquent que **4G** est le produit mono-aromatique majoritaire et qu'il est obtenu

avec des rendements variant entre 34 et 52 %m/m lignine selon l'espèce à partir de laquelle la lignine est issue. Ces observations indiquent la grande sélectivité de la méthode de dépolymérisation envers un produit donné, avec la possibilité d'obtenir un même produit à partir des lignines issues de différentes espèces végétales. De plus, cette méthode est versatile car elle permet l'obtention de deux types de molécules aromatiques avec une grande sélectivité et ceci en optimisant les conditions de dépolymérisation.

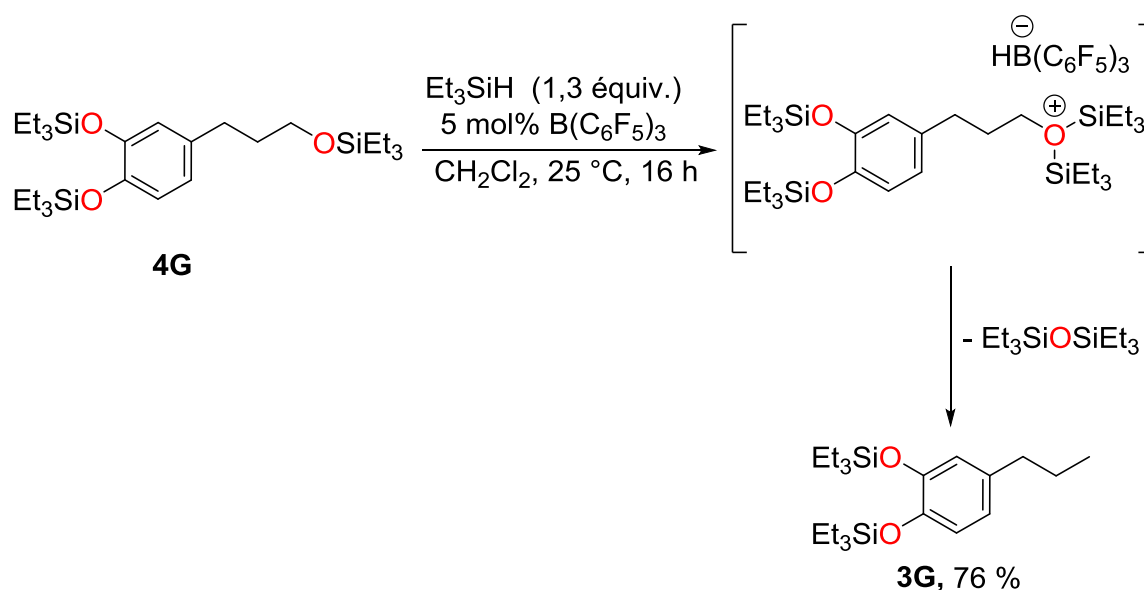


Schéma 12. Désoxygénation du composé **4G** en **3G** passant par l'intermédiaire oxonium.

Il est à noter que l'obtention du composé **4G** à partir de la lignine est en accord avec la réaction de clivage du modèle **13b** à l'aide du système $B(C_6F_5)_3/Et_3SiH$ qui conduit au même produit (voir IV.4). La quantité catalytique utilisée pour l'obtention de **4G** (15 %m) est plus faible que celle conduisant au produit **3G** (25 %m). De plus, les rendements obtenus dans le cas de la dépolymérisation de la lignine en **4G** sont plus élevés (≈ 44 %m) que ceux trouvés pour **3G** (≈ 22 %m). Ceci peut être dû au fait que la réaction de désoxygénation de l'éther silylé de **4G** en **3G** est plus lente et plus difficile à réaliser que la réaction de clivage des éthers alkyle-aryle. Cette différence de réactivité est essentiellement due à la plus grande contrainte stérique des groupements $SiEt_3$ du silyl-éther qui rendent plus difficile la deuxième silylation de l'oxygène présent sur la chaîne alkyle pour former l'intermédiaire oxonium. (Schéma 12). Ceci est en accord avec les résultats observés dans la réduction des modèles de la lignine qui nécessitait l'emploi d'une charge catalytique plus élevée pour réaliser la désoxygénation des alcools silylés (voir III.9).

IV.7.3. Marquage isotopique de la lignine

Afin d'étudier le mécanisme de formation des produits **3G** et **4G**, la lignine issue du pin industriel a été traitée avec Et_3SiD en utilisant les conditions spécifiques à l'obtention de chacun des deux composés en question. Les réactions de dépolymérisation réductrice de la lignine ont conduit à la formation des produits **[2,3-D₂]-4G** et **[1,2,3-D₃]-3G** (Schéma 9). Ces deux produits sont de même issus du traitement du modèle **13b** de motif β -O-4 de la lignine (voir partie IV.4). L'incorporation des atomes de deutérium dans les positions α et β pour former l'intermédiaire **[2,3-D₂]-4G** indique que la dépolymérisation réductrice se fait par une désoxygénation de ces deux positions sans réarrangement du groupement phényle. Cette analogie entre la réduction de **13b** et celle de la lignine montre que le mécanisme responsable de la coupure réductrice du modèle **13b** de motif β -O-4 peut être transposé à la dépolymérisation de la lignine.

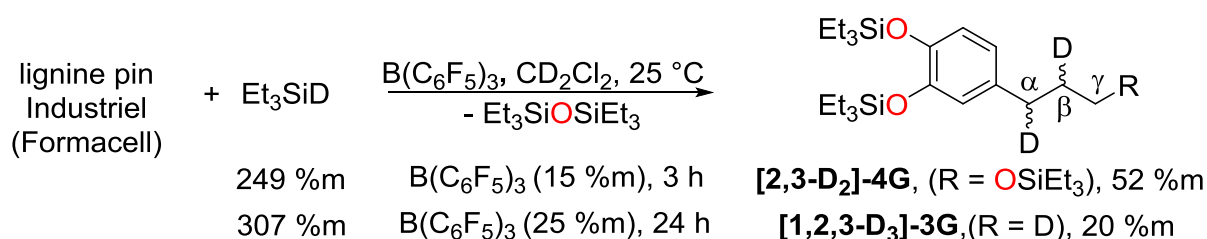


Schéma 13. Dépolymérisation réductrice de la lignine de pin industriel extraite par le procédé Formacell avec $\text{Et}_3\text{SiD}/\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$.

IV.7.4. Obtention des produits **3S** et **4S** à partir de la lignine

3S et **4S** sont les produits analogues de **3G** et **4G** issus de la réaction de dépolymérisation des résidus S. La formation sélective de ces deux produits a été étudiée en utilisant la démarche de dépolymérisation réductrice convergente (CALRED) décrite pour la synthèse des produits **3G** et **4G** à partir de la lignine. Il est connu que les espèces appartenant au sous-embranchement des angiospermes contiennent essentiellement des lignines de type GS et HGS.^{3, 49} De plus, le résidu S est généralement le composant majoritaire de ces types de lignine (voir IV.3.1). Par exemple, le hêtre commun (*Fagus sylvatica*) et l'Eucalyptus commun (*Eucalyptus globulus*) possèdent des lignines contenant un pourcentage de résidus S supérieur à 75 % (Tableau 5).

Tableau 5. Quelques exemples de composition de lignines issues du sous-embranchement des angiospermes.

Nom commun	Nom binomial	Sous-embranchement	% lignine	G	S	H
Gommier rose ⁴⁰	<i>Eucalyptus grandis</i> (analyse du bois)	Angiospermes	27	27	69	4
Bouleau pendant ⁴⁰	<i>Betula pendula</i> (analyse du bois)	Angiospermes	22	29	69	2
Hêtre Commun ³⁹	<i>Fagus sylvatica</i> (extraction par le procédé kraft)	Angiospermes	-----	25	72	3
Eucalyptus commun ⁴⁰	<i>Eucalyptus globulus</i> (analyse du bois)	Angiospermes	22	14	84	2

Les espèces suivantes : prunier-cerise (*Prunus cerasifera*), peuplier d'Italie (*Populus nigra*), hêtre commun (*Fagus sylvatica*), bouleau pendant (*Betula pendula*), chêne vert (*Quercus ilex*), palmier-dattier (*Phoenix dactylifera*), platane hybride (*Platanus x acerifolia*), gommier des rivières (*Eucalyptus camaldulensis*) et ébène d'Afrique (*Diospyros crassiflora*), toutes issues du sous-embranchement des angiospermes, ont été testées. (voir Partie Expérimentale 5.1.1). Les lignines de ces espèces ont été extraites en utilisant le procédé Formacell. Les pourcentages en poids des lignines extraites varient de 7 à 18 %m et les pourcentages en poids obtenus en dérivés d'hémicellulose varient de 11 à 35 %m par rapport à la quantité de bois initiale (Fig. 17). De plus, les pourcentages en poids des lignines extraites à partir des espèces d'angiospermes sont en général plus élevés que ceux obtenus avec les espèces issues du sous-embranchement des gymnospermes (Fig. 12). Cela est probablement dû au fait que les angiospermes possèdent une teneur plus élevée en motifs α -O-4. Ces motifs sont facilement clivables par les méthodes de prétraitement du bois.⁵⁰

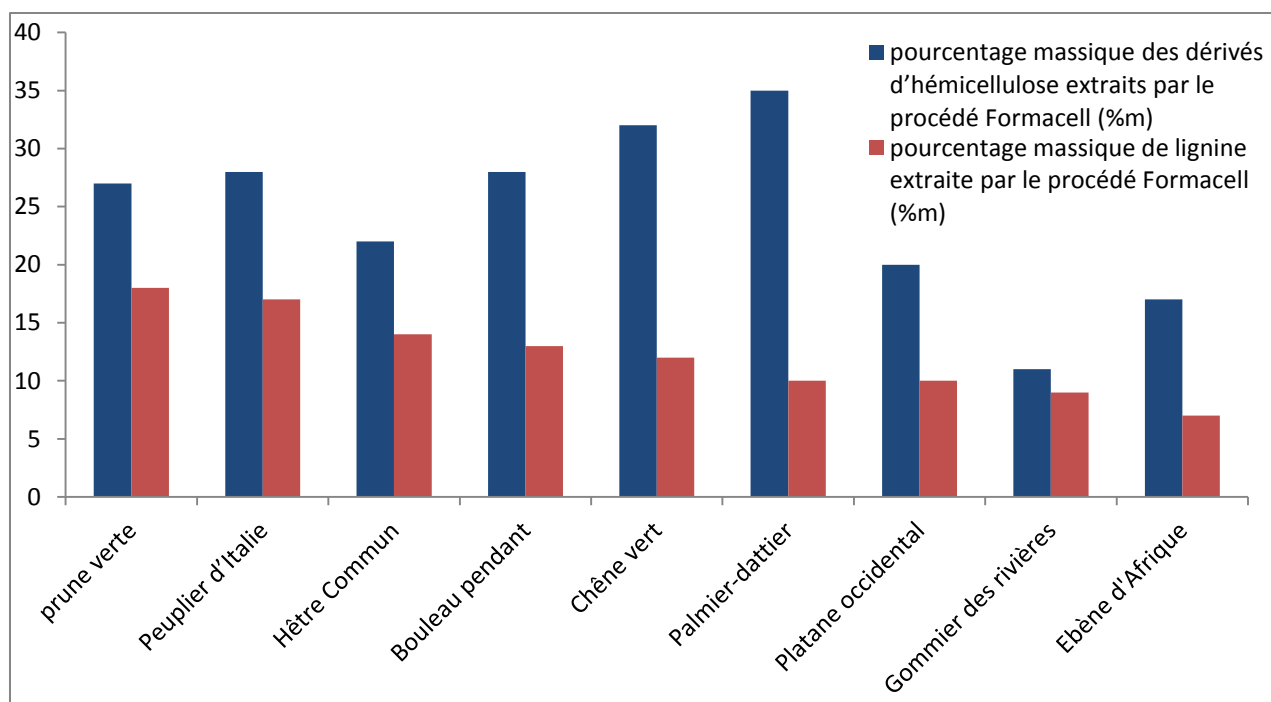


Figure 18. Pourcentages en poids des dérivés d'hémicellulose et des lignines extraites par le procédé Formacell à partir des espèces végétales appartenant au sous-embranchement des angiospermes.

Après le prétraitement, les lignines issues des espèces extraites par le procédé Formacell ont été soumises aux conditions de l'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$. L'addition de 305 %m de Et_3SiH et de 30 %m de $B(C_6F_5)_3$ à une suspension de lignine dans CH_2Cl_2 a entraîné la dissolution complète du polymère après 20 h d'agitation à 25 °C. Les analyses CG-SM des résidus réactionnels confirment la formation de **3S** et de **3G** dans le milieu. L'existence de **3G** comme produit secondaire reflète la coexistence des résidus S et G dans le bois naturel et indique la spécificité de la réaction de dépolymérisation par rapport aux liaisons clivables indépendamment du type de résidu présent dans la lignine. Dans le cas du bouleau pendant, du hêtre commun, du peuplier d'Italie, du chêne vert et du platane hybride, la dépolymérisation conduit à l'obtention majoritaire de **3S** et **3G** dans la phase volatile. Les pourcentages massiques de **3S** varient de 23 à 51 %m et ceux de **3G** varient entre 6 et 15 %m/m lignine (Fig. 19). Dans le cas de la dépolymérisation des lignines issues des espèces prunier-cerise, palmier-dattier, gommier des rivières et ébène d'Afrique, des mélanges complexes de produits ont été obtenus (Tableau 6). Les composés **3S** et **3G** ont été détectés mais ne constituent pas les produits majoritaires de la phase volatile. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'essai de la dépolymérisation de la lignine issue du chêne vert et extraite à l'aide de l'éthanol (EOL), ce qui montre l'importance de la méthode d'extraction pour l'obtention de produits purs à partir de la lignine (Tableau 6).

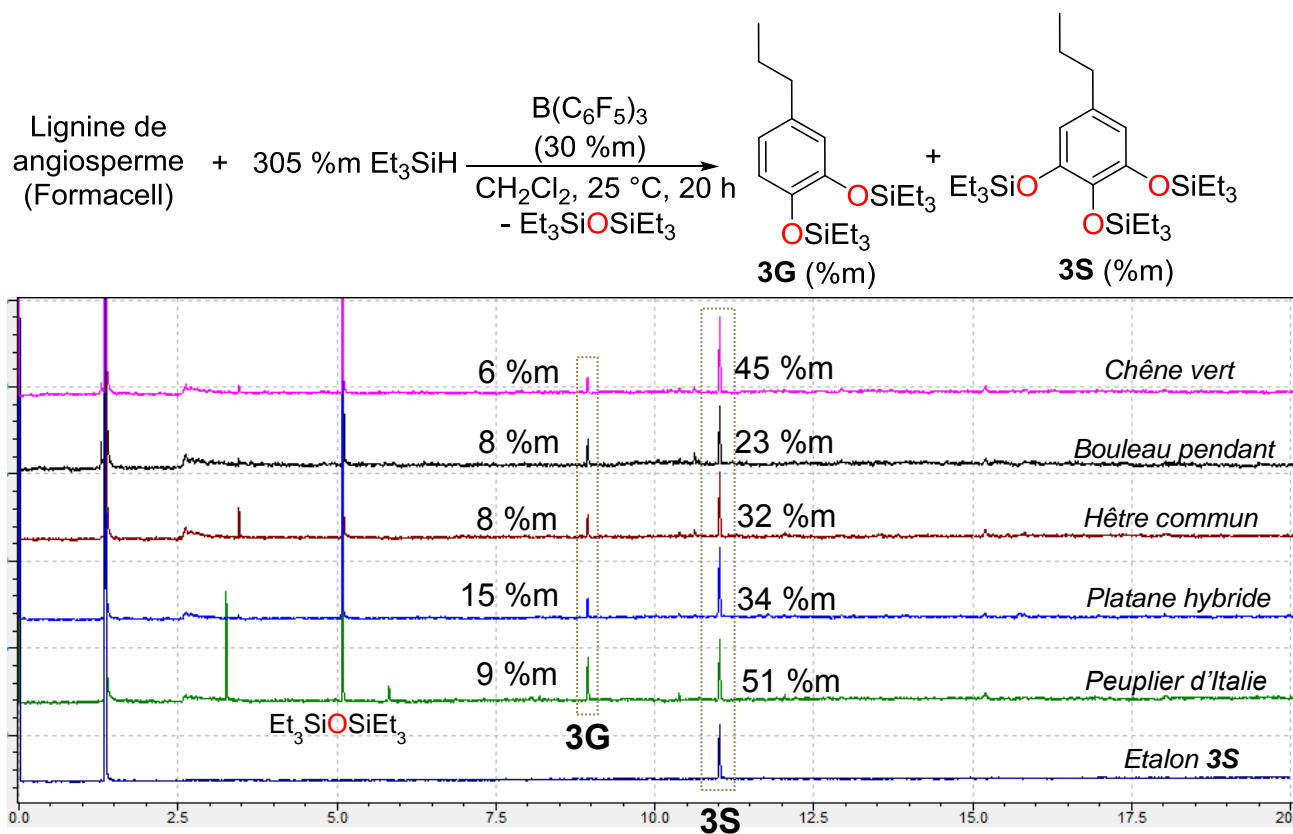


Figure 19. Dépolymérisation de la lignine issue des angiospermes en 3S à 25 °C en utilisant le système B(C₆F₅)₃/Et₃SiH (Equation). Chromatogrammes GC-MS du résidu de dépolymérisation des lignines extraites par le procédé Formacell et issues du bouleau pendant, du hêtre commun, du peuplier d'Italie, du chêne vert, du platane hybride et chromatogramme de l'étalon 3S synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques.

D'autre part, des analyses HSQC ont été effectuées pour confirmer l'occurrence d'un processus de dépolymérisation. L'analyse d'un échantillon de lignine Formacell provenant du chêne vert a révélé la présence à la fois de résidus syringyle S et guaiacyle G liés principalement par des liaisons β-O-4 (Fig. 19 - 20). Ces résultats peuvent être corrélés aux analyses des lignines organosolv décrites dans la littérature.⁴⁵

Tableau 6. Dépolymérisation de la lignine issue des angiospermes avec les conditions de dépolymérisation employées pour l'obtention du composé 3S.

Espèce	Méthode d'extraction	Composé	Composé	Composé	Composé
		4G (%m)	3G (%m)	4S (%m)	3S (%m)
Prunier-ceriser	Formacell	10	1	98	6
Palmier dattier	Formacell	10	-----	-----	78
Gommier des rivières	Formacell	-----	6	-----	23
Ebène d'afrique	Formacell	4	9	30	8
Chêne vert	EOL	-----	10	-----	35

Dans tous les cas représentés dans le tableau des composés secondaires ont été observés dans la phase volatile.

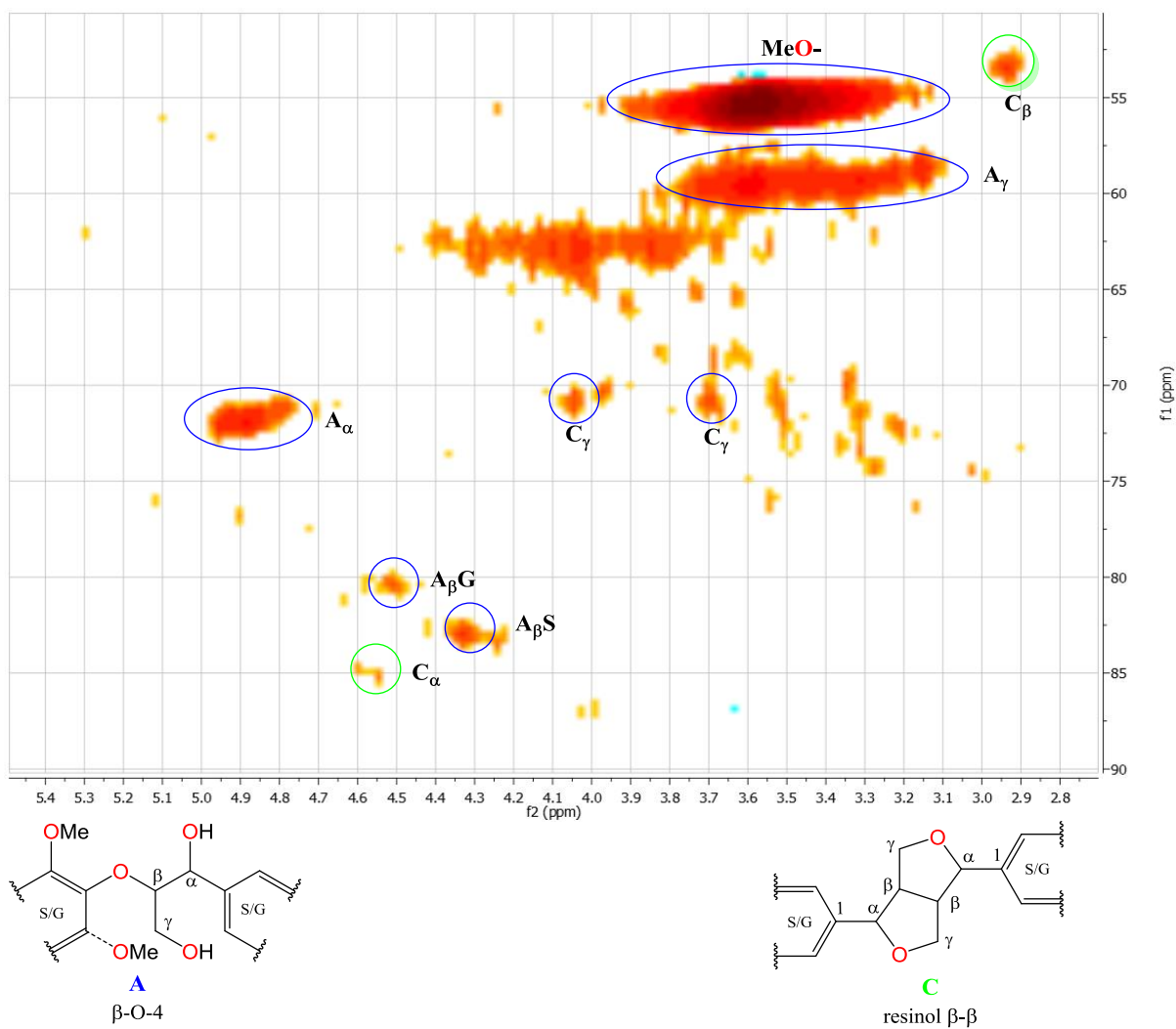


Figure 19. Partie du spectre HSQC obtenu lors de l'analyse de la lignine extraite par le procédé Formacell et issue du chêne vert (40 mg) dans un mélange 4:1 DMSO-*d*₆/pyridine-*d*₅.

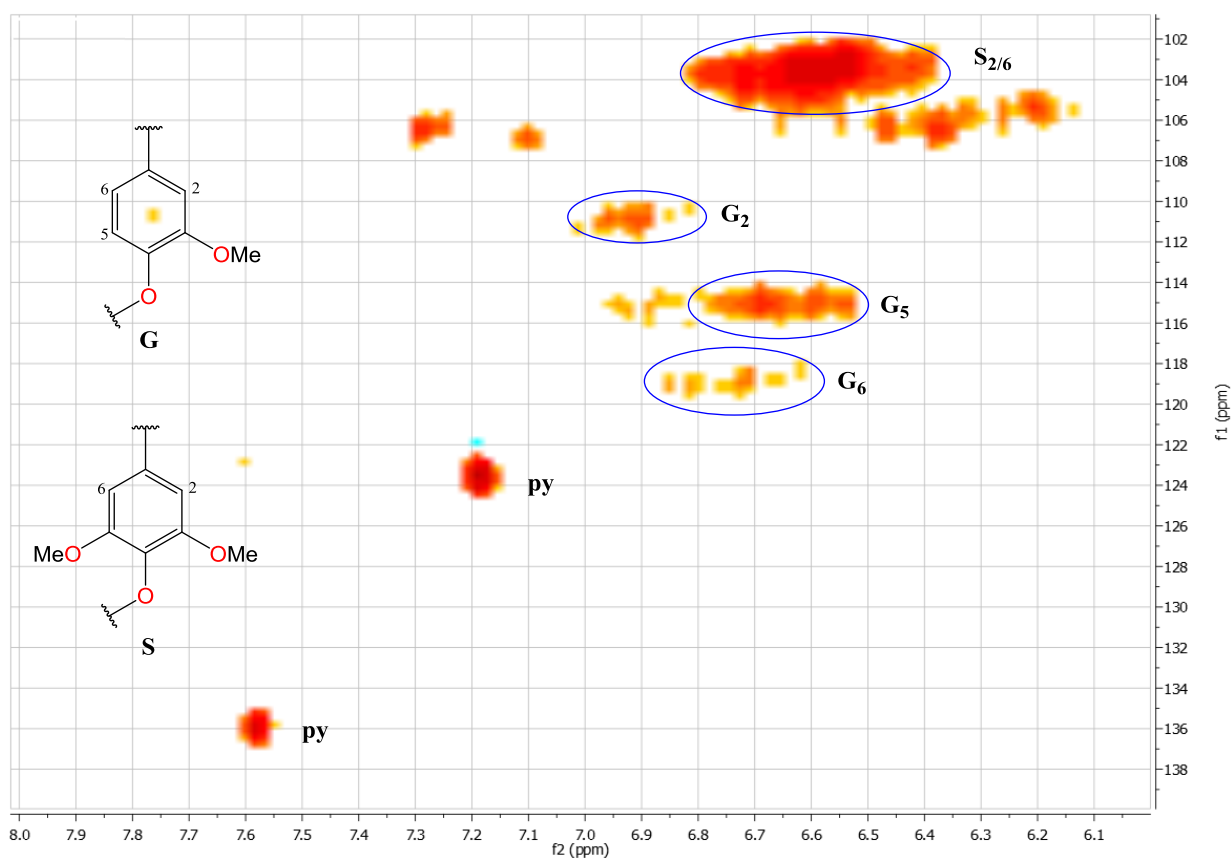


Figure 20. Partie du spectre HSQC obtenu lors de l'analyse de la lignine extraite par le procédé Formacell et issue du chêne vert (40 mg) dans un mélange 4:1 DMSO- d_6 /pyridine- d_5 .

A la fin de la réaction d'hydrosilylation conduisant à **3S**, l'analyse du résidu réactionnel révèle la présence des signaux des composés **3S** et **3G** et l'absence des signaux correspondant aux liens β -O-4 (Fig. 20). Ceci implique que les composés **3S** et **3G** sont essentiellement issus de la dépolymérisation des liaisons β -O-4 de la lignine.

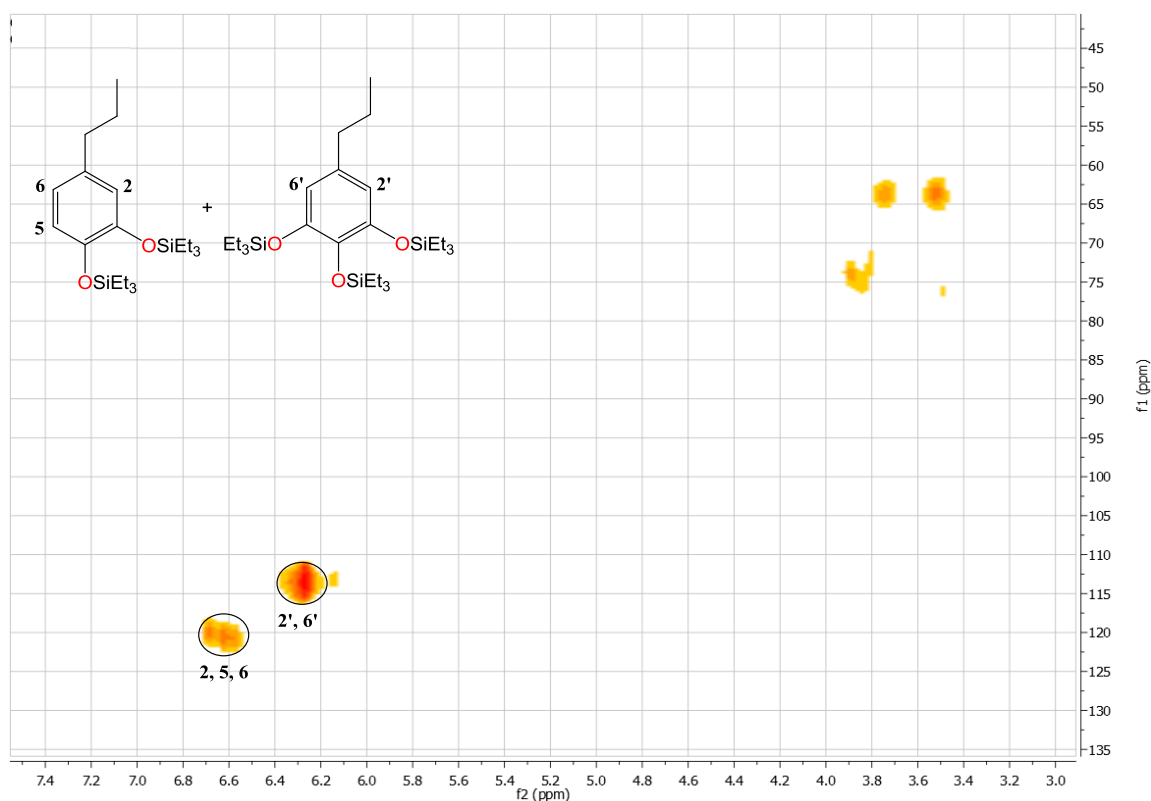
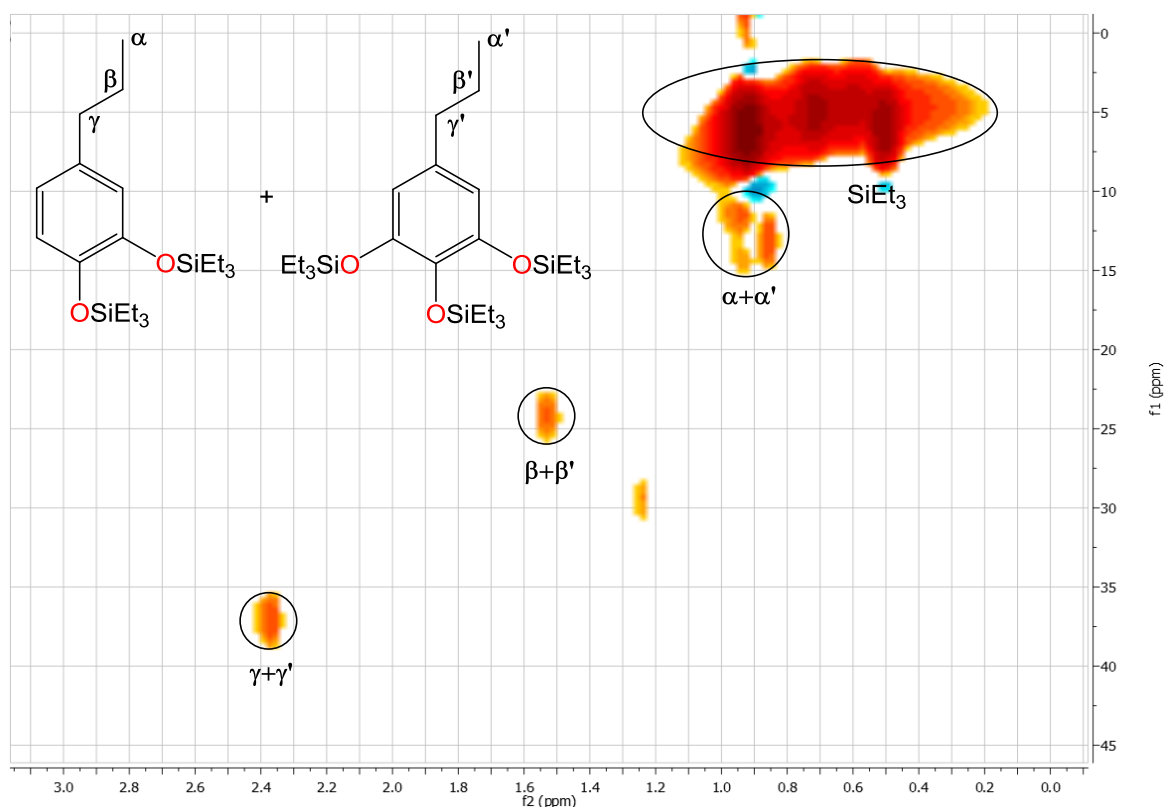


Figure 21. Parties du spectre HSQC obtenu lors de l'analyse du résidu de dépolymérisation de la lignine extraite par le procédé Formacell et issue du chêne vert (40 mg) dans CD_2Cl_2 . Les conditions de dépolymérisation employées sont celles utilisées pour l'obtention du produit 3S à partir de la lignine.

De plus, et par analogie avec les produits **3G** et **4G**, le produit **4S** possédant une fonctionnalité sur la chaîne propyle peut également être isolé, en contrôlant les conditions expérimentales de la dépolymérisation. Comme représenté sur la Figure 22, **4S** est le composé mono-aromatique majoritaire issu de la réaction d'hydrosilylation des lignines Formacell provenant du bouleau pendant, du hêtre commun, du peuplier d'Italie, du chêne vert et du platane hybride. En effet, la dépolymérisation de ces lignines en présence d'une quantité limitée d'hydrosilanes (254 %m de Et₃SiH) et une charge catalytique de 20 %m conduit à des rendements en **4S** de 50 – 126 %m/m lignine. Il est à noter que comme dans le cas de l'obtention de **3S**, le composé **4G** a été identifié comme le principal produit secondaire mono-aromatique issu de la réaction de dépolymérisation.

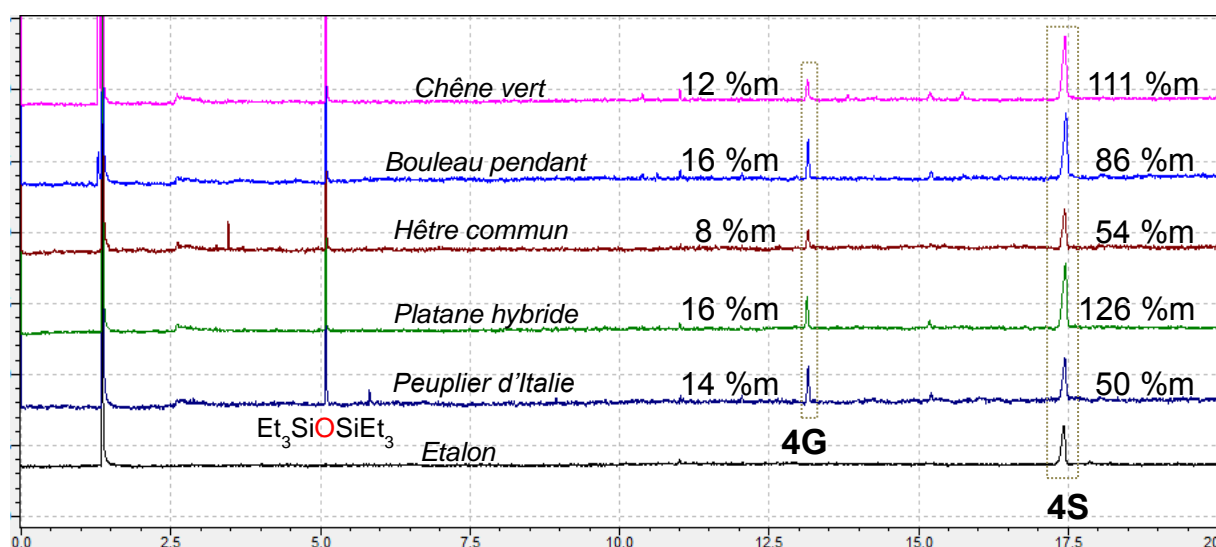
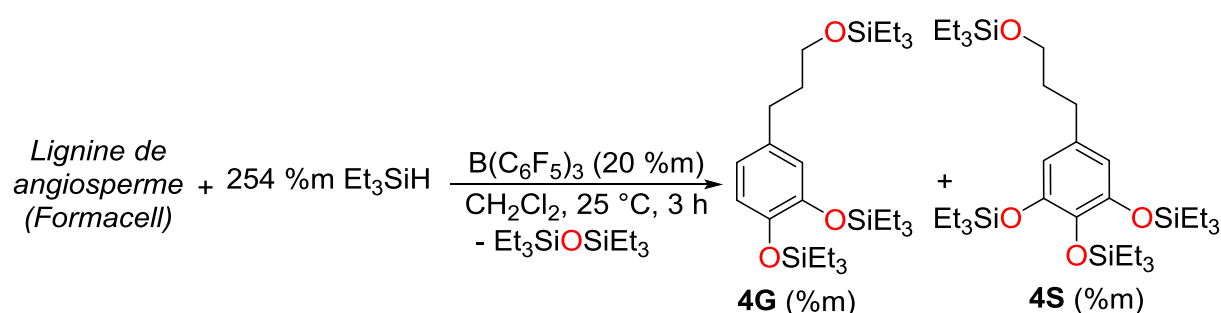




Figure 22. Dépolymérisation de la lignine issue des angiospermes en **4S** à 25 °C avec le système B(C₆F₅)₃/Et₃SiH (Equation). Chromatogrammes CG-SM du résidu de dépolymérisation des lignines extraites par le procédé Formacell et issues du bouleau pendant, du hêtre commun, du peuplier d'Italie, du chêne vert, du platane hybride et chromatogramme de l'étalon **4S** synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques.

De plus, les rendements obtenus dans le cas de la dépolymérisation de la lignine en **4S** sont plus élevés (≈ 85 %m) que ceux trouvés pour **3S** (≈ 37 %m) avec un taux catalytique plus

faible (20 %m pour **4S** contre 30 %m pour **3S**). Cette similarité avec les résultats obtenus dans le cas de la dépolymérisation des conifères en **3G** et **4G** est essentiellement due au fait que la réaction de désoxygénation de l'éther silylé de **4S** en **3S** est plus lente et plus difficile que la réaction de clivage des alkyl-aryl-éthers (voir IV.7.2).

Tableau 7. Résumé des résultats de la conversion catalytique des lignines issues des angiospermes et des gymnospermes en 3G, 4G, 3S et 4S.

	Espèces	Et ₃ SiH (%m)	B(C ₆ F ₅) ₃ (%m)	Temps de réaction (h)	Produit majoritaire	Rendement (%m/m lignine)*
	Lignine issue des gymnospermes: pin industriel, pin parasol, épicéa commun et cèdre du Liban.	247	15	3	4G	34 – 52
		305	25	20	3G	18 – 25 (19)
	Lignine issue des angiospermes: bouleau pendant, hêtre commun, peuplier d'Italie, chêne vert et platane hybride.	254	20	3	4S	50 – 126 (90)
		305	30	20	3S	23 – 51

* Les rendements isolés sont indiqués entre parenthèses (*vide infra*).

Enfin, les résultats obtenus montrent la possibilité d'obtention de quatre composés distincts à partir de la lignine. La sélectivité envers un produit donné est contrôlée à travers le choix des propriétés initiales de la lignine de départ, combiné à une optimisation des conditions de dépolymérisation réductrice convergente (Tableau 7). De plus, cette méthode présente une grande versatilité vis-à-vis des produits et des sources de lignines employées. En effet, quatre produits distincts peuvent être obtenus avec une grande sélectivité à partir d'une large gamme d'espèces végétales appartenant à des rangs taxinomiques similaires.

IV.8. Hydrolyse et purification des produits issus de la dépolymérisation de la lignine

IV.8.1. Purification des produits mono-aromatiques issus de la dépolymérisation convergente de la lignine

L'un des principaux avantages de la méthodologie de dépolymérisation convergente de la lignine est l'obtention d'une distribution très restreinte de produits mono-aromatiques. Les principaux produits secondaires sont des dimères comportant des liaisons non clivables ou modifiables présentes dans la lignine (voir IV.6.3). Ceci facilite la purification des produits mono-aromatiques obtenus car ils possèdent des propriétés physico-chimiques très différentes des produits secondaires. En utilisant des méthodes classiques de purification comme la distillation fractionnée ou la chromatographie sur colonne de silice, les produits mono-aromatiques peuvent être purifiés de façon efficace. En effet, le résidu brut de dépolymérisation de la lignine Formacell issue du pin industriel a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/CH₂Cl₂ (8/2) comme éluant (Fig. 23). Le produit pur **3G** a été obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 19 %m/m lignine, soit un rendement de 76 % pour l'étape de purification. La pureté de **3G** a été évaluée par analyse élémentaire (voir Partie Expérimentale 5.3.1).

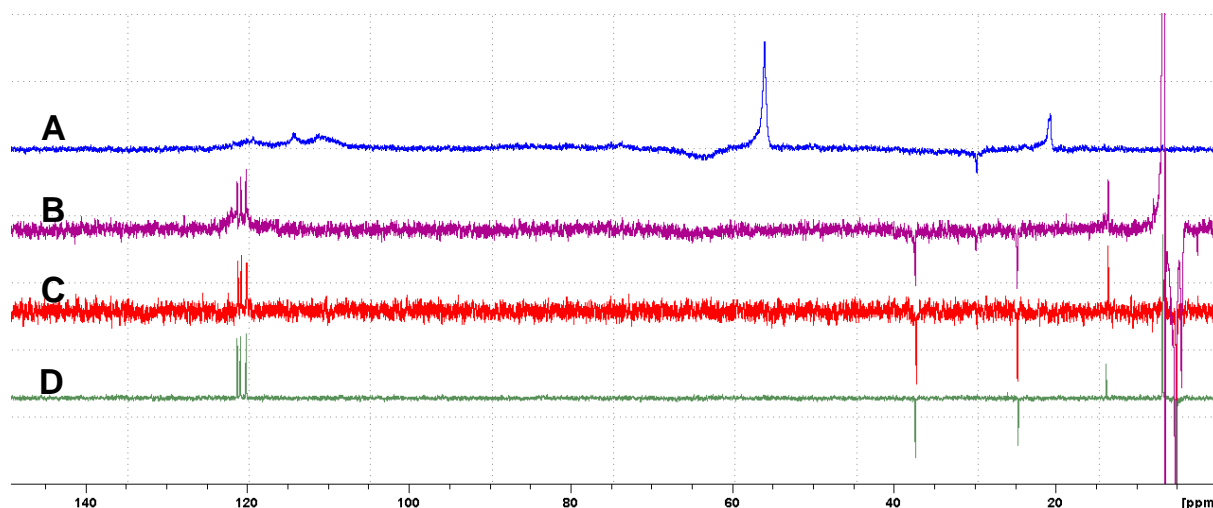


Figure 23. (A) DEPT 135 de lignine industrielle de pin extraite par le procédé Formacell. (B) DEPT 135 du milieu réactionnel après 20 h (en utilisant les conditions réactionnelles permettant l'obtention de **3G** à partir de la lignine). (C) DEPT 135 de l'huile obtenue après purification par chromatographie sur colonne. (D) DEPT 135 de **3G** synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques.

D'autre part, le produit **4S** a été isolé à l'issue de la purification du résidu brut de dépolymérisation de la lignine Formacell provenant du platane hybride par chromatographie

sur colonne de silice et en utilisant un mélange pentane/CH₂Cl₂ (7/3) comme éluant (Fig. 24). Le rendement obtenu pour l'étape de purification est de 81 % et le rendement en **4S** est de 90 %m/m lignine (voir Partie Expérimentale 5.3.1).

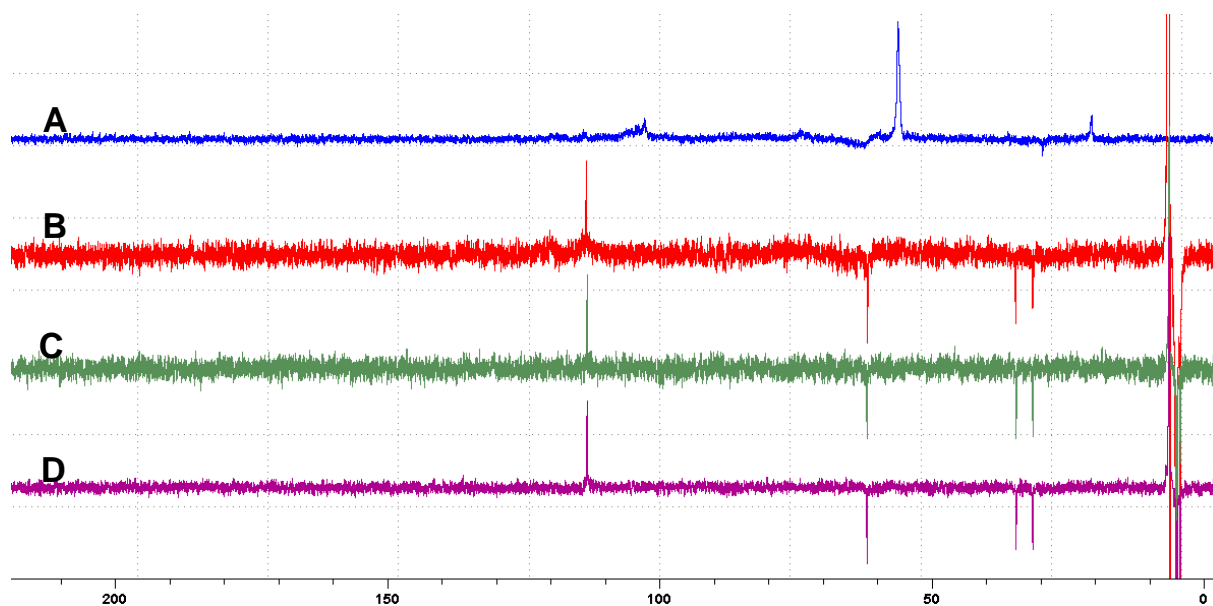


Figure 24. (A) DEPT 135 de la lignine de platane hybride extrait avec le procédé Formacell. (B) DEPT 135 du milieu réactionnel après 3h (en utilisant les conditions réactionnelles permettant l'obtention de **4S** à partir de la lignine). (C) DEPT 135 de l'huile obtenue après purification par chromatographie sur colonne. (D) DEPT 135 de **4S** synthétisé à partir de matières premières pétrochimiques.

Si la chromatographie sur colonne est une méthode classique de purification des produits en chimie organique, son application à grande échelle peut toutefois poser des problèmes liés surtout au coût et au traitement des déchets générés. Une autre méthode de purification des produits silylés obtenus est la distillation fractionnée. Les produits de la réaction de dépolymérisation réductrice sont des produits silylés et leurs températures d'ébullition sont inférieures à celles de leurs analogues hydrolysés. Ceci facilite la purification des produits silylés issus de la lignine par distillation fractionnée. En effet, le composé silylé **3G** a une température d'ébullition de 230 °C à P = 760 Torr alors que la température d'ébullition de son analogue hydrolysé **3G'** est de 293 °C sous la même pression (Fig. 25). De même pour les composés **3H**, **3S** d'une part et les composés **3H'**, **3S'** d'autre part, les différences de températures d'ébullition varient entre 50 et 60 °C. Cette diminution de la température d'ébullition des produits à l'issue de la silylation, qui rend plus facile leur distillation, peut être considérée comme un autre avantage de la réaction de dépolymérisation par hydrosilylation.

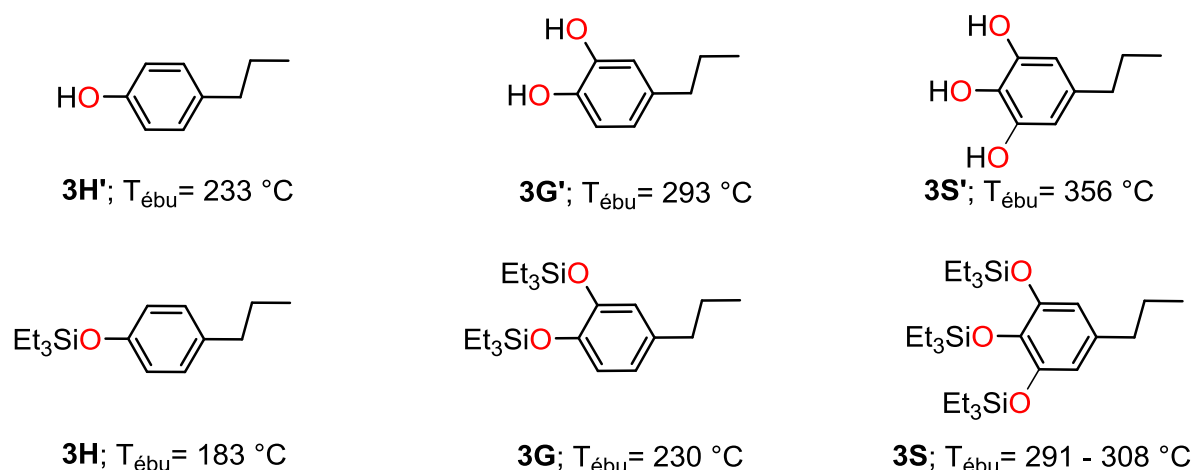


Figure 25. Température d'ébullition des produits commerciaux hydrolysés et de leurs analogues triéthylsilylés à $P = 760 \text{ Torr}$. Les températures d'ébullition des composés silylés ont été déterminées par micro-distillation. Les températures d'ébullition des produits hydrolysés sont indiquées par les fournisseurs commerciaux.

IV.8.2. Hydrolyse des produits mono-aromatiques issus de la dépolymérisation convergente de la lignine

L'hydrolyse des produits silylés a été réalisée facilement et avec des rendements élevés en utilisant $[n\text{-Bu}_4\text{N}^+, \text{F}^-]$ (TBAF). Un léger excès de TBAF par rapport au nombre de fonctions silylées dans chaque molécule a permis l'hydrolyse de **3H**, **3G**, **3S**, **4H**, **4G** et **4S** avec des rendements isolés allant de 77 % à 94 % (Tableau 8). De façon générale, en intégrant les étapes de dépolymérisation de la lignine et de purification, ces valeurs impliquent des rendements globaux de 7 à 24 %m de produits hydrolysés obtenus à partir de la lignine (Fig. 26).

Tableau 8. Résultats de l'hydrolyse des molécules aromatiques silylées issues de la dépolymérisation réductrice convergente de la lignine.

Produit	Quantité de TBAF (équiv.)	Apparence	Rendement isolé (%)
3G'	2,1	Huile incolore	84
4G'	3,1	Huile incolore	86
3S'	3,1	Poudre blanche ou cristaux incolores	94
4S'	4,1	Gomme blanche	82
3H'	1,1	Huile incolore	77
4H'	2,1	Poudre blanche	92

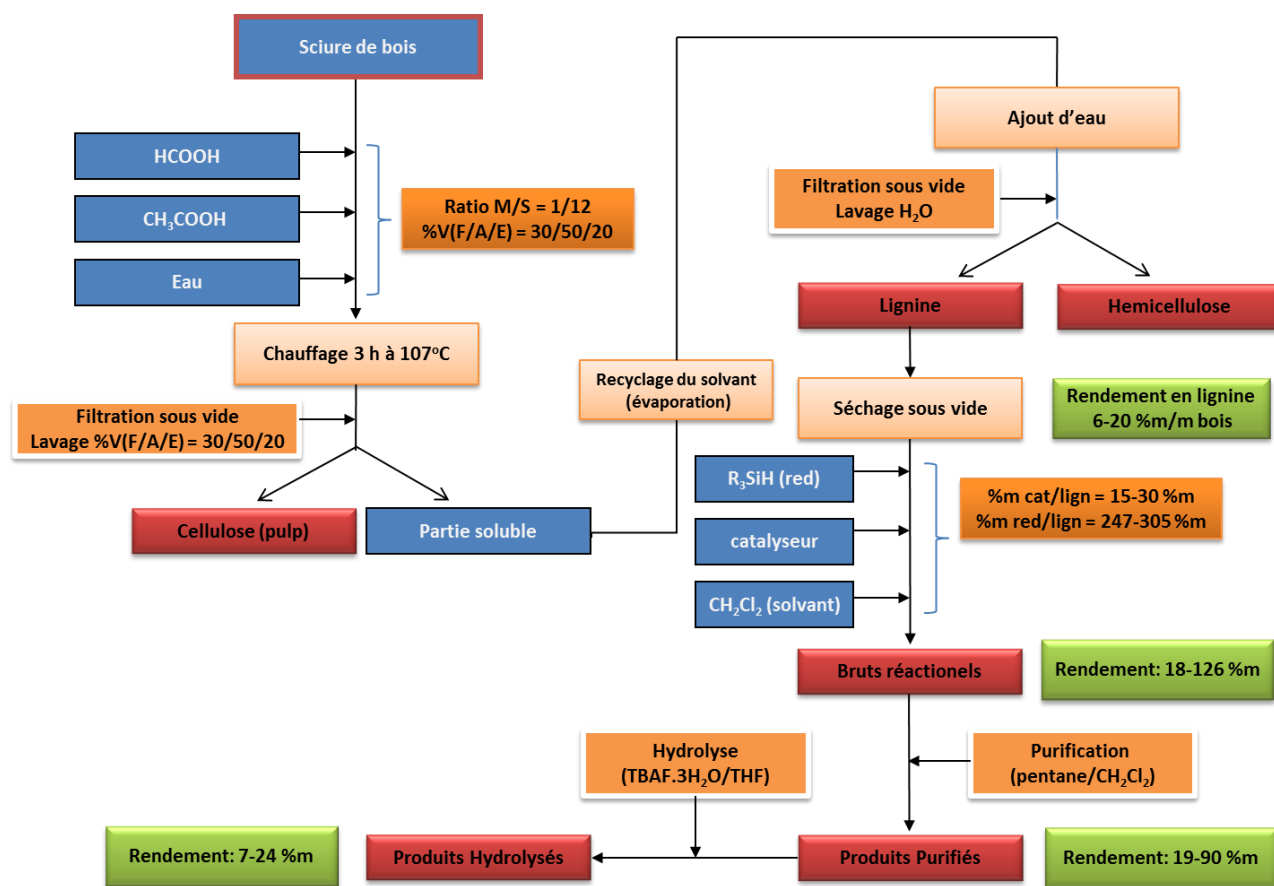


Figure 26. Diagramme combinant toutes les étapes réalisées pour isoler des produits purs à partir du bois en utilisant la démarche de dépolymérisation réductrice convergente. %V(F/A/E) est le rapport volumique acide formique/acide acétique/eau. M/S : est le rapport massique entre la masse de sciure de bois ajoutée et le volume total de solvant.

De plus, l'hydrolyse des produits **3S** et **4H** a fourni respectivement les produits **3S'** et **4H'** pouvant être cristallisés facilement dans des solvants chlorés. En effet, **3S'** cristallise à chaud dans le chloroforme pour donner des monocristaux dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X (Fig. 27). Dans cette structure, tous les groupements hydroxyles sont impliqués dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires, ce qui donne lieu à la formation de couches parallèles au plan (1 0 0). Les groupes hydroxyles sont situés à l'intérieur des couches, alors que les chaînes alkyles sont dirigées vers l'extérieur, définissant ainsi des espaces hydrophobes inter-couches (Fig. 28). Cette structure constitue la deuxième structure cristallographique établie pour un composé aromatique pouvant provenir de la lignine, après la première structure de la vanilline obtenue par McCrone en 1950.⁵¹

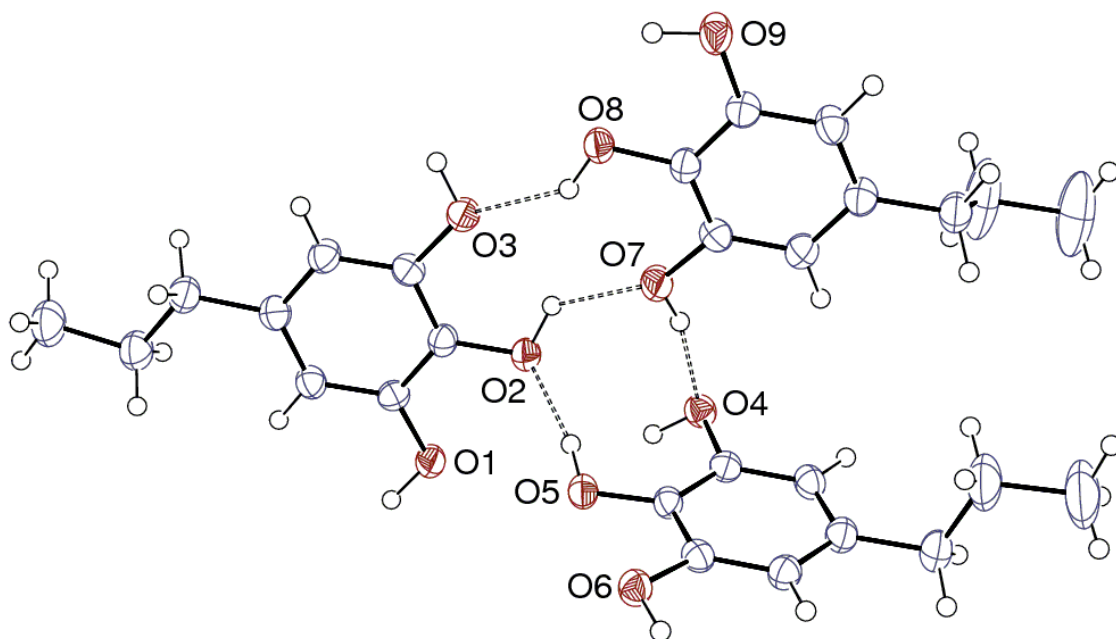


Figure 27. Vue ORTEP des trois molécules cristallographiquement indépendantes de la structure cristalline de 3S', avec une partie du réseau de liaisons hydrogène. Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50 %.

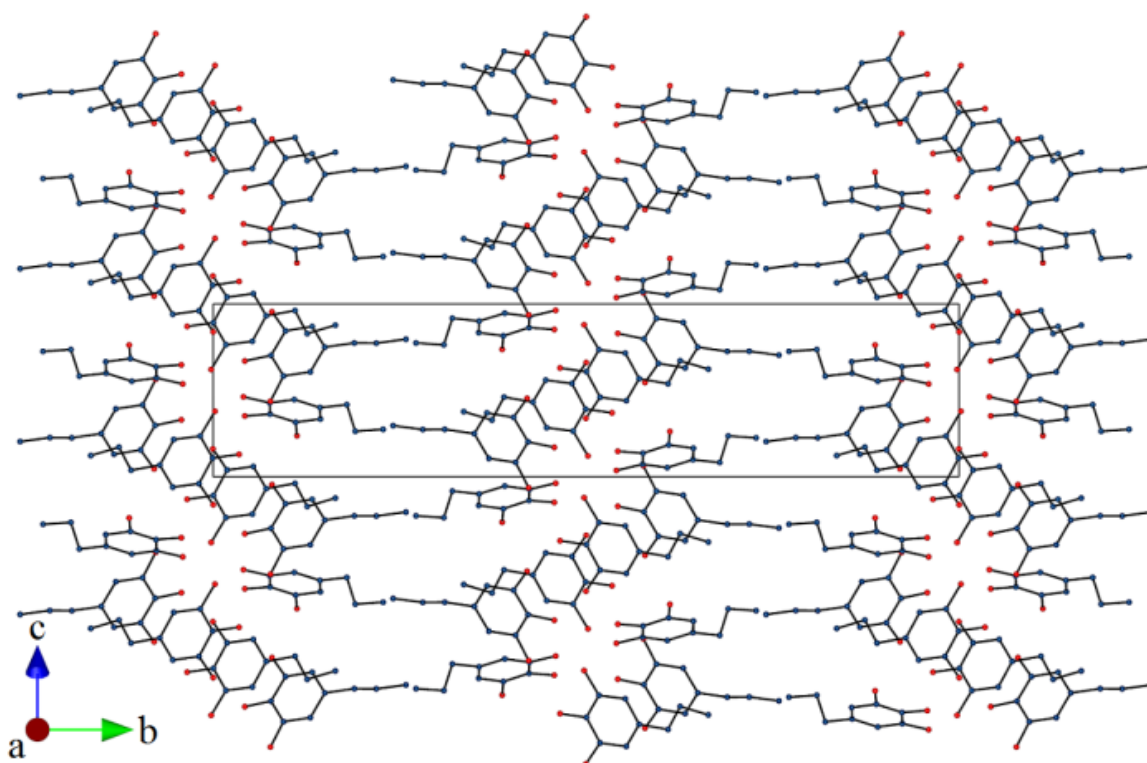


Figure 28 Vue de l'empilement des couches formées par liaisons hydrogène dans 3S'. Les atomes d'hydrogène sont exclus par souci de clarté.

La cristallinité de **3S'** peut être avantageusement utilisée pour sa séparation du produit **3G'**. Il a été précédemment démontré que la dépolymérisation réductrice convergente des espèces appartenant au sous-embanchement des angiospermes conduisait à l'obtention d'un mélange de **3S** et de **3G** qui, après une réaction d'hydrolyse, conduisait à la formation d'un mélange de **3S'** et de **3G'** (voir IV.7.4). Comme **3S'** cristallise dans le chloroforme alors que **3G'** est une huile soluble, ces deux produits peuvent être séparés par cristallisation. En effet, le refroidissement d'un mélange de **3S'** / **3G'** (3 : 1) conduit à la cristallisation de **3S'** et son isolement avec un rendement de 94 %.

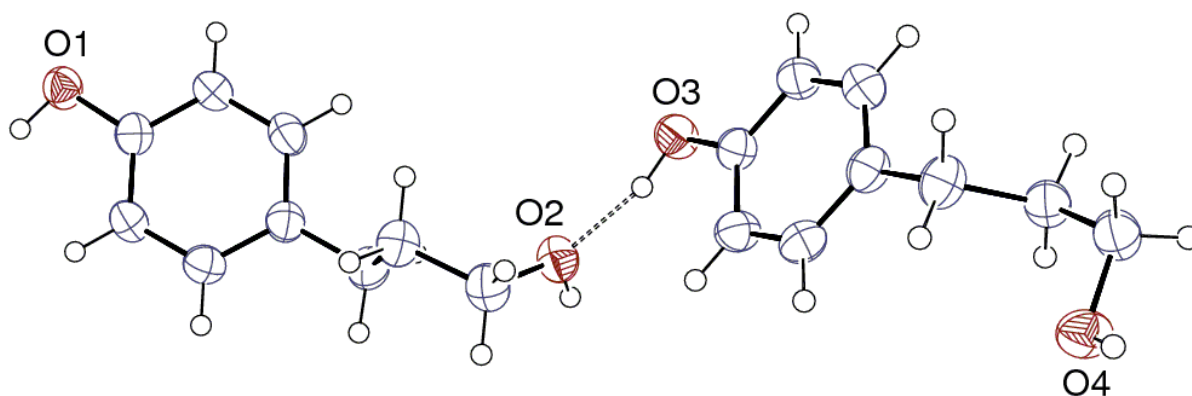


Figure 29. Vue ORTEP des deux molécules cristallographiquement indépendantes de la structure cristalline de 4H'. Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50 %.

La structure du composé **4H'** a été déterminée à partir de monocristaux obtenus dans le dichlorométhane (Fig. 29). La structure indique la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires conduisant, comme dans **3S'**, à un arrangement en couches.

IV.9. Calcul du rendement maximal théorique en produits de dépolymérisation de la lignine

IV.9.1. Détermination du degré de polymérisation moyen des lignines

Afin de pouvoir calculer l'efficacité de la réaction de dépolymérisation de la lignine en un produit donné, il est nécessaire de trouver les caractéristiques structurales du matériau de départ et en particulier le degré de polymérisation moyen de la lignine. Par conséquent, des analyses GPC (chromatographie d'exclusion stérique) ont été réalisées sur des échantillons de lignines préalablement solubilisés dans le THF (5 mg/mL) (voir Partie Expérimentale).

Tableau 9. Récapitulatif des résultats des analyses GPC des lignines.

Echantillon	Méthode d'extraction	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
Pin industriel	Formacell	1099	1829	1,66
Pin parasol	Formacell	952	1709	1,79
Pin parasol	Ethanol/HCl	669	1167	1,75
Chêne vert	Formacell	952	1657	1,74
Chêne vert	Ethanol/HCl	802	1088	1,35
Lignine Kraft Aldrich	Ré-extraction de la lignine par le procédé Formacell	Signal faible et large et problèmes de solubilité		/
Kraft lignin Aldrich	Kraft	Signal faible et large et problèmes de solubilité		/

Les résultats obtenus indiquent que les lignines extraites par les procédés organosolv sont essentiellement constituées de chaînes polymères ayant des faibles masses molaires (inférieure à 900 g.mol⁻¹) (Tableau 9). Ces observations sont en accord avec les valeurs de masses molaires données dans la littérature dans le cas des lignines extraites par divers procédés organosolv.⁵² Dans le cas des lignines extraites par le procédé Formacell, les valeurs sont environ de 1000 g/mol (M_n). Les lignines extraites par les procédés organosolv présentent aussi des faibles distributions de masses molaires : Les indices de polydispersité (PDI) varient entre 1,35 et 1,79. Cette caractéristique des lignines organosolv, déjà décrite dans la littérature,^{52a} indique une homogénéité dans la taille des chaînes polymères dans le matériau (Fig. 30). Il est à noter que la lignine Kraft ainsi que la lignine Kraft ré-extraite par le procédé Formacell n'ont pas pu être analysées par GPC à cause de leur très faible solubilité dans le THF.

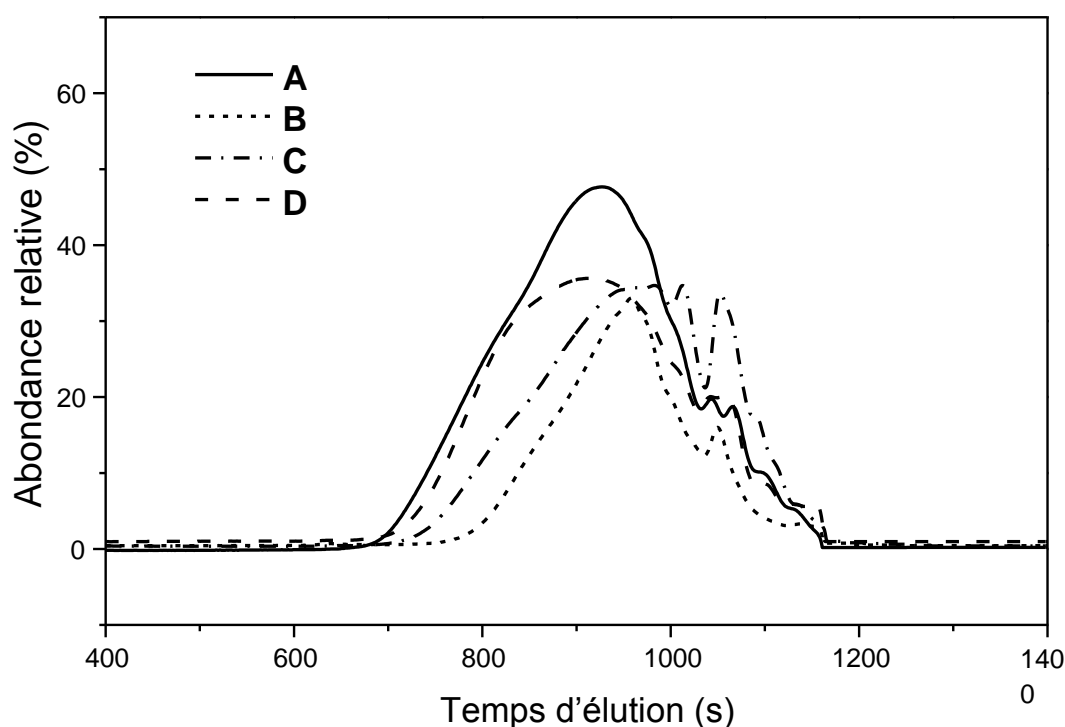


Figure 30. Chromatogrammes GPC des échantillons de lignines extraites par des procédés organosolv. A et C: pin parasol extrait avec le procédé Formacell et de l'éthanol, respectivement; B et D: chêne vert extrait avec le procédé Formacell et l'éthanol, respectivement.

Le calcul du degré de polymérisation moyen (DP_n) des chaînes a été réalisé en utilisant les formules brutes théoriques des polymères de lignine à partir des résultats des analyses élémentaires (voir Partie Expérimentale 5.2). Dans le cas des lignines issues des gymnospermes (bois tendre), la formule brute théorique du polymère de lignine serait $[C_{10}H_{12}O_4]_n$ ($M_r = 196,20$ g/mol) en considérant que les gymnospermes (bois tendre) sont exclusivement constitués de résidus G liés par des liaisons de type β -O-4. Dans le cas des lignines issues des angiospermes, la formule brute théorique du polymère serait $[C_{11}H_{14}O_5]_n$ ($M_r = 226,23$ g/mol), en considérant que les angiospermes (bois dur) sont exclusivement formés de résidus S reliés par des liaisons de type β -O-4. Le degré moyen de polymérisation (DP_n) sera donc le rapport entre la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la masse molaire des formules brutes théoriques des polymères de lignine ($DP_n = M_n/M_r$), étant donné la distribution relativement étroite des masses molaires des lignines extraites par le procédé Formacell. Ainsi, un DP_n de 5 ± 1 a été calculé pour ces échantillons indépendamment de l'espèce dont la lignine est issue (Tableau 10).

Tableau 10. Calcul du DP_n de quelques lignines extraites par le procédé Formacell.

Species	extraction method	Major residue	M _n (g/mol)	DP _n
Pin industriel	Formacell	G (M _r = 196,2 g/mol)	1099	N = 6
Pin parasol	Formacell	G (M _r = 196,2 g/mol)	952	N = 5
Chêne vert	Formacell	S (M _r = 226,2 g/mol)	835	N = 4

IV.9.2. Calcul du rendement théorique maximal en molécules mono-aromatiques pouvant être obtenues à partir de la lignine.

Du fait de la complexité et de l'hétérogénéité de la structure de la lignine, le nombre maximal de molécules mono-aromatiques pouvant être obtenues suite à une dépolymérisation totale des liaisons clivables présentes peut être déterminé après avoir réalisé les approximations suivantes:

- La lignine est assimilée à un polymère linéaire constitué par un seul type de monolignol (M) (100 % du même résidu). Cette approximation est particulièrement valable pour les espèces gymnospermes, majoritairement formées de résidus G. D'autre part, étant donné que les lignines extraites par les procédés organosolv présentent un faible degré de polymérisation (4 à 6), la probabilité d'avoir une structure ramifiée est faible.

- Les impuretés pouvant exister dans la matrice du matériau sont négligées. Par conséquent, le matériau dépolymérisé est par approximation exclusivement constitué des chaînes polymères de lignine.

- La lignine est assimilée à un polymère issu de la polymérisation de monomères liés entre eux selon deux types de liaisons: (A) Les liaisons clivables (telles que les liaisons β -O-4 et α -O-4) (B) les liaisons non clivables ou modifiables (telles que les liaisons β -5, 4-O-5 et β - β (Fig. 30).

- Le pourcentage des liaisons clivables est fixé à A = 60 %, ce qui correspond aux pourcentages moyens de liaisons β -O-4 et α -O-4 présents dans la lignine. Le bois dur contient environ 60 % de liaisons β -O-4 et 6 à 8 % de liaisons α -O-4. Ces proportions des liaisons clivables sont un peu plus faibles pour le bois tendre avec 46 % de liaisons β -O-4 et 6 à 8 % de liaisons α -O-4 (voir chap III).

- La lignine est considérée comme un polymère monodisperse, avec toutes les chaînes polymères contenant le même nombre de motifs monomères (N). Cette approximation peut être valable pour les lignines extraites par les procédés organosolv puisqu'elles présentent des faibles distributions de poids moléculaires (indices de polydispersité proches de 1,5 pour les lignines Formacell).

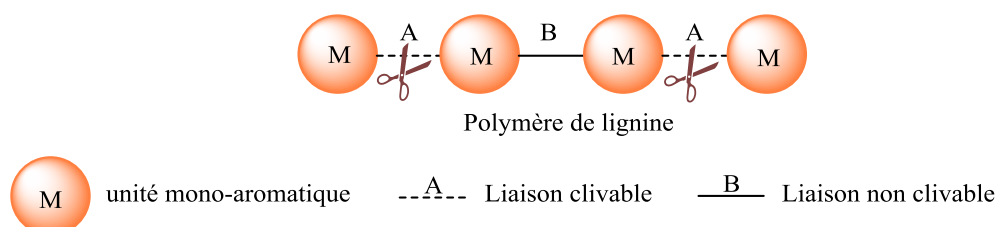


Figure 31. Une représentation du modèle théorique du polymère de lignine avec N = 4.

Le pourcentage moyen théorique de composés mono-aromatiques pouvant être obtenus par le clivage des liaisons de type A dans un échantillon de la lignine ayant un degré de polymérisation N, est noté $\tau(N)$. Il existe deux possibilités pour obtenir un produit mono-aromatique à partir de la lignine :

- Deux liaisons clivables A se succèdent dans le polymère.
- Le motif monomère présent en bout de chaîne est lié par une liaison clivable A.

Pour une chaîne infinie de lignine ($N = \infty$), un produit mono-aromatique peut être formé après la réaction de dépolymérisation, si deux liaisons de type A sont consécutives. $\tau(N = \infty)$ est donc la probabilité de trouver deux liens A successifs dans une chaîne, avec 60 % de liaisons A et 40 % de liaisons B. D'où, $\tau(N = \infty) = 0,6^2 \times 100 \% = 36 \%$

Pour une chaîne de lignine finie contenant N monolignols, deux motifs mono-aromatiques sont situés aux extrémités de la chaîne alors que (N-2) motifs mono-aromatiques sont entourés d'une ou de deux liaisons de type B (Fig. 31). 60 % des bouts de chaînes peuvent donner un produit mono-aromatique après la dépolymérisation, tandis que 36 % des (N-2) monolignols restants peuvent générer des produits mono-aromatiques.

Par conséquent, le pourcentage de molécules mono-aromatiques pouvant être libérées en bout de chaîne pour une chaîne finie de lignine est : $\tau_1(N) = \frac{2 \times 0,6}{N} \times 100$

Le pourcentage de molécules mono-aromatiques pouvant être libérées de l'intérieur des chaînes pour une chaîne finie de lignine est : $\tau_2(N) = \frac{(N-2) \times 0,36}{N} \times 100$

Le pourcentage total de molécules mono-aromatiques pouvant être libérées pour une chaîne

$$\text{finie est : } \tau(N) = \frac{(N-2) \times 0,6^2 + 2 \times 0,6}{N} \times 100$$

Comme le montre la figure 32, $\tau(N)$ diminue rapidement à partir de 60 % ($N = 2$) jusqu'à atteindre une valeur asymptotique de 36 % avec des valeurs croissantes de N . Cet effet est dû à la diminution du nombre des extrémités de chaîne quand les chaînes deviennent plus longues.

En se référant aux analyses GPC des lignines extraites par le procédé Formacell, le degré moyen de polymérisation est de $N = 5 \pm 1$. D'après la courbe $\tau(N) = f(N)$, on peut déduire que le pourcentage molaire maximal de molécules mono-aromatiques pouvant être libérées des lignines Formacell utilisées est $\tau(5) = 46 \%$.

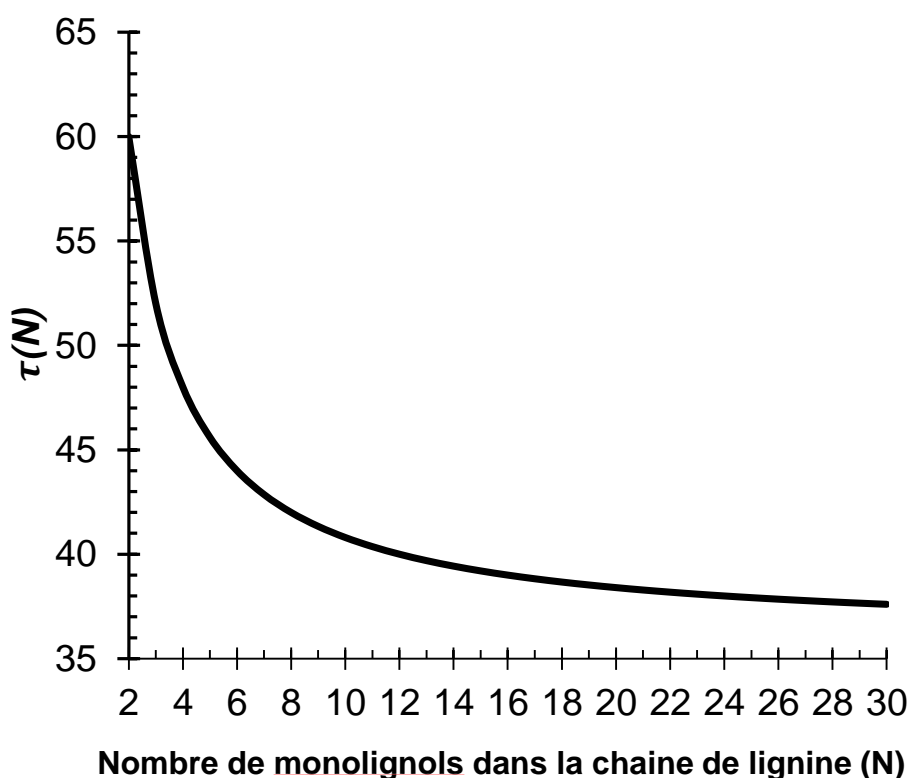


Figure 32. La variation du rendement molaire maximal de molécules mono-aromatiques $\tau(N)$ en fonction de la longueur de la chaîne polymère (N), dans le cas de la dépolymérisation réductrice de la lignine par le clivage des liaisons β -O-4 et α -O-4.

En utilisant les masses molaires des formules brutes théoriques de la lignine (196,2 g/mol pour les espèces gymnospermes et 226,2 g/mol pour les espèces angiospermes) et en considérant que la lignine constitue en moyenne 25 % de la masse totale du bois, les rendements théoriques maximaux en poids des produits mono-aromatiques par rapport au bois T(%m) seront:

Pour la synthèse du produit **3G** à partir des espèces gymnospermes:

$$T(\mathbf{3G}) = \frac{0,46 \times 0,25 \times 380,71}{196,2} \times 100 = 22,3 \text{ \%m/m bois}$$

Pour la synthèse du produit **4G** à partir des espèces gymnospermes:

$$T(\mathbf{4G}) = \frac{0,46 \times 0,25 \times 510,98}{196,2} \times 100 = 30,0 \text{ \%m/m bois}$$

Pour la synthèse du produit **3S** à partir des espèces angiospermes:

$$T(\mathbf{3S}) = \frac{0,46 \times 0,25 \times 510,97}{226,23} \times 100 = 26,0 \text{ \%m/m bois}$$

Pour la synthèse du produit **4S** à partir des espèces angiospermes:

$$T(\mathbf{4S}) = \frac{0,46 \times 0,25 \times 641,23}{226,23} \times 100 = 32,6 \text{ \%m/m bois}$$

Pour la synthèse du produit **3G'** à partir des espèces gymnospermes:

$$T(\mathbf{3G}') = \frac{0,46 \times 0,25 \times 152,19}{196,2} \times 100 = 8,9 \text{ \%m/m bois}$$

Pour la synthèse du produit **4G'** à partir des espèces gymnospermes:

$$T(\mathbf{4G}') = \frac{0,46 \times 0,25 \times 168,19}{196,2} \times 100 = 9,9 \text{ \%m/m bois}$$

Pour la synthèse du produit **3S'** à partir des espèces angiospermes:

$$T(\mathbf{3S}') = \frac{0,46 \times 0,25 \times 168,19}{226,23} \times 100 = 8,5 \text{ \%m/m bois}$$

Pour la synthèse du produit **4S'** à partir des espèces angiospermes:

$$T(\mathbf{4S}') = \frac{0,46 \times 0,25 \times 184,19}{226,23} \times 100 = 9,4 \text{ \%m/m bois}$$

IV.10. Calcul de l'efficacité du procédé et comparaison avec la littérature

L'efficacité de chaque étape du processus d'obtention de produits mono-aromatiques purs à partir de la lignine a pu être calculée en prenant en compte plusieurs considérations.

- Pour l'étape d'extraction, l'efficacité de l'extraction ($E(ex)$) a été considérée comme le rapport entre le poids de la lignine extraite expérimentalement (M_{exp}) et la composition théorique de la lignine évaluée à 25 % en poids dans le bois ($M_{théo}$).

$$E(ex) = \frac{M_{exp}}{M_{théo}} \times 100$$

- Pour l'étape de dépolymérisation, l'efficacité ($E(dépol)$) a été considérée comme le rapport entre le poids expérimental du produit mono-aromatique issu de la dépolymérisation (P_{exp}) et la masse théorique calculée du même produit ($P_{théo}$) en se basant sur la courbe $\tau(N)$ Ainsi:

$$E(dépol) = \frac{P_{exp}}{P_{théo}} \times 100$$

- Pour l'étape de purification, l'efficacité ($E(pur)$) est le rapport entre le poids de produit purifié obtenu expérimentalement (Q_{exp}) et le poids théorique du produit après purification ($Q_{théo}$). Dans ce cas, il a été considéré que le rendement théorique de l'étape de purification est de 100 %. D'où,

$$E(pur) = \frac{Q_{exp}}{Q_{théo}} \times 100$$

- Pour l'étape d'hydrolyse, l'efficacité ($E(hyd)$) est le rapport entre le poids de produit hydrolysé obtenu expérimentalement (U_{exp}) et le poids théorique du produit après l'hydrolyse ($U_{théo}$). Dans ce cas, il a été considéré que le rendement théorique de l'étape de purification est de 100 %. D'où,

$$E(hyd) = \frac{U_{exp}}{U_{théo}} \times 100$$

- L'efficacité globale ($E(tot)$) est le rapport entre le poids du produit mono-aromatique hydrolysé et purifié (S_{exp}) et le poids maximal théorique du produit purifié hydrolysé ($S_{théo}$) pouvant être obtenu par dépolymérisation de la lignine.

$$E(tot) = \frac{S_{exp}}{S_{theo}} \times 100$$

Tableau 11. Résumé des résultats obtenus lors de la dépolymérisation de la lignine issue du bois en composés mono-aromatiques.

Espèce	Pourcentage en masse de lignine extraite par le procédé Formacell par rapport au bois			Prod-uit	Pourcentage en masse du produit mono-aromatique silylé par rapport au bois			Prod-uit	Pourcentage en masse du produit mono-aromatique silylé après purification par rapport à la lignine		
	Expérimental (%m)	Théorique (%m)	E(ex) (%)		Expérimental (%m)	Théorique (%m)	E(dépol) (%)		Expérimental (%m)	Théorique (%m)	E(pur) (%)
Pin industriel	8	25	32	4G	52	120	43	4G	36*	52	70
	8	25	32	3G	25	89	28	3G	19	25	76
Platane hybride	10	25	40	4S	111	130	85	4S	90	111	81
	10	25	40	3S	45	104	43	3S	32*	45	70

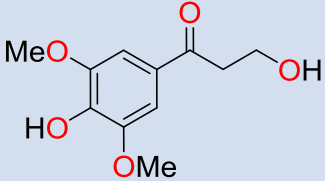
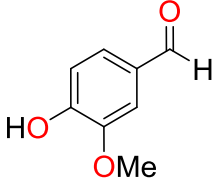
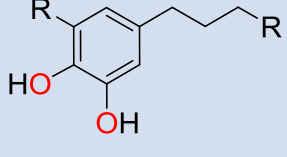
Espèce	Produit	Pourcentage en masse du produit mono-aromatique hydrolysé par rapport à la lignine			Produit	Pourcentage en masse du produit mono-aromatique hydrolysé par rapport au bois		
		Expérimental (%m)	Théorique (%m)	E(hyd) (%)		Expérimental (%m)	Théorique (%m)	E(tot) (%)
Pin industriel	4G'	10*	12	84	4G'	0,8*	9,9	8,1
	3G'	7	8	86	3G'	0,5	8,9	5,6
Chêne vert	4S'	24	26	94	4S'	2,4	9,4	25,5
	3S'	9*	11	82	3S'	0,9*	8,5	10,6

L'efficacité de l'étape de purification a été estimée en considérant un rendement de 70 % de l'étape de purification.

D'après les résultats obtenus, un maximum théorique de $\tau(5) = 46$ % unités mono-aromatiques peuvent être extraites par la dépolymérisation de la lignine, alors que des rendements allant de 9 à 35 % en moles ont pu être obtenus expérimentalement pour la conversion de lignine en **3G**, **4G**, **3S** et **4S**. Ces calculs montrent que l'étape de dépolymérisation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ s'effectue avec une efficacité relativement bonne allant de 28 à 85 % en fonction de la source de bois et du produit visé. Les étapes d'hydrolyse et de purification de **3G** et de **4G** en **3G'** et **4G'** présentent des efficacités élevées (> 76 %)

(Tableau 11). L'étape présentant l'efficacité la plus faible est celle d'extraction de la lignine avec des valeurs comprises entre 32 et 40 %. Cette étape a une grande influence sur les rendements globaux en produits aromatiques. En effet, les rendements en produits monoaromatiques varient de 7 à 24 %m/m lignine et sont diminués jusqu'à 0,5 à 2,4 %m/m bois quand l'étape d'extraction est prise en compte. De plus, les rendements en produits monoaromatiques sont plus élevés pour les lignines issues du sous-branchement des angiospermes, avec des efficacités globales variant de 10,6 à 25,5 % en comparaison avec les espèces gymnospermes présentant des efficacités qui varient entre 5,6 et 8,1 %. De plus, ces valeurs de rendements globaux obtenus en utilisant la démarche de dépolymérisation réductrice convergente sont supérieures à celles présentées dans la littérature. En effet, le procédé industriel appliqué par la compagnie Borregaard fournit un rendement en vanilline de l'ordre de 0,3 %m/m bois suite à l'oxydation des lignosulfonates.^{3, 17} Récemment, Westwood et *al.* ont décrit l'isolement d'un produit aromatique à partir de la réduction de la lignine dioxasolv (lignine extraite en utilisant le dioxane) issue du bouleau. Cette méthodologie nécessite une oxydation préalable de la lignine suivie d'une réduction avec 1500 %m/m lignine de Zn métallique.⁵³ Après une séparation des produits par chromatographie sur colonne de silice, les auteurs ont réussi à isoler le 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-diméthoxyphényl)propan-1-one avec 0,5 %m/m du bois (Tableau 12).

Tableau 12. Comparaison entre les différentes méthodes fournissant un produit mono-aromatique pur à partir de la lignine.

Auteurs	Caractéristiques de la lignine	Conditions de dépolymérisation	Produits monoaromatique isolé
Westwood et <i>al.</i>	Lignine dioxasolv Bouleau	dépolymérisation réductrice 150 %m/m lignine Zn(0)	 0,5 %m/m bois
Borregaard	Lignosulfonates (issues du procédé sulfite)	dépolymérisation oxydante catalysée par le cuivre	 0,3 %m/m bois
Feghali et <i>al.</i>	Lignine Formacell (variété d'espèces)	dépolymérisation réductrice convergente organocatalysée	 R = OH, H 0,5 - 2,4 %m/m bois

IV.11. Utilisations potentielles des produits mono-aromatiques issus de la dépolymérisation convergente de la lignine

Les produits synthétisés pourraient être intéressants dans plusieurs secteurs industriels notamment dans l'industrie pharmaceutique et l'industrie du parfum. En effet, **3G'**, **4G'** et **4S'** constituent des intermédiaires de synthèse avancés employés dans la synthèse de molécules biologiquement actives ayant essentiellement des propriétés anti-oxydantes et anti-cancéreuses. Ces propriétés résultent principalement des motifs catéchols et hydroxy-catéchols donnant à ces molécules la possibilité de s'oxyder *in vivo* en quinones. Ces dernières sont connues pour leur rôle de transporteurs d'électrons dans les membranes cellulaires.⁵⁴

Parmi les quatre produits issus de la dépolymérisation convergente réductrice de la lignine, le composé **3G'** a été le plus employé pour la synthèse de molécules possédant des propriétés intéressantes dans plusieurs domaines de la chimie (Fig. 32). Dans l'industrie pharmaceutique, Bolton et *al.* ont montré que le composé **3G'** pouvait être oxydé par la

tyrosinase pour produire des quinones méthides (QMs) qui sont des antioxydants ainsi que des cytotoxines responsables des effets biologiques des médicaments anti-tumoraux.⁵⁵ De plus, il a été montré lors d'essais sur des souris que **3G'** ou ses dérivés étaient efficaces pour le traitement de l'asthme bronchique et pour la réduction des inflammations périvasculaires et péribronchiques. En effet, **3G'** ou ses dérivés agissent comme inhibiteurs des interleukines (IL-4) et (IL-5) qui médient des réactions pro-inflammatoires importantes dans l'asthme.⁵⁶ Les composés dérivés de **3G'** dans lesquels le cycle aromatique contient des substituants allyles ont été utilisés comme inhibiteurs de la phosphatidylinositol-3-kinase (PI3) et comme inducteurs d'oxyde nitrique (NO) pour le traitement des tumeurs malignes comme la leucémie, le cancer de la prostate, le cancer du sein et le cancer du pancréas.⁵⁷ Enfin, lors des tests sur des souris, les composés dérivés du composé **3G'** ont montré qu'ils étaient efficaces pour le traitement de troubles régressifs dans le système nerveux central tels que la démence sénile du type Alzheimer.⁵⁸

Le composé **3G'** a de même été utilisé comme intermédiaire avancé pour la synthèse des dérivés benzo-1,3-dioxolanes qui possèdent des propriétés de cristaux liquides.⁵⁹

Récemment, des chercheurs de l'entreprise Firmenich ont trouvé que des composés benzodioxoles préparés à partir de **3G'** peuvent être utilisés en tant qu'agents odorisants aqueux.⁶⁰

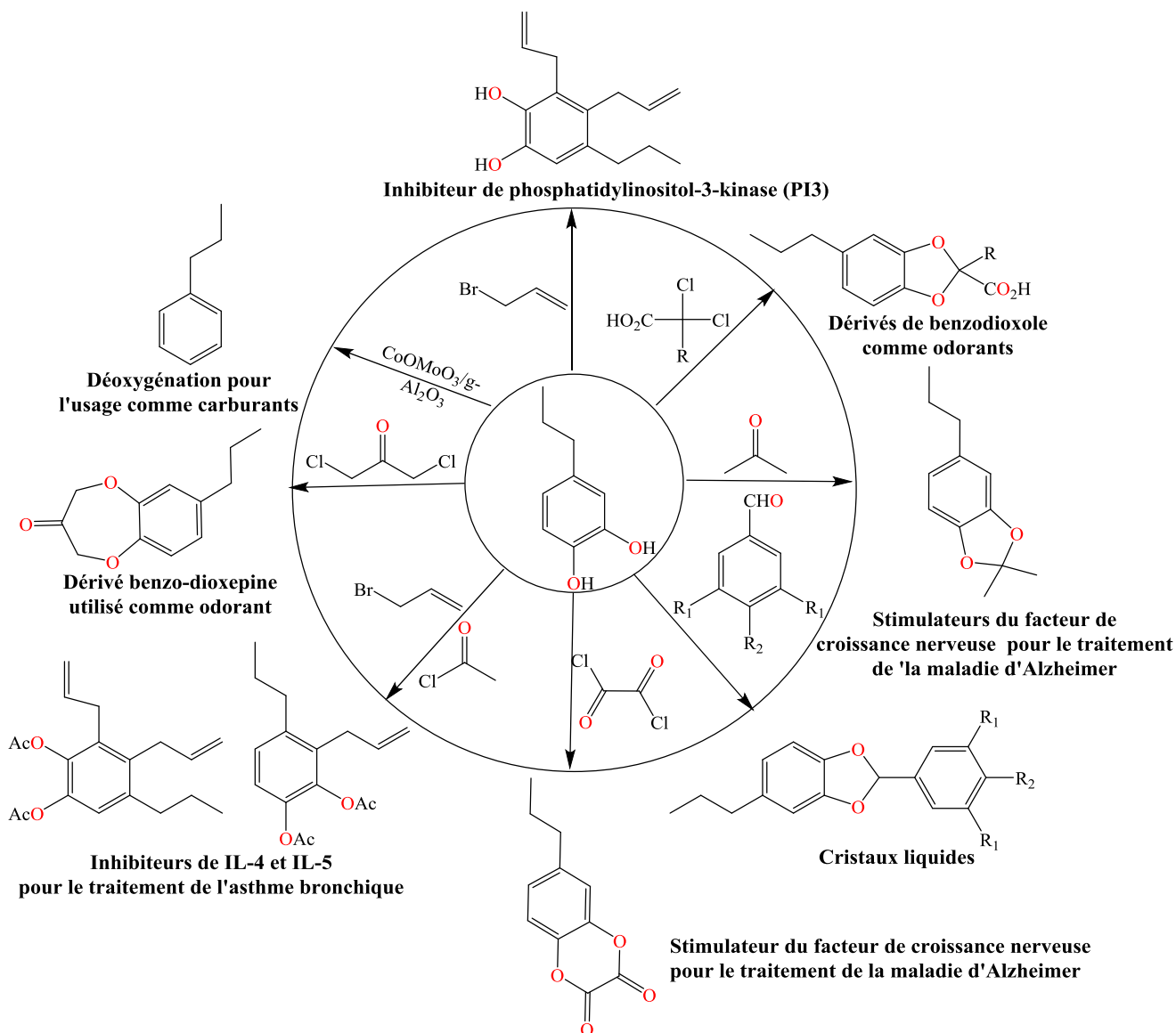


Figure 33. Quelques molécules dérivées du composé 3G' ainsi que leurs applications.

Le composé **4G'** est aussi considéré comme un intermédiaire avancé pour la synthèse de molécules biologiquement actives. En effet, la réaction oxa-Pictet-Spengler permet la synthèse des homoisochromans en une seule étape à partir de **4G'** (Schéma 14).⁶⁰ Ces molécules macrocycliques sont connues pour réduire l'incidence de la maladie coronarienne (CHD), et en tant que protecteurs potentiels contre le stress oxydatif / nitrosatif causé par les radicaux libres et les espèces réactives oxygénées / azotées (ROS / RNS).⁶¹

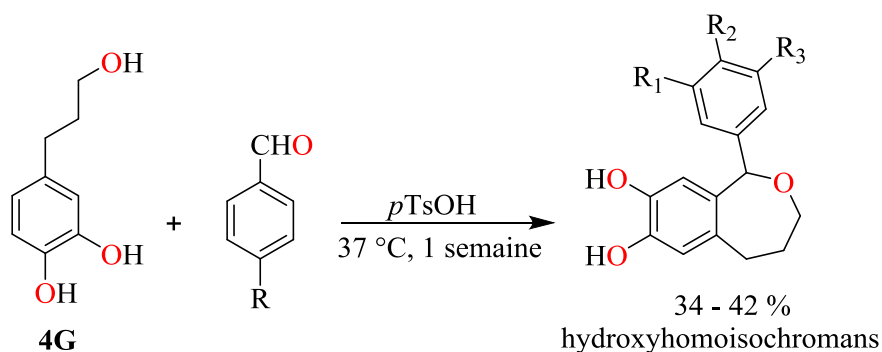


Schéma 14. Synthèse des homoisochromans à partir de 4G' en utilisant la réaction oxa-Pictet-Spengler.

De plus, Morales et *al.* ont réussi à synthétiser à partir du composé **4G'** des lipides antioxydants qui peuvent piéger les radicaux causant le stress oxydant. Des esters phénoliques avec des acides gras mono et polyinsaturés (EPA et DHA) ont également été préparés en utilisant des réactions d'estérification sous vide, sans solvant et en employant la lipase de *Candida antarctica* comme catalyseur (Schéma 15).⁶²

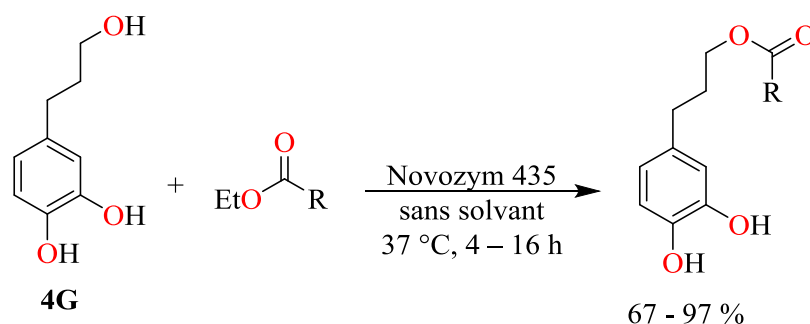


Schéma 15. Formation de lipides antioxydants à partir de 4G' catalysée par la lipase de *Candida antarctica*.

Marques et *al.* ont montré que l'acide hydrocaféique qui peut être obtenu par l'oxydation de **4G'**, possède une activité contre les cellules cancéreuses (de type adénocarcinome) du col utérin.⁶³ Cette même étude décrit une activité anti-tumorale de l'acide issu de l'oxydation de la fonction alcool primaire de **4S'**. En effet, ce dernier présente une activité contre les cellules de type MDA-MB-231 représentant la phase de métastase du cancer du sein chez les humains. Les auteurs ont de même conclu que les dérivés hydroxy-catéchols (issus de **4S'**) ont exprimé une plus grande cytotoxicité, ainsi qu'un effet antiprolifératif plus important que les composés catéchols (issus de **4G'**). Ceci a été expliqué par une activité plus élevée de piégeage des radicaux par les composés hydroxy-catéchols (type **3S'** et **4S'**) par comparaison aux composés catéchols (**3G'** et **4G'**).

D'autre part, une autre démarche pour valoriser les produits issus de la lignine est de les transformer en produits chimiques ayant déjà des applications industrielles.²¹ En effet, les quatre produits synthétisés à partir de la lignine peuvent subir une réaction de craquage conduisant au benzène et au propane.⁶⁴ Le benzène est un bloc de base pour la synthèse des composés aromatiques. Il est produit mondialement à l'échelle de 43,7 Mtonnes (en 2013) et est couramment employé en chimie pour la production d'une variété de produits chimiques comme les alkylbenzenes, le cyclohexane, le nitrobenzène, l'éthylbenzène, le cumène, l'aniline, le phénol, le bisphénol A, le styrène...⁶⁵ D'un autre côté, le propane peut subir une déshydrogénation oxydative pour former le propylène. Avec une production mondiale de 80 Mtonnes en 2012,⁶⁶ le propylène est essentiel pour la synthèse de l'acétone, l'isopropanol, l'acrylonitrile, l'oxyde de propylène, l'épichlorohydrine, l'acroléine... Le propylène ainsi que la plupart de ces dérivés constituent des monomères de base employés pour la synthèse de polymères comme : le polypropylène, la polyépichlorohydrine, les polymères époxyde.⁶⁴

Ensuite, les quatre produits issus de la lignine peuvent subir une réaction d'hydrodésoxygénation conduisant au propylcyclohexane.⁶⁷ Ce dernier peut être employé comme carburant car il est un des constituants majeurs du diesel ainsi que du kérosène.⁶⁸ De plus, le propylcyclohexane peut être converti par déshydrogénation en propylbenzène, suivie d'un craquage pour fournir le benzène et le propane.⁶⁹

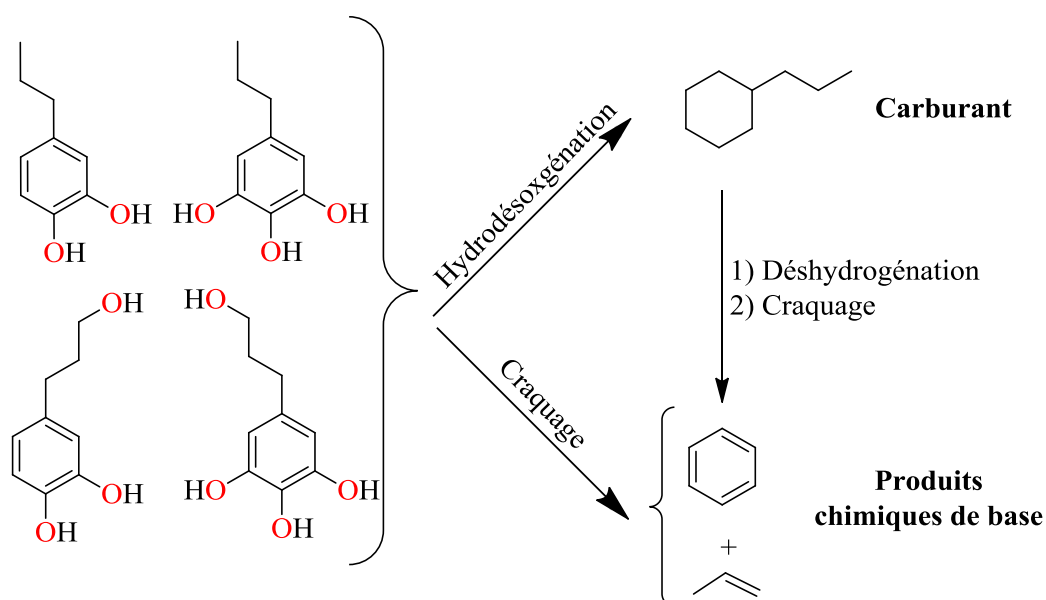


Figure 34. Conversion des 4 produits issus de la lignine en produits chimiques ayant déjà des applications industrielles.

IV.12. Conclusion

La lignine représente la source la plus abondante d'aromatiques renouvelables. Bien que l'industrie du papier produise à elle seule environ 1,1 million de tonnes de lignine chaque année, moins de 3 % de cette quantité sont valorisés en tant que source de produits chimiques. La vanilline reste le principal produit aromatique dérivé de la lignine avec un rendement global de 0,3 % en poids par rapport au bois. Ces limitations découlent principalement de la structure complexe et hétérogène de la lignine, qui varie avec l'espèce végétale ainsi que la méthode d'extraction. La structure polymérique de la lignine s'appuie essentiellement sur des liaisons C–O et C–C qui sont relativement inertes. Quelques réactions de dépolymérisation catalytique de la lignine ont été développées en phase homogène, mais ces méthodes nécessitent des conditions dures de température et de pression et conduisent à des mélanges complexes de produits à partir desquels l'isolement de composés purs est problématique.

Pour contourner les difficultés qui entravent l'obtention de produits purs à partir de la lignine, une nouvelle stratégie de dépolymérisation de la lignine a été construite en utilisant une approche réductrice organo-catalysée. La méthodologie CALRED a permis de contrôler la nature, la pureté et le rendement du produit final, en combinant la sélection de l'espèce végétale, la méthode d'extraction de la lignine et enfin le procédé de dépolymérisation. L'optimisation des deux premières étapes contribue à l'amélioration des rapports entre les résidus G/H/S et la maximisation des liaisons clivables de type alkyl-aryl-éthers formées, essentiellement des motifs α -O-4 et β -O-4. Après avoir optimisé les propriétés de la lignine, l'étape de dépolymérisation est effectuée dans des conditions douces de température et de pression (température ambiante, pression atmosphérique) afin d'empêcher la re-polymérisation des produits à travers la formation de liaisons C–C. Cette étape conduit à l'obtention d'un résidu de dépolymérisation contenant essentiellement un ou deux produits mono-aromatiques en mélange avec des dimères et des trimères, comme le révèlent les analyses GPC. La transposition des mêmes conditions de dépolymérisation sur une dizaine d'espèces végétales différentes montre que la méthodologie utilisée est versatile et peut être généralisée. La différence des propriétés physico-chimiques entre ces produits a permis de conduire facilement l'étape de purification à l'aide de la chromatographie sur colonne ou par distillation fractionnée. Enfin, l'hydrolyse fournit quatre produits aromatiques différents à partir de la lignine avec des rendements compris entre 7 et 24 %m par rapport à la masse de lignine, ce qui correspond à 0,5 à 2,4 %m par rapport à la masse initiale de bois. Ces valeurs

sont les plus élevées dans la littérature pour des produits aromatiques purs issus de la lignine, ce qui peut être justifié par l'effet de la convergence induite par la réaction de dépolymérisation réductrice. Cette dernière génère des molécules ayant des squelettes et des degrés d'oxydation se rapprochant des monomères naturels de départ (les monolignols). D'autre part, les études de marquage isotopique de la lignine dévoilent que le processus de dépolymérisation se déroule selon un mécanisme analogue à celui de l'hydrosilylation du modèle **13b** de motif β -O-4 de la lignine. Ceci indique que la réaction de dépolymérisation est le résultat du clivage réducteur sélectif des liaisons β -O-4 et α -O-4, comme le suggèrent les analyses HSQC. L'efficacité globale du processus varie de 5 à 25 %. Cette efficacité est plus élevée pour les espèces angiospermes donnant les produits **3S** et **4S** que pour les espèces gymnospermes générant les produits **3G** et **4G**. L'étape limitante dans les deux cas en termes de rendement est celle de l'extraction de la lignine. Enfin, les produits obtenus peuvent être valorisés comme intermédiaires avancés, essentiellement pour la synthèse de molécules biologiquement actives. Ces molécules peuvent aussi subir des transformations chimiques de base (hydrogénation et craquage) donnant des produits chimiques ayant déjà des applications industrielles comme le benzène, le propylcyclohexane et le propylène.

IV.13. Références

1. Kumar, P.; Barrett, D. M.; Delwiche, M. J.; Stroeve, P.; *Ind Eng Chem Res* **2009**, *48*, 3713.
2. (a) Heitner, C.; Dimmel, D.; Schmidt, J.; *Lignin and lignans: advances in chemistry*. CRC press: 2010. (b) Carter, H. A.; *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 1068.
3. Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A.; *ChemSusChem*. **2010**, *3*, 1227.
4. Voithl, T.; Rudolf von Rohr, P.; *ChemSusChem*. **2008**, *1*, 763.
5. Jairo, H. L.; Glasser, W.; *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 39.
6. Janković, B.; *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 9763.
7. Parajó, J. C.; Alonso, J. L.; Vázquez, D.; *Bioresour. Technol.* **1993**, *46*, 233.
8. Miranda, I.; Pereira, H.; *Holzforschung* **2002**, *56*, 85.
9. Johansson, A.; Aaltonen, O.; Ylinen, P.; *Biomass* **1987**, *13*, 45.
10. (a) Kham, L.; Le Bigot, Y.; Delmas, M.; Avignon, G.; *Ind. Crop. Prod.* **2005**, *21*, 9. (b) Sun, X. F.; Sun, R. C.; Fowler, P.; Baird, M. S.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 379.
11. Ligeró, P.; Vega, A.; Villaverde, J. J.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 3188.
12. Lindner, A.; Wegener, G.; *J. Wood Chem. Technol.* **1988**, *8*, 323.
13. Wertz J-L.; *Note de synthèse, Obtention de lignine et/ou de composés aromatiques dans les bioraffineries lignocellulosiques*, 2012.
14. Hocking, M. B.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1055.
15. Kamlet, J.; Mathieson, O.; Manufacture of vanillin and its homologues. U.S. Patent 2,640,083, 1953.
16. Fatiadi, A. J.; Schaffer, R.; *J. Res. Natl. Stand. Sec A.* **1974**, *78A*, 412.
17. Evju, H.; Ultrafiltration and oxidation of a lignin containing waste sulfite liquor, U.S. Patent 4,151,207. 1979.
18. (a) Goheen, D. W.; Preparation of methyl mercaptan from waste pulping liquors, U.S. Patent US 3,326,980. 1964. (b) Cisney, M. E.; Goheen, D. W.; Preparing organic sulfides, U.S. Patent US 2,908,716. 1957.
19. Goheen, D. W.; Hearon, W. M.; Jonas, K.; Process for the oxidation of organic sulfides, U.S. Patent US 2,925,442. 1958.
20. Wu, A.; Patrick, B. O.; Chung, E.; James, B. R.; *Dalton Trans* **2012**, *41*, 11093.
21. Deuss, P. J.; Barta, K.; de Vries, J. G.; *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1174.
22. Chan, J. M. W.; Bauer, S.; Sorek, H.; Sreekumar, S.; Wang, K.; Toste, F. D.; *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1369.
23. Nagy, M.; David, K.; Britovsek, G. J. P.; Ragauskas, A. J., *Holzforschung* **2009**, *63*, 513.
24. Zhang, J.; Chen, Y.; Brook, M. A.; *ACS Sustain Chem Eng* **2014**, *2*, 1983.
25. Davin, L. B.; Lewis, N. G.; *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 407
26. Wu, A.; Patrick, B. O.; James, B. R.; *Inorg Chem Commun* **2012**, *24*, 11.
27. Nichols, J. M.; Bishop, L. M.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A.; *J Am Chem Soc.* **2010**, *132*, 12554.
28. Wu, A.; Lauzon, J.; James, B.; *Catal Lett* **2015**, *145*, 511.
29. (a) vom Stein, T.; den Hartog, T.; Buendia, J.; Stoychev, S.; Mottweiler, J.; Bolm, C.; Klankermayer J.; Leitner, W.; *Angew. Chem.* **2015**, 10.1002/ange.201410620, n/a. (b) vom Stein, T.; Weigand, T.; Merckens, C.; Klankermayer, J.; Leitner, W.; *ChemCatChem* **2013**, *5*, 439.
30. Thesis of vom Stein, T.; Catalytic Multistep Hydrogenation and Hydrogenolysis Reactions for the Utilization of Renewable Carbon Resources. Aachen university of applied sciences, 2014.
31. Son, S.; Toste, F. D.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 3791.

32. Bergman, R.; Ellman, J.; Nichols, J.; Bishop, L.; Volkman, J.; Toste, D.; Son, S.; Hartwig, J.; Sergeev A.; Catalytic disproportionation and catalytic reduction of carbon-carbon and carbon-oxygen bonds of lignin and other organic substrates, WO2011003029. 2009.
33. Feghali, E.; Cantat, T.; *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 862.
34. Zhang, J.; Chen, Y.; Sewell, P.; Brook, M. A.; *Green Chem.* **2015**, *10.1039/C4GC02409E*.
35. Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W.; *Plant Physiol.* **2010**, *153*, 895.
36. Stewart, J. J.; Akiyama, T.; Chapple, C.; Ralph, J.; Mansfield, S. D.; *Plant Physiol.* **2009**, *150*, 621.
37. Glasser, W. G.; Glasser, H. R.; *Paperi ja Puu* **1981**, *63*, 71.
38. Erickson, M.; Larsson, S.; Miksche, G. E.; *Acta Chem Scand* **1973**, *27*, 903.
39. Camarero, S.; Bocchini, P.; Galletti, G. C.; Martínez, A. T.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 630.
40. Pinto, P. C.; Evtuguin, D. V.; Neto, C. P.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9777.
41. Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552.
42. Evtuguin, D. V.; Neto, C. P.; Silva, A. M.; Domingues, P. M.; Amado, F. M.; Robert, D.; Faix, O.; *J. Agric. Food. Chem.* **2001**, *49*, 4252.
43. Lindsey, J. B.; Tollens, B.; *Liebigs Ann. Chem.* **1892**, *267*, 341.
44. Tedder, D. W.; *Albright's Chemical Engineering Handbook* (Ed.: L. Albright), Ch. 10., CRC Press, Boca Raton 2008.
45. (a) Rahimi, A.; Azarpira, A.; Kim, H.; Ralph, J.; Stahl, S. S.; *J Am Chem Soc.* **2013**, *135*, 6415. (b) Cheng, K.; Sorek, H.; Zimmermann, H.; Wemmer, D. E.; Pauly, M.; *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 3213. (c) Chan, J. M.; Bauer, S.; Sorek, H.; Sreekumar, S.; Wang, K.; Toste, F. D.; *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1369.
46. (a) Hallac, B. B.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J.; *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2723. (b) El Hage, R.; Brosse, N.; Sannigrahi, P.; Ragauskas, A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 997.
47. (a) Lawrence, N. J.; Drew, M. D.; Bushell, S. M.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, *10.1039/A903662H*, 3381. (b) Jacquet, O.; Das Neves Gomes, C.; Ephritikhine, M.; Cantat, T.; *J Am Chem Soc.* **2012**, *134*, 2934.
48. (a) Parsell, T. H.; Owen, B. C.; Klein, I.; Jarrell, T. M.; Marcum, C. L.; Hauptert, L. J.; Amundson, L. M.; Kenttamaa, H. I.; Ribeiro, F.; Miller, J. T.; Abu-Omar, M. M.; *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 806. (b) Ferrini, P.; Rinaldi, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8634.
49. Chen, C.; *Wood Structure and Composition* (Eds.: M. Lewin, I. S. Goldstein), CRC Press, Boca Raton 1991, pp. 183–261.
50. McDonough, T. J.; *Tappi J.* **1993**, *76*, 186.
51. McCrone, W. C.; *Anal. Chem.* **1950**, *22*, 500.
52. (a) Tolbert, A.; Akinosho, H.; Khunsupat, R.; Naskar, A. K.; Ragauskas, A. J.; *Biofuel Bioprod Bior.* **2014**, *8*, 836. (b) Wang, K.; Bauer, S.; Sun, R.-c.; *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *60*, 144. (c) Vallejos, M. E.; Felissia, F. E.; Cruvelo, A. A.; Zambon, M. D.; Ramos, L.; Area, M. C.; *BioResources* **2011**, *6*, 1158.
53. Lancefield, C. S.; Ojo, O. S.; Tran, F.; Westwood, N. J.; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 260.
54. (a) Nohl, H.; Jordan, W.; Youngman, R. J.; *Free Radic. Biol. Med.* **1986**, *2*, 211. (b) Brunmark, A.; Cadenas, E.; *Free Radic. Biol. Med.* **1989**, *7*, 435. (c) Powis, G.; *Pharmacol. Ther.* **1987**, *35*, 57.
55. Krol, E. S.; Bolton, J. L.; *Chem. Biol. Interact.* **1997**, *104*, 11.

56. Ali, N.; Bandopadhyay, A.; Bandyopadhyay, S.; Bhattacharya, P.; Chakraborty, J. B.; Chaudhuri, J.; Chowdhury, S.; Ghosh, B.; Jaisankar, P.; Jana, D. P.; Substituted catechols as inhibitors of il-4 and il-5 for the treatment bronchial asthma. WO 2012140574 A1: 2012.
57. Bandyopadhyay, S.; Pal, B. C.; Parasuraman, J.; Roy, S.; Chakraborty, J. B.; Mukherjee, I. C.; Mahato, S. K.; Konar, A.; Rakshit, S.; Mandal, L.; Inhibitors of phosphatidylinositol-3-kinase (pi3) and inducers of nitric oxide (no). WO 2010079423 A1: 2010.
58. Nakayama, S.; Ikeda, F.; Dérivés du catéchol et préparations préventives et médicinales pour le traitement de troubles régressifs dans le système nerveux central. EP 0261977 B1: 1992.
59. Jie, K.; Xijun, Z.; Qiufeng, T.; Substituted benzo 1,3-dioxygen pentacyclic ring derivative, preparing process and uses thereof. CN 1238351 C: 2006.
60. Huboux, A.; Gaudin, J. M.; Millet, P.; Robvieux, F.; Benzodioxole derivatives as watery odorants, WO2012045646A1. 2013.
61. Lorenz, P.; Zeh, M.; Martens-Lobenhoffer, J.; Schmidt, H.; Wolf, G. Horn, T. F. W.; *Free Radical Res.* **2005**, *39*, 535.
62. Torres de Pinedo, A.; Peñalver, P.; Rondón, D.; Morales, J. C.; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7654.
63. Gomes, C. A.; Girão da Cruz, T.; Andrade, J. L.; Milhazes, N.; Borges, F. Marques, M. P. M., *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 5395.
64. Parsell, T.; Yohe, S.; Degenstein, J.; Jarrell, T.; Klein, I.; Gencer, E.; Hewetson, B.; Hurt, M.; Kim, J. I.; Choudhari, H.; Saha, B.; Meilan, R.; Mosier, N.; Ribeiro, F.; Delgass, W. N.; Chapple, C.; Kenttamaa, H. I.; Agrawal, R.; Abu-Omar, M. M.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 1492.
65. McCloskey, C. *IHS Chemical 2014 World Analysis - Benzene*; 2014.
66. Carrero, C. A.; Schloegl, R.; Wachs, I. E.; Schomaecker, R.; *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3357.
67. Luterbacher, J. S.; Martin Alonso D.; Dumesic, J. A.; *Green Chem.* **2014**, *16*, 4816.
68. (a) Widegren, J. A. Bruno, T. J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 654. (b) Dagaut, P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2079.
69. Russell, C. L.; Klein, M. T.; Quann, R. J. Trewella, J., *Energy & Fuels* **1994**, *8*, 1394.

Conclusion générale et perspectives

"A successful individual typically sets his next goal somewhat but not too much above his last achievement. In this way he steadily raises his level of aspiration"

Kurt Lewin

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de développer des méthodes de synthèse innovantes utilisant des matières premières renouvelables ou visant le recyclage de déchets carbonés pour améliorer la durabilité du secteur de la chimie industrielle et réduire sa dépendance aux ressources fossiles. Dans cette optique, le travail a été réalisé en suivant trois principaux axes de recherche visant la mise au point de nouveaux procédés catalytiques pour la valorisation de l'acide oxalique, possiblement dérivé du CO₂, des déchets de matériaux polymères ainsi que de la biomasse.

Afin de répondre aux besoins exprimés selon ces trois axes de valorisation, une stratégie basée sur le clivage réducteur des liaisons C–O a été adoptée. La réduction a été effectuée dans des conditions douces de température et de pression en utilisant la réaction d'hydrosilylation catalysée par B(C₆F₅)₃. Initialement isolé par Stone, Massey et Park dans les années 60, ce n'est qu'après les travaux du groupe de Piers que B(C₆F₅)₃ a été employé en chimie organique de synthèse. Le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane a permis la réduction d'une grande variété de fonctions chimiques dans des molécules difficilement réductibles telles que les éthers, les esters et les acides carboxyliques, et ceci avec des taux de conversion et des sélectivités contrôlées, dans des conditions douces de température et de pression et sans utilisation de métaux. Récemment, la réaction d'hydrosilylation catalysée par B(C₆F₅)₃ a encore gagné en intérêt du fait de son utilisation pour la valorisation des déchets et de la biomasse, car elle permet la synthèse de produits ayant un contenu énergétique plus important et pouvant avoir une grande valeur ajoutée. Depuis 2013, le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane a été employé par plusieurs groupes dans le monde pour la valorisation des déchets comme le dioxyde de carbone (par les groupes de Piers et Cantat) et les matériaux polymères (par le groupe de Cantat) et de la biomasse (par les groupes de Cantat, Brook, Gagné et Fu) (Fig. 1). Cette thèse s'inscrit parmi ces travaux de recherche et contribue au développement des méthodes de valorisation des déchets organiques et de la biomasse, en particulier la lignine.

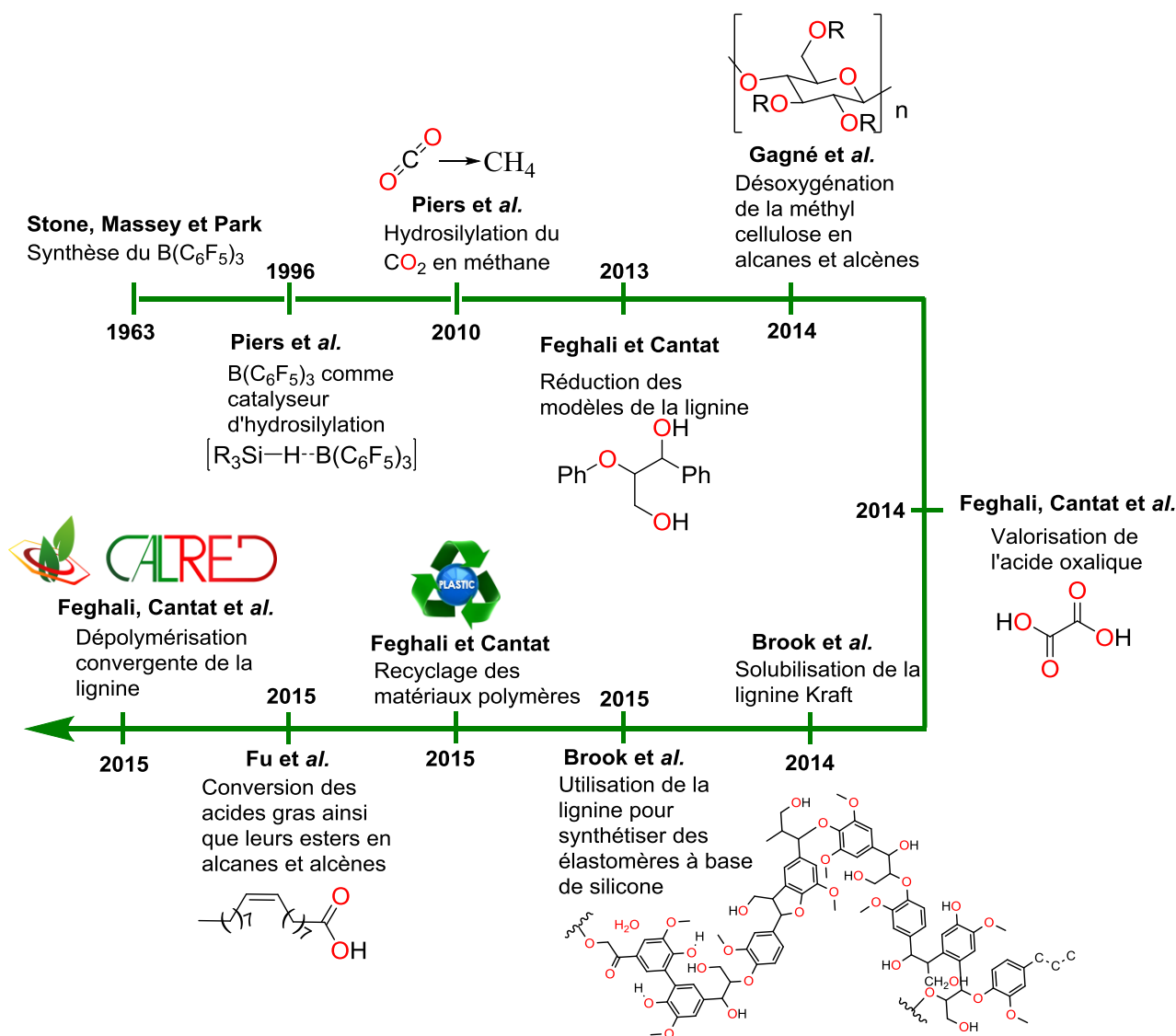


Figure 1. Les différentes applications développées dans le domaine de la valorisation des déchets organiques et de la biomasse avec le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la réduction de l'acide oxalique. Ce composé peut être facilement généré à partir du CO₂ par voie électrochimique, et permet l'obtention de synthons contenant deux atomes de carbone renouvelables (C₂). Pour ce faire, la première réduction organocatalytique de l'acide oxalique a été menée, avec B(C₆F₅)₃ comme catalyseur d'hydrosilylation ainsi que le PMHS et le TMDS comme sources d'hydrures stables à l'air et peu coûteux. Cette réduction a permis l'obtention d'une large gamme de produits en C₂ ayant différents degrés d'oxydation allant de l'acide glyoxylique trisilylé jusqu'à l'éthane.

Nous avons ensuite considéré la réaction d'hydrosilylation utilisant le système B(C₆F₅)₃-Hydrosilane pour effectuer le recyclage chimique d'une variété de matériaux polymères à base de polyéthers, de polyesters et de polycarbonates. Ces matériaux ont été dépolymérisés dans

des conditions réactionnelles douces (température ambiante et pression atmosphérique) et en employant le triéthylsilane, le PMHS et le TMDS comme sources d'hydrures. Cette nouvelle stratégie a permis la dépolymérisation sélective de déchets plastiques ainsi que de polyesters bio-sourcés tels que l'acide tannique et la subérine, en une variété de molécules comprenant des alcools, des phénols et des alcanes. Un avantage important de ce procédé de recyclage provient de sa tolérance aux additifs présents dans les déchets plastiques, en particulier l'eau et les colorants, ainsi que de sa capacité à réaliser la dépolymérisation sélective de mélanges de polymères, comme les mélanges PET + PLA et PET + PVC + PS.

Une grande partie de nos travaux a été consacrée à la valorisation de la lignine, qui présente un grand potentiel en tant qu'alternative aux ressources fossiles. Cependant, en raison de sa structure amorphe, polymérique et basée sur des liaisons éther fortes, sa dépolymérisation en des molécules simples et utilisables constitue un véritable défi. Face à ces problèmes, et pour étudier la réactivité de la lignine vis-à-vis du système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane, ce dernier a tout d'abord été testé sur des modèles chimiquement purs, représentatifs des liens éther présents dans la lignine. La première réduction organocatalytique de composés modèles de la lignine a ainsi été réalisée. Il a été montré que $B(C_6F_5)_3$ est un catalyseur d'hydrosilylation efficace et sélectif pour le clivage réducteur des liaisons alkyl-aryl-éther et en particulier des modèles de motifs α -O-4 et β -O-4, principales liaisons dans la lignine. Cette réaction de réduction des modèles de la lignine a pu être ensuite extrapolée sur la lignine issue du bois. De plus, une nouvelle démarche permettant l'obtention d'un produit pur à partir de la lignine a été développée. Cette méthodologie comporte trois étapes essentielles : la sélection de l'espèce végétale, le choix du procédé d'extraction de la lignine et enfin l'application de la méthode de dépolymérisation réductrice de la lignine. L'efficacité de cette méthode a été évaluée sur la base de la caractérisation spectroscopique et des rendements isolés des produits mono-aromatiques. Quatre composés mono-aromatiques de la famille des phénylpropanoïdes ont été isolés avec 7 à 24 %m de rendement par rapport à la masse initiale de lignine, ce qui correspond à un rendement de 0,5 à 2,4 %m en poids par rapport à la masse initiale de bois. La robustesse de la méthode a aussi été démontrée par son application sur 15 espèces de bois différentes appartenant aux sous-embranchements des gymnospermes et des angiospermes. Enfin, cette méthodologie a révélé l'importance du choix de la combinaison de l'espèce de plante avec la méthode d'extraction de la lignine et le procédé de dépolymérisation pour contrôler la nature, la pureté et le rendement du produit final. Une optimisation de l'étape d'extraction reste nécessaire pour améliorer l'efficacité globale du processus. De plus, de

futurs efforts doivent être consacrés à l'identification d'autres méthodes d'extraction pouvant conduire à un enrichissement en un résidu ou en un type de liaison donné, afin d'améliorer le rendement ainsi que la sélectivité de l'étape de dépolymérisation. Parallèlement, l'utilisation de plantes génétiquement modifiées (PGM) permettant d'avoir un seul type de résidu et un type particulier de liaison pourrait de même avoir un effet d'amplification du rendement et de la sélectivité en un produit donné.

2. Perspectives

D'après ce qui précède, la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ pourrait être considérée comme une méthode générale, robuste et polyvalente permettant la valorisation d'une grande gamme de polymères bio-sourcés et de déchets organiques. Cette réaction a permis de synthétiser dans des conditions douces des composés organiques intéressants d'un point de vue industriel, notamment des composés aromatiques, avec des taux de conversions élevés et des sélectivités contrôlées. Néanmoins, l'application de cette stratégie à une grande échelle peut souffrir de plusieurs limitations pratiques qui découlent essentiellement du coût du catalyseur à base de bore et de l'utilisation de quantités stœchiométriques d'hydrosilanes nécessitant la valorisation ultérieure des siloxanes formés. En outre, le remplacement du dichlorométhane et du benzène par un solvant plus respectueux de l'environnement est souhaitable. Par conséquent, en se basant sur les résultats obtenus durant cette thèse, trois axes de futurs développements peuvent être envisagés :

- Le premier consiste à optimiser la réaction d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$ et à l'appliquer à de nouvelles cibles.
- Le second consiste à substituer $B(C_6F_5)_3$ par d'autres catalyseurs capables de réaliser une activation électrophile des hydrosilanes.
- Le troisième consiste à remplacer les hydrosilanes par des sources renouvelables d'hydrures, telles que l'hydrogène moléculaire ou l'acide formique.

2.1. Optimisation de la réaction d'hydrosilylation avec $B(C_6F_5)_3$ et application à de nouvelles cibles.

Si le dichlorométhane est adapté à des réactions effectuées à l'échelle du laboratoire, son utilisation à l'échelle industrielle peut poser de sérieux problèmes de sécurité et de toxicité. Étant donné sa grande volatilité ($T_{\text{ébu}} = 39,8 \text{ °C}$ à $P = 1 \text{ atm}$), le dichlorométhane présente un

risque d'intoxication aiguë par inhalation.¹ Ce solvant est classé par le Centre International de Recherches sur le Cancer (CIRC) comme Cancérigène classe 2B.² Ce solvant a été utilisé parce qu'il est compatible avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane qui présente une forte réactivité vis-à-vis des composés oxygénés,³ interdisant l'utilisation de solvants tels que l'eau, le 1-butanol ou le diméthyle carbonate dans les réactions d'hydrosilylation. Cependant, le benzène pourrait également être utilisé comme solvant dans les réactions d'hydrosilylation avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane (voir I.3). Le dichlorométhane pourrait être remplacé par d'autres solvants analogues au benzène comme le toluène, le xylène ou le cumène qui, selon le guide GlaxoSmithKline (GSK) de sélection des solvants, sont moins toxiques et provoquent moins de problèmes industriels en raison de leur plus faible volatilité.⁴

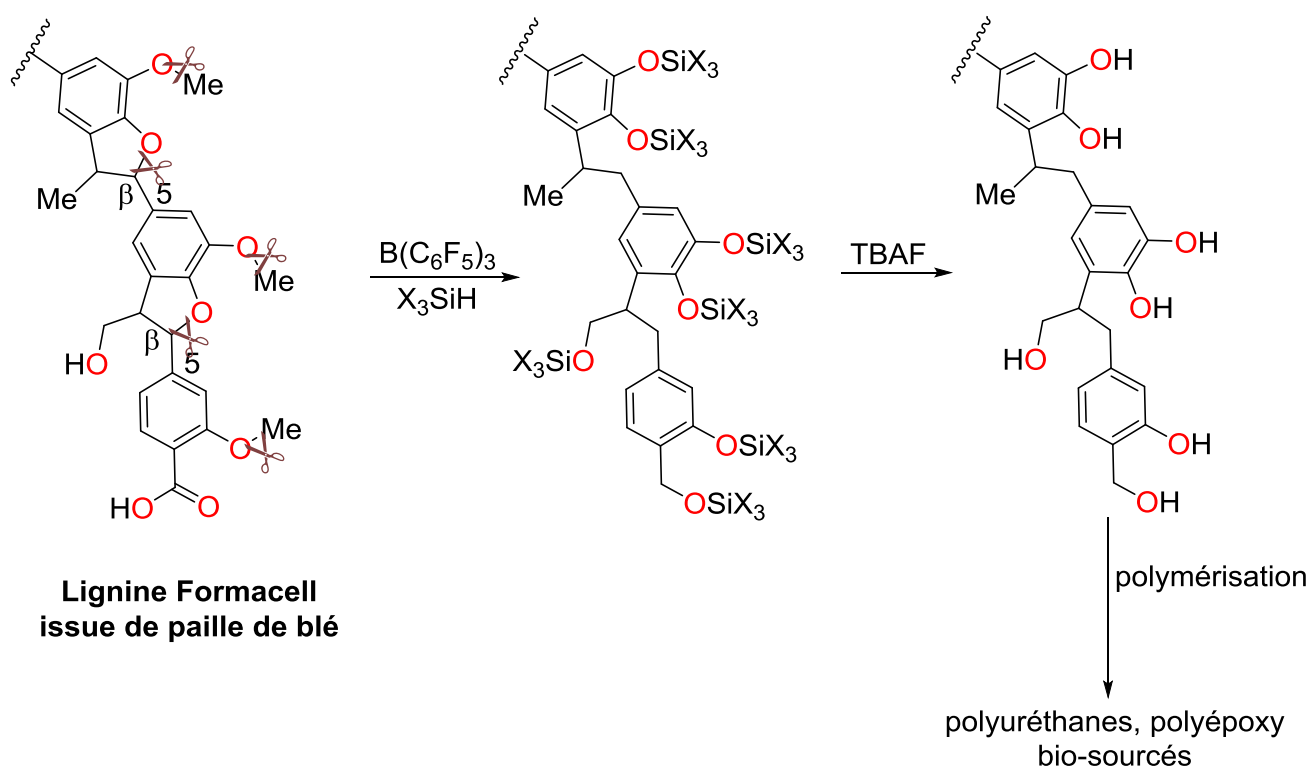


Schéma 1. Application du système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane à la lignine Formacell issue de la paille de blé, suivie d'une hydrolyse et d'une polymérisation.

En ce qui concerne l'application de la réaction d'hydrosilylation à de nouvelles cibles, une attention particulière pourrait être portée à la lignine issue de la paille de blé, extraite par le procédé Formacell, qui a été étudiée par le groupe de Delmas.⁵ Les auteurs ont conclu que ce type de lignine est formé d'oligomères qui sont essentiellement liés par des liaisons de type β-5 (Schéma 1).⁶ Ceci signifie que l'obtention de molécules mono-aromatiques à partir de ce

type de lignine sera difficile. Néanmoins, ce matériau peut avoir une grande utilité pour la synthèse de polymères bio-sourcés. En effet, la présence de groupes hydroxyles phénoliques dans la lignine permet son emploi en tant que substituant du bisphénol-A dans la synthèse de résines époxy.⁷ La structure de la lignine aromatique permet une amélioration de la rigidité et des propriétés thermiques de la résine époxy obtenue.^{8, 9} L'application de la réaction d'hydrosilylation catalysée par $B(C_6F_5)_3$ à la lignine issue de la paille de blé permettra une augmentation du nombre de fonctions hydroxyle dans ce matériau, par suite de la déméthylation des groupements méthoxy ainsi que de l'ouverture des hétérocycles oxygénés spécifiques des liaisons β -5. Par l'optimisation des conditions de déméthylation, la fonctionnalité de la lignine pourrait être modulée de façon à contrôler les propriétés physico-chimiques finales du matériau polyépoxy synthétisé. D'autres types de polymères peuvent aussi être synthétisés à partir de la lignine comme le polyuréthane et le copolymère lignine-polybutadiène.¹⁰

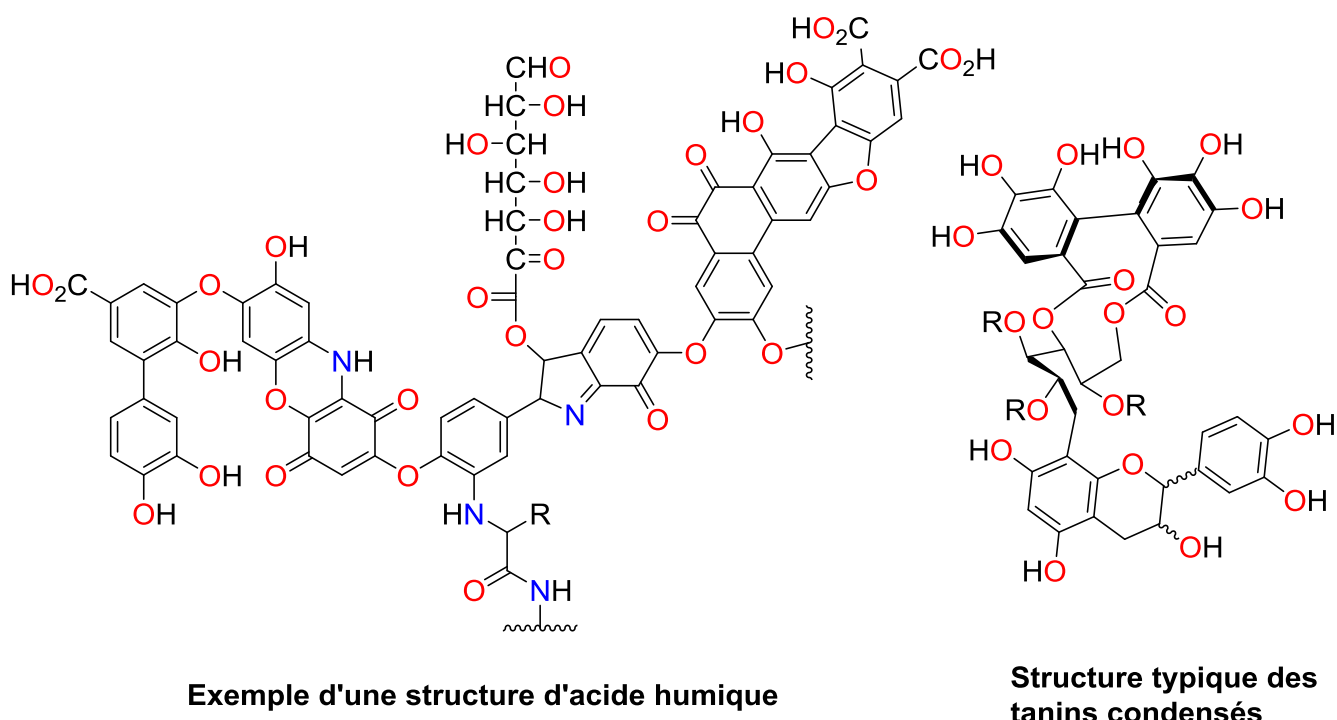
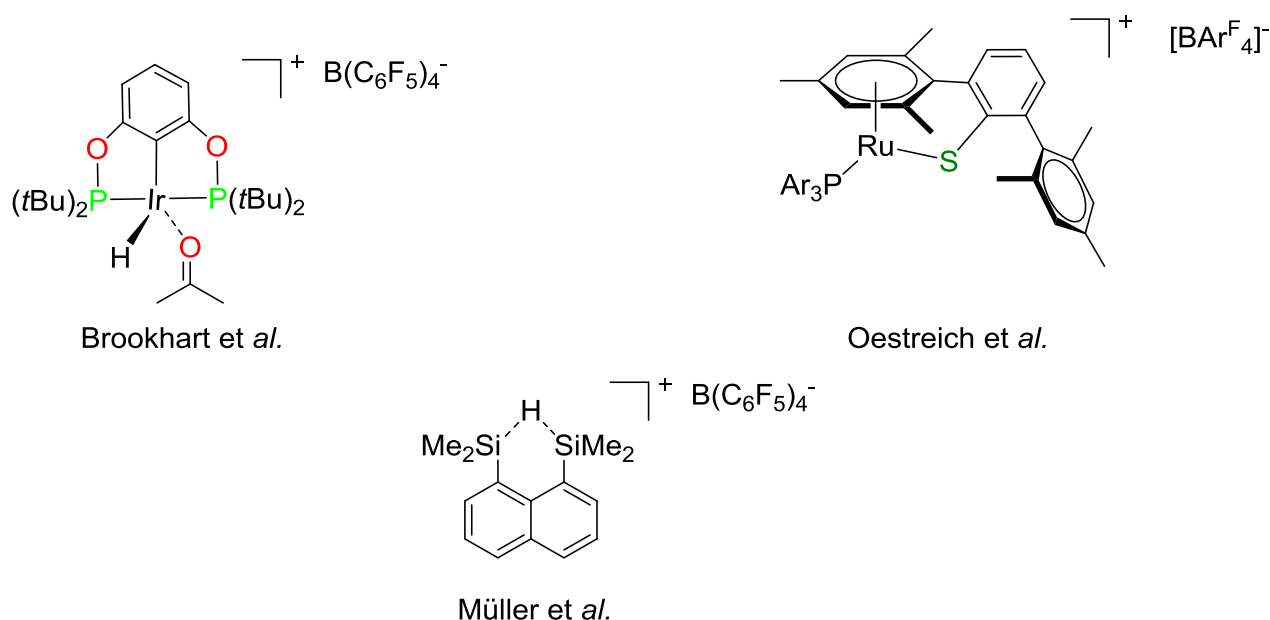


Figure 2. Structure typique de l'acide humique d'après Stevenson¹¹ et structure typique des tanins condensés.¹²

Enfin, l'efficacité de la réaction de dépolymérisation de la lignine et des tanins hydrolysables avec le système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane ouvre la possibilité d'étendre cette méthodologie de clivage électrophile sur d'autres types de polymères aromatiques plus complexes tel que les tanins condensés et les acides humiques. Ces derniers constituent la fraction la plus importante de l'humus, couche supérieure du sol créée par la décomposition de la matière organique, en particulier de la lignine.^{11, 13} Les acides humiques contiennent essentiellement des entités quinones, des phénols, des catéchols et des fragments de sucre (Figure 2).¹¹ Les tanins condensés sont intéressants à valoriser car ils représentent plus de 90 % de la production mondiale de tanins commerciaux.¹⁴

2.2. Substitution du $B(C_6F_5)_3$ par d'autres catalyseurs capables de réaliser une activation électrophile des hydrosilanes.

La réaction de clivage catalytique des liaisons éther n'a pas suscité un grand intérêt en catalyse homogène parce que les systèmes connus ne sont généralement pas sélectifs et ne présentent que peu d'utilité en synthèse organique. A l'exception du système $B(C_6F_5)_3$ -Hydrosilane, seul le complexe de l'iridium $[(POCOP)Ir(H)(acétone)][B(C_6F_5)_4]$ développé par Brookhart et *al.* est capable de catalyser l'hydrosilylation des fonctions alkyl-éther (Figure 3).¹⁵



$Ar^F = 3,5$ -Bis(trifluorométhyl)phényl

Figure 3. Quelques catalyseurs capables de promouvoir les réactions d'hydrodéfluoruration avec formation d'ions silylium (R_3Si^+).

D'un autre côté, le clivage électrophile des liaisons C–F a suscité un grand intérêt. En effet, la robustesse chimique de cette liaison rend les molécules fluorées potentiellement toxiques avec de longues durées de vie. A ce titre, les hydrocarbures fluorés tels que les chlorofluorocarbures (CFC) sont des gaz à effet de serre qui contribuent d'une manière importante au réchauffement climatique.¹⁶ À la lumière de ces préoccupations environnementales associées aux composés organiques fluorés, plusieurs méthodes d'activation des liaisons C–F ont été décrites dans la littérature.¹⁷ En particulier, les composés électrophiles du silicium sont attractifs pour l'activation de la liaison C–F, car ils combinent la grande acidité de Lewis à l'affinité pour l'ion fluorure. À cet égard, des réactions d'hydrodéfluoruration catalytiques basées sur la génération des ions silylium (R_3Si^+) ont été largement exploitées.¹⁸ Parmi ces systèmes, le complexe $[(POCOP)Ir(H)(acétone)][B(C_6F_5)_4]$ ¹⁹ et $B(C_6F_5)_3$ ²⁰ ont montré leur efficacité pour promouvoir le clivage hétérolytique des liaisons C–F. Comme la liaison C–F constitue la liaison covalente simple la plus forte ($BDE \approx 105 \text{ kcal.mol}^{-1}$)¹⁸ qu'un atome de carbone puisse former avec un élément, le clivage des liaisons β -O-4 et α -O-4 de la lignine ($BDE \approx 70 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\approx 55 \text{ kcal.mol}^{-1}$ respectivement)²¹ serait favorisé par l'adaptation des systèmes catalytiques employés pour les réactions d'hydrodéfluoruration catalytique. A titre d'exemple, les catalyseurs développés par les groupes de Brookhart,¹⁹ Müller,²² et Oestreich²³ seront potentiellement actifs vis-à-vis de la réaction de clivage des liaisons β -O-4 et α -O-4 de la lignine (Figure 3). En effet, des tests préliminaires avec le catalyseur de Brookhart ont montré sa capacité à substituer $B(C_6F_5)_3$ dans les réactions de clivage des liaisons C–O dans les modèles des liaisons β -O-4 de la lignine (Schéma 2).

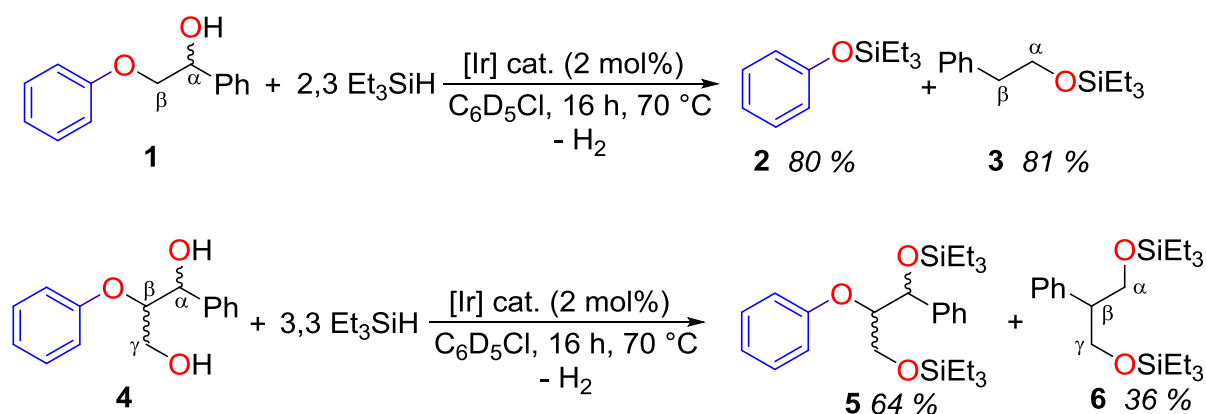


Schéma 2 Réactions d'hydrosilylation des modèles de motifs β -O-4 de la lignine catalysées par le complexe $[(POCOP)Ir(H)(acétone)][B(C_6F_5)_4]$.

En effet, l'hydrosilylation du modèle **1** avec 2,3 équivalents de Et_3SiH et 2 mol% du complexe $[(\text{POCOP})\text{Ir}(\text{H})(\text{acétone})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ donne les composés **2** et **3** avec 80 % et 81 % de rendement, respectivement après 16 h à 70 °C (Schéma 2). De plus, le clivage du modèle **4** contenant une fonction $\gamma\text{-OH}$ conduit à la formation de 36 % du diol silylé **6** après 16 h à 70 °C. D'une manière intéressante, les produits **3** et **6** sont issus du réarrangement semi-pinacolique qui a déjà été mis en évidence lors de la réaction d'hydrosilylation des modèles **1** et **4** de la lignine catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (voir III.9). Ces résultats sont prometteurs et permettront, après l'optimisation des conditions réactionnelles, d'extrapoler cette réaction à la dépolymérisation de la lignine.

2.3. Remplacement des hydrosilanes par des sources renouvelables d'hydrures.

L'utilisation de ressources renouvelables apparaît comme un élément crucial pour augmenter la durabilité d'un procédé chimique. Bien qu'il ne soit pas encore produit de manière renouvelable car issu du reformage à la vapeur de ressources fossiles, l'hydrogène obtenu par électrolyse de l'eau présente un grand potentiel pour synthétiser des hydrures renouvelables.²⁴ En effet, si la source d'électricité alimente l'électrolyseur sans émission de CO_2 , l'hydrogène peut être produit de manière renouvelable.²⁵ L'hydrogène a été couramment utilisé dans les réactions de réduction d'une grande variété de fonctions chimiques.²⁶ Ces réactions sont généralement catalysées par des complexes des métaux de transition comme le ruthénium.²⁷ L'objectif sera de substituer les hydrosilanes non renouvelables et qui entraînent la formation de quantités considérables de déchets siloxanes, par l'hydrogène dont le sous-produit de désoxygénation sera l'eau.

L'acide formique est une autre source d'hydrures renouvelables, et il est considéré comme l'un des composés les plus prometteurs pour le stockage de l'hydrogène.²⁸ Son innocuité et la facilité avec laquelle l'hydrogène peut être régénéré²⁹ font de cet acide un candidat très intéressant pour les réactions de réduction. Des développements futurs devront viser l'élaboration de nouveaux procédés de valorisation du CO_2 , des déchets de matériaux polymères et de la biomasse avec l'acide formique comme source d'hydrure.

Enfin, il semble évident d'après ce qui précède que de nouveaux procédés de valorisation de la biomasse et des déchets, économiquement viables et à faible impact environnemental, devront être développés. Il en résultera naturellement une forte compétition internationale, qui commence déjà à se faire sentir dans le domaine académique aussi bien que dans le domaine industriel...

Références

1. Evans, M. V.; Caldwell, J. C.; *Toxicol Appl Pharm.* **2010**, *244*, 280.
2. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, *Lyon, France* **2014**.
3. Oestreich, M.; Hermeke, J.; Mohr, J.; *Chem Soc Rev.* **2015**, *44*, 2202.
4. Henderson, R. K.; Jiménez-González, C.; Constable, D. J.; Alston, S. R.; Inglis, G. G.; Fisher, G.; Sherwood, J.; Binks, S. P.; Curzons, A. D.; *Green Chem.* **2011**, *13*, 854.
5. (a) Kham, L.; Le Bigot, Y.; Delmas, M.; Avignon, G.; *Ind. Crop. Prod.* **2005**, *21*, 9. (b) Delmas, M.; Benjelloun, M. B.; Procédé pour la séparation de lignines et de sucres d'une liqueur d'extraction. WO 2011154293 A1: 2011.
6. (a) Banoub, J. H.; Benjelloun-Mlayah, B.; Ziarelli, F.; Joly, N.; Delmas, M.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, *21*, 2867. (b) Banoub, J. H.; Delmas, M.; *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 900.
7. Delmas, G. H.; Benjelloun-Mlayah, B.; Bigot, Y. L.; Delmas, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 1863.
8. Hofmann, K.; Glasser, W. G.; *J Wood Chem Technol.* **1993**, *13*, 73.
9. Nonaka, Y.; Tomita, B.; Hatano, Y.; *Holzforchung* **1997**, *51*, 183.
10. (a) Lochab, B.; Shukla, S.; Varma, I. K.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21712. (b) Laurichesse, S.; Huillet, C.; Avérous, L.; *Green Chem.* **2014**, *16*, 3958. (c) Saito, T.; Brown, R. H.; Hunt, M. A.; Pickel, D. L.; Pickel, J. M.; Messman, J. M.; Baker, F. S.; Keller, M.; Naskar, A. K.; *Green Chem.* **2012**, *14*, 3295.
11. Stevenson, F. J.; *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons: 1994.
12. Khanbabae, K.; van Ree, T.; *Nat Prod Rep* **2001**, *18*, 641.
13. Sáiz-Jiménez, C.; De Leeuw, J.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1987**, *11*, 367.
14. (a) Arbenz, A.; Averous, L.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 2626. (b) Pizzi, A.; *J Adhes Sci Technol.* **2006**, *20*, 829.
15. Yang, J.; White, P. S.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17509.
16. (a) Shine, K. P.; Sturges, W. T.; *Science* **2007**, *315*, 1804. (b) Rowland, F. S.; Cleveland, C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1786.
17. Amii, H.; Uneyama, K.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119.
18. Stahl, T.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M.; *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1578.
19. Yang, J.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12656.
20. Caputo, C. B.; Stephan, D. W.; *Organometallics* **2011**, *31*, 27.
21. (a) Chmely, S. C.; Kim, S.; Ciesielski, P. N.; Jiménez-Osés, G.; Paton, R. S.; Beckham, G. T.; *ACS Catal.* **2013**, *3*, 963. (b) Kim, S.; Chmely, S. C.; Nimlos, M. R.; Bomble, Y. J.; Foust, T. D.; Paton, R. S.; Beckham, G. T.; *J Phys Chem Lett.* **2011**, *2*, 2846.
22. Panisch, R.; Bolte, M. Müller, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676.
23. Stahl, T.; Klare, H. F.; Oestreich, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1248.
24. Tran, P. D.; Artero, V.; Fontecave, M.; *Energ Environ Sci.* **2010**, *3*, 727.
25. Mougin, J.; Chatroux, A.; Couturier, K.; Petitjean, M.; Reytyer, M.; Gousseau, G.; Lefebvre-Joud, F.; *Energy Procedia* **2012**, *29*, 445.
26. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*. VCH Weinheim etc.: 1996; Vol. 2.
27. (a) Noyori, R.; Hashiguchi, S.; *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97. (b) Gunanathan, C.; Milstein, D.; *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024.
28. Grasemann, M.; Laurency, G.; *Energ Environ Sci.* **2012**, *5*, 8171.

29. Boddien, A.; Mellmann, D.; Gärtner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Laurency, G.; Ludwig, R.; Beller, M.; *Science* **2011**, 333, 1733.

Partie Expérimentale

Partie Expérimentale

1. Considérations générales

1.1 Matériel

Sauf mention particulière, toutes les expériences ont été effectuées sous argon (Airgaz, qualité U), en utilisant la méthode de Schlenk, ou en boîte à gants (MBRAUN LabMaster DP atmosphère inerte (Ar)) ou encore en utilisant des montages en verre connectés directement à une rampe à vide-argon. Les connexions à la rampe sont assurées par des rodages en verre, enduits de graisse à vide (Apiezon H ou Dow Corning, high vacuum grease), et en métal, afin de minimiser les risques d'entrées d'air. L'étanchéité du montage réactionnel est garantie par des joints Solvseals (9 mm Solvseals joint Andrews Glass) possédant un corps en Téflon et des joints en caoutchouc butyle. Les boîtes à gants sont sous atmosphère recyclée d'argon et purifiée en permanence par passage sur une charge (tamis + BTS) absorbant les traces d'eau et d'oxygène (< 1 ppm d'O₂). Les tubes RMN (J. Young) sont équipés d'un bouchon étanche en Téflon ($\varnothing = 5$ mm). Lors des réactions en tube RMN, l'agitation de la solution est assurée par rotation du tube autour d'un axe au moyen d'un moteur électrique (3 tours par minute). La verrerie employée ainsi que les matériels plastiques (bouchons, joints, barreaux aimantés) sont préalablement à leur utilisation séchés une nuit à l'étuve (60 °C).

1.2 Solvants

Les solvants (Sigma-Aldrich et Fluka, Riedel-de Haën, Merck, Janssen, Carlo Erba ou Acros) anhydres sont stockés sous pression réduite sur les réactifs adéquats afin d'éliminer toute trace d'eau et de dioxygène. Le tétrahydrofurane, le diéthyléther, le *n*-pentane, l'hexane et le toluène sont conservés sur un mélange sodium (ou potassium)-benzophénone (la benzophénone joue le rôle d'indicateur coloré et permet de contrôler l'absence d'eau) et le dichlorométhane sur CaH₂. Ces solvants sont distillés avant toute utilisation. Le cyclohexane (Carlo Erba) ainsi que l'acétate d'éthyle (Carlo Erba) ont été utilisés sans autre purification.

Les solvants deutérés (Eurisotop) sont également séchés et distillés pour éliminer les traces d'eau. Le THF et le benzène sont séchés plusieurs jours sur sodium-benzophénone et le

CD₂Cl₂ sur CaH₂. Les solvants distillés sont conservés dans des fioles sous argon en boîte à gants.

Le tamis moléculaire 4 Å (Aldrich) est activé à 250 °C sous pression réduite pendant 48 h avant d'être stocké sous argon et utilisé.

1.3 Réactifs

1.3.1 Commerciaux et dérivés

Les composés suivants sont commerciaux (Sigma-Aldrich, VWR, Alfa Aesar, Fluka) : la benzophénone, le sodium, l'acide oxalique dihydraté, NaBH₄, NH₄OH (28 – 30 % en masse), la 2,6-diisopropylamine, les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique, l'acide tannique, le sel de Meerwein (Et₃OBF₄), MeI, NEt₃, la Célite[®], NaH, *n*BuLi (1,6 M dans l'hexane), MeLi (Aldrich, 1,6 M dans Et₂O), B(C₆F₅)₃, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], le diéthyle carbonate, la di-*tert*-butylchlorophosphine, le resorcinol, [(COD)IrCl]₂, NaO*t*Bu, le benzaldéhyde, le 1-bromo-phényléthane, K₂CO₃, le bromoacétate d'éthyle, le gaiacol, le phénol, LiAlH₄, *n*Bu₄NF.3H₂O, TMDS, PMHS, Et₃SiH, le paraxylène, le propane-1,2-diol, l'éthane-1,2-diol, le 1,4-phénylènediméthanol, l'acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque, le 2-méthoxy-4-propylphénol, le 4,4'-(propane-2,2-diyl) diphénol, le 2-méthoxy-4-propylphénol, l'acide 3-(3,4-diméthoxyphényl)propanoïque, l'acide 3-(3,4,5-triméthoxyphényl)propanoïque, le 4-propylphénol et le 4-(3-hydroxypropyl)phénol. Les réactifs utilisés pour l'extraction de la lignine sont les suivants: acide acétique (≥ 99,85 %), acide formique (≥ 96,0 %), éthanol (≥ 99,8 %), méthanol (99,8 %), acétone (99,5 %) et HCl (37 %).

Les réactifs liquides, outre le *n*BuLi utilisé tel quel, sont dégazés, éventuellement distillés et stockés sous argon en présence de tamis moléculaire, tandis que les solides sont séchés sous vide avant stockage sous argon, sauf indications ci-dessous.

Concernant l'étape d'extraction de la lignine, la sciure de bois issue directement du bois et n'ayant subi aucun traitement intermédiaire a été utilisée comme matière première végétale. Ce matériau a été séché pendant une nuit à 60 °C avant utilisation. Dans tous les cas les pièces de sciure de bois employées ont une longueur inférieure à 2 cm et une épaisseur inférieure à 0,1 cm. Seule la lignine Kraft a été achetée chez Sigma-Aldrich.

Les composés **7a** et **7b** (chap. III) ont été synthétisés selon la méthode décrite par Ellman et *al.*¹ Le composé **4a** (chap. III) a été synthétisé selon le mode opératoire décrit par Lercher et *al.*² Le composé **13b** (chap. III) ainsi que le composé **1** (chap. IV.) ont été

synthétisés en suivant les procédures de Bolm et *al.*³ Et₃SiD a été obtenu en suivant le mode opératoire décrit dans les références 4 et 5. Le diphenyle carbonate a été synthétisé comme décrit dans la référence 6. Le complexe ([(POCOP)Ir(H)(acétone)][B(C₆F₅)₄]) (POCOP = 2,6-bis(di-*tert*-butylphosphinito)phényl) a été synthétisé en suivant le mode opératoire décrit par Brookhart et *al.*⁷

1.4 Techniques d'analyse et de caractérisation

1.4.1 Spectroscopie RMN

Les analyses **RMN ¹H**, **RMN ¹³C{¹H}** et **DEPT 135** ont été effectuées sur un spectromètre Bruker DPX 200 à 23 °C dans le dichlorométhane deutéré (CD₂Cl₂), la pyridine deutérée (py-*d*₅), le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-*d*₆), le tétrahydrofurane deutéré (THF-*d*₈), le benzène deutéré (C₆D₆), le chloroforme deutéré (CDCl₃) ou encore dans le toluène deutéré (toluene-*d*₈). Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (δ = 0). Un déplacement vers les champs faibles est caractérisé par une valeur positive de δ. Les constantes de couplages sont notées *J* et sont données en Hertz. Les multiplicités des signaux RMN¹H sont décrites par les abréviations suivantes: s (singulet) ; d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet) et l (large).

Les analyses RMN 2D ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz. Le pic central du DMSO-*d*₆ a été utilisé comme référence interne (δ_C 39,5 ; δ_H 2,49 ppm). L'expérience de corrélation ¹³C-¹H était de type HSQC (heteronuclear single quantum coherence) et a été effectuée en utilisant une séquence d'impulsions Bruker standard 'hsqcetgpsi2', sensible au gradient de phase (phase-sensitive gradient-edited-2D HSQC). Ces expériences HSQC ont été effectuées à 25 °C en utilisant les paramètres suivants: acquisition de 12 à -1 ppm sur F2 (¹H), de 170 à 0 ppm sur F1 (¹³C) avec 256 incréments de 100 scans, 1,5 s comme délai d'inter-scan et 0,86 ms comme délai d24. Le temps d'acquisition total est de 12 heures. L'analyse des données a été effectuée en utilisant le logiciel MestReNova (version 6.0.2-5475).

1.4.2 La chromatographie d'exclusion stérique (GPC)

La masse molaire moyenne en nombre (M_n), la masse molaire moyenne en masse (M_w) ainsi que l'indice de polydispersité ($I = M_w / M_n$) ont été déterminés en utilisant un système GPC 220 de PolymerLabs (Agilent Technologies) dans le THF à 35 °C avec un débit de 1 mL.min⁻¹. Deux colonnes mixed-E PLGEL de diamètre 7,5 mm x 300 mm Polymer Labs, contenant des particules ayant une taille de 5 µm, ont été connectées en ligne sur le système GPC. Les échantillons ont été détectés à 280 nm en utilisant un détecteur d'UV (Varian). Le système a été calibré à l'aide des étalons de poly(éthylène glycol) (normes PolymerLabs) dans la plage de poids moléculaires de 43580 à 106 g.mol⁻¹.

L'analyse de poids moléculaire par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) a été effectuée sur des échantillons préalablement dissous dans du THF (5 mg / ml) et ensuite filtrés en utilisant un filtre de 100 microns. Le résidu de dépolymérisation de pin parasol a été analysé après l'élimination du catalyseur par chromatographie sur colonne de silice en utilisant de l'acétate d'éthyle à 100 % comme éluant. Les deux échantillons de lignine extraite avec le procédé kraft ont pu être analysés partiellement en raison de leur insolubilité dans le THF. Les pics faibles obtenus à partir de ces échantillons de remorquage sont très larges, ce qui suggère une large distribution de poids moléculaire. Les autres échantillons obtenus soit par le procédé Formacell ou par EOL, conduisent à des lignines «hydrophobes» qui peuvent être aisément dissoutes dans un solvant organique.

1.4.3 Chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM)

Les produits synthétisés ainsi que les mélanges réactionnels ont été analysés au moyen d'un chromatographe couplé à un spectromètre de masse Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra gas équipé d'une colonne capillaire en gel de silice Supelco SLBTM-ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

Les conditions suivantes ont été employées pour l'analyse de tous les échantillons: une température de l'injecteur de 250 °C; un gaz vecteur: l'hélium; une pression de 120,0 kPa; une vitesse linéaire de 51,9 cm/sec; le programme de température utilisé est le suivant : température initiale du four: 50 °C (pallier durant 1 min.) puis chauffage jusqu'à 200 °C à 40 °C/min, suivit d'un chauffage jusqu'à 280 °C à 15 °C/min, pour garder une température constante de 280 °C pendant 20 min. Les paramètres caractéristiques de détection sont :

température de la source d'ions: 200 °C; température de l'interface: 250 °C; tension appliquée: 0,8 kV.

1.4.4 Chromatographie en phase gaz pour l'analyse des gaz

Les gaz produit par les réactions ont été analysés à l'aide d'un chromatographe Shimadzu GC-2010 Plus équipé d'une colonne capillaire en silice de type CarboxenTM 1006 PLOT (30 mx 0,53 mm). Le détecteur utilisé est un détecteur de conductivité thermique (TCD). Seules des analyses qualitatives de gaz ont été réalisées en comparant les temps de rétention des gaz générés dans les réactions par rapport à ceux des gaz purs.

1.4.5 Analyses élémentaires

Les microanalyses des composés synthétisés ont été effectuées par Medac Ltd. (Alpha 319 – Chobham business centre – Chertsey road – Chobham, Surrey – United Kingdom) et par le Service de Microanalyse du CNRS à Gif-sur-Yvette.

1.4.6 Calculs théoriques

Tous les calculs ont été réalisés au niveau DFT en utilisant la suite logicielle Gaussian 09.⁸ Les logiciels Gaussview et Chemcraft ont permis la visualisation des résultats. La fonctionnelle M05-2X a été utilisée pour optimiser la structure moléculaire d'équilibre des composés modèles (obtenue en remplaçant les groupes SiEt₃ par SiMe₃).⁹ Cette fonctionnelle a été spécifiquement développée pour décrire les systèmes organiques avec des interactions non liantes et s'est avérée efficace et fiable pour l'étude des mécanismes réactionnels.¹⁰ La base 6-31+G* a été utilisée pour les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de silicium. Toutes les géométries ont été entièrement optimisées sans aucune contrainte de symétrie. Les analyses des harmoniques vibrationnelles ont été réalisées pour caractériser les structures comme des minima ou des états de transition. Les énergies libres ont été calculées en utilisant l'approximation harmonique pour les fréquences vibratoires. L'effet de solvant n'a pas été pris en compte dans les calculs, vu que toutes les transformations décrites (dans le chap.III) procèdent à la fois dans des solvants polaires (CH₂Cl₂ et CHCl₃) et non polaires (benzène, toluène).

1.4.1 Diffraction des rayons X sur monocristaux

Les structures cristallines ont été résolues par le Dr. P. Thuéry (Laboratoire de Cristallographie du NIMBE/LCMCE). Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Nonius Kappa-CCD muni d'un détecteur bidimensionnel et utilisant une source monochromatique dont la longueur d'onde est celle de la raie $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les cristaux ont été enrobés dans une couche protectrice d'huile « Paratone » (Hampton Research), introduits dans des capillaires en verre de Lindemann et refroidis à la température de 150(2) K, au moyen d'un cryostat à flux d'azote Oxford Cryosystems. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de dix images (balayage en φ , pas de 2°) et affinés ensuite sur l'ensemble des réflexions. Durant la collecte des données, une combinaison de balayages en φ et ω a été effectuée.¹¹ Les données ont été traitées et corrigées des effets de Lorentz-polarisation au moyen du programme HKL2000.¹² Les effets d'absorption dans **3** (chap. I) ont été corrigés empiriquement au moyen du programme SCALEPACK.¹² Les structures ont été résolues par méthodes directes avec SHELXS-97, complétées par une synthèse de Fourier-différence et affinées par moindres carrés sur F^2 (matrice complète) avec SHELXL-97.¹³ Tous les atomes ont été affinés avec des paramètres thermiques anisotropes à l'exception des atomes d'hydrogène. La position des atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles a été déterminée à partir des cartes de Fourier-différence, et tous les autres atomes d'hydrogène ont été introduits en positions idéales. Les atomes d'hydrogène ont été contraints à suivre, durant l'affinement, les atomes auxquels ils sont liés, avec un paramètre thermique isotrope égal à 1,2 fois celui de l'atome d'oxygène ou de carbone correspondant (1,5 pour CH_3). Les dessins ont été réalisés au moyen des programmes ORTEP-3¹⁴ et VESTA.¹⁵ Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques pour les composés **3**, **3S** et **4H**.

	3	3S	4H
Formule chimique	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Si}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$
M (g mol^{-1})	234,40	168,19	152,19
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$Pca2_1$
a (\AA)	10,5425(7)	9,0223(6)	18,8855(12)
b (\AA)	11,9183(8)	35,5424(15)	7,9784(6)
c (\AA)	11,4221(8)	9,3818(6)	11,2136(6)
α ($^\circ$)	90	90	90
β ($^\circ$)	108,364(4)	118,650(3)	90
γ ($^\circ$)	90	90	90
V (\AA^3)	1362,08(16)	2640,2(3)	1689,62(19)
Z	4	12	8
D_{calc} (g cm^{-3})	1,143	1,269	1,197
μ ($\text{Mo K}\alpha$) (mm^{-1})	0,251	0,095	0,083

F(000)	504	1080	656
Nombre de réflexions mesurées	48592	66403	39599
Nombre de réflexions indépendantes	3501	4985	1682
Nombre de réflexions "observées" [$I > 2\sigma(I)$]	2728	3794	1537
R_{int}	0,032	0,036	0,027
Nombre de paramètres affinés	133	328	199
R_1^a	0,040	0,045	0,033
wR_2^b	0,106	0,129	0,082
S	1,030	1,049	1,079
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,18	-0,31	-0,16
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,24	0,37	0,09

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / |F_o|$ (réflexions "observées"); ^b $wR_2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ (toutes réflexions).

2. Modes opératoires du chapitre I

2.1. Préparation de l'acide oxalique déshydraté

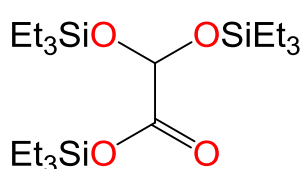
L'acide oxalique dihydraté (10 g, 79,0 mmol) a été chauffé à 60 °C pendant 2 h sous pression réduite (2.10⁻² mbar) pour donner l'acide oxalique anhydre (7,1 g, 79,0 mmol) sous forme d'un solide blanc et ceci avec un rendement quantitatif.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆) $\delta = 8,20$ (l.s, 2 H).

RMN ¹³C{¹H} (DMSO-*d*₆): $\delta = 161,0$.

Analyses élémentaires, calculées pour C₂H₂O₄ (masse molaire 90,03) : C, 26,68 ; H, 2,24 ; O, 71,08. Trouvées : C, 26,64 ; H, 2,18 ; O, 71,18.

2.2. Formation du composé 1



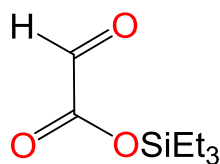
Un tube de RMN J. Young a été chargé avec de l'acide oxalique anhydre (9,0 mg, 0,10 mmol, 1,0 équiv.) ainsi que C₆D₆ (150 μL). D'autre part, B(C₆F₅)₃ (1,0 mg, 2,0.10⁻³ mmol, 2,0 % molaire) a été dissous dans un mélange de Et₃SiH (40,7 mg, 0,40 mmol, 3,5 équiv.) et de C₆D₆ (150 μL). La solution résultante a été ajoutée goutte à goutte, à 20 °C, à l'aide d'une seringue, dans le tube de RMN. Après la fin du dégagement de dihydrogène, le tube a été fermé et agité pendant 5 h, à 20 °C. En se référant aux analyses RMN ¹H, le composé **1** a été obtenu avec un rendement de 99 %. Il est à noter que le composé **1** est très sensible à l'humidité et instable sous pression réduite.

RMN ¹H (C₆D₆) $\delta = 5,54$ (1 H, s, C-H), 1,13 – 0,91 (27 H, m, CH₃), 0,87 – 0,44 (12 H, m, CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆) $\delta = 137,6 ; 90,2 ; 7,0 ; 6,6 ; 5,6 ; 4,7$.

SM : IE (m/z) : 405 (25) ; 377 (31) ; 275 (97) ; 217 (23) ; 189 (31) ; 161 (16) ; 115 (57) ; 87 (100) ; 59 (69).

2.3. Formation du composé 2



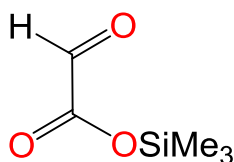
Un tube de RMN J. Young a été chargé avec de l'acide oxalique anhydre (9,0 mg, 0,10 mmol, 1,0 équiv.) ainsi que du CD_2Cl_2 (150 μL). $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,50 mg, $1,0 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1,0 mol%) a été dissous dans un mélange de Et_3SiH (34,9 mg, 0,30 mmol, 3,0 équiv.) et de CD_2Cl_2 (150 μL). La solution résultante a été ajoutée goutte à goutte, à 20 °C, à l'aide d'une seringue, dans le tube de RMN. Après la fin du dégagement de dihydrogène, le tube a été fermé et agité pendant 2,5 h à 20 °C. En se référant aux analyses RMN ^1H , le composé **2** a été obtenu avec un rendement de 31 %. Il est à noter que le composé **2** est très sensible à l'humidité et instable sous pression réduite.

RMN ^1H (200 MHz, CD_2Cl_2 , Me_4Si) δ (ppm) = 9,37 (1 H, s, C-H), 1,08 – 0,87 (9 H, m, CH_3), 0,64 – 0,44 (6 H, m, CH_2).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, CD_2Cl_2 , Me_4Si): δ (ppm) = 185,6, 159,7, 6,4, 4,6.

SM : IE (m/z) : 159 (9) ; 131 (100) ; 115 (33) ; 103 (36) ; 87 (38) ; 75 (32) ; 59 (32) ; 45 (27) ; 47 (26).

2.4. Formation du composé 2'

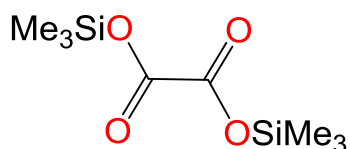


Un tube de RMN J. Young a été chargé par le composé **3** (23,4 mg, 0,1 mmol, 1,0 équiv.) ainsi que du CD_2Cl_2 (150 μL). $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,0 mg, $2,0 \cdot 10^{-3}$ mmol, 2,0 mol%) a été dissous dans un mélange de Et_3SiH (11,6 mg, 0,10 mmol, 1,0 équiv.) et CD_2Cl_2 (150 μL). La solution résultante a été ajoutée goutte à goutte, à 20 °C, à l'aide d'une seringue, dans le tube RMN. Le tube a été fermé et agité pendant 2 h à 20 °C. D'après les analyses RMN ^1H , le composé **2'** a été obtenu avec un rendement de 33 %. Il est à noter que le composé **2'** est très sensible à l'humidité et instable sous pression réduite.

RMN ^1H (C_6D_6) δ = 8,76 (1 H, s, C-H), 0,12 (9 H, s, CH_3).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ = 184,2 ; 159,9 ; 2,1.

2.5. Formation du composé 3



Le composé **3** a été synthétisé en utilisant une procédure dérivée de celle décrite dans la littérature par Long et *al.*¹ Dans un ballon de 50 mL équipé d'un barreau magnétique d'agitation et d'un condenseur à reflux, le chlorotriméthylsilane (20,9 g, 0,19 mol, 2,9 équiv.) a été ajouté sous

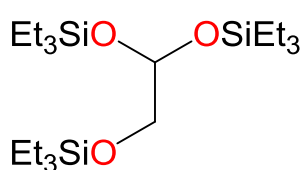
atmosphère d'argon à l'acide oxalique anhydre (6,00 g, 0,07 moles, 1 équiv.). Le mélange a été ensuite chauffé à reflux à 60 °C sous un flux d'argon pendant 6 jours (l'acide chlorhydrique dégagé a été piégé en utilisant une solution de NaOH contenant de la phénolphaléine comme indicateur coloré). Ensuite, CH₂Cl₂ (10 mL) a été ajouté au mélange réactionnel, à 20 °C, et la solution a été filtrée à travers un fritté de porosité 4. Enfin, l'évaporation des substances volatiles sous pression réduite conduit à la formation de cristaux incolores du composé **3** (11,03 g, 47,1 mmol) avec un rendement de 71 %. Les données de RMN ¹H et RMN ¹³C{¹H} sont identiques à celles rapportées dans la littérature.² La structure cristalline du composé **3** a été déterminée par diffraction des rayons X sur un monocristal obtenu à partir d'une solution saturée du composé **3** dans le CH₂Cl₂.

RMN ¹H (CDCl₃, Me₄Si) δ = 0,36 (18 H, s, CH₃)

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃) δ = 158,4 ; 0,4.

Analyses élémentaires, calculées pour C₈H₁₈O₄Si₂ (masse molaire 234.40) : C, 40,99 ; H, 7,74 %.
Trouvées : C, 40,56 ; H, 7,76 %.

2.6. Formation du composé 4



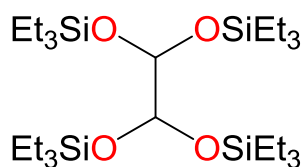
Un tube de RMN J. Young a été chargé avec de l'acide oxalique anhydre (9,0 mg, 0,10 mmol, 1,0 équiv.) ainsi que du CD₂Cl₂ (150 μL). Ensuite, B(C₆F₅)₃ (2,6 mg, 5,0.10⁻³ mmol, 5,0 mol%) a été dissous dans un mélange de Et₃SiH (60,5 mg, 0,50 mmol, 5,2 équiv.) dans du CD₂Cl₂ (150 μL) et la solution résultante a été ajoutée goutte à goutte, à 20 °C, à l'aide d'une seringue, dans le tube de RMN. Après la fin du dégagement d'hydrogène, le tube a été fermé et agité pendant 16 h à 20 °C. En se référant aux analyses RMN¹H, le composé **4** a été obtenu avec un rendement de 95 %. Il est à noter que le composé **4** est très sensible à l'humidité et instable sous pression réduite.

RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ = 5,05 (1 H, t, ³J = 4,4 Hz, CH), 3,39 (2 H, d, ³J = 4,4 Hz, O-CH₂), 1,00 – 0,83 (27 H, m, CH₃), 0,73 – 0,44 (18 H, m, CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂) δ = 93,8 ; 69,2 ; 7,2 ; 7,1 ; 5,8 ; 4,9.

SM : IE (m/z) : 391 (6) ; 319 (2) ; 276 (25) ; 275 (100) ; 189 (26) ; 161 (14) ; 133 (15) ; 115 (59) ; 87 (83) ; 75 (11) ; 59 (52).

2.7. Formation du composé 5



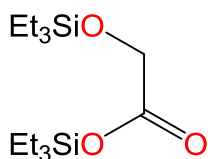
Un tube de RMN J. Young a été chargé avec de l'acide oxalique anhydre (9,0 mg, 0,10 mmol, 1,0 équiv.) ainsi que C_6D_6 (150 μ L). Ensuite, $B(C_6F_5)_3$ (3,8 mg, $7,5 \cdot 10^{-3}$ mmol, 5,0 mol%) a été dissous dans un mélange de Et_3SiH (48,8 mg, 0,40 mmol, 4,2 équiv.) et de C_6D_6 (150 μ L) et la solution résultante a été ajoutée goutte à goutte, à 20 °C, à l'aide d'une seringue, dans le tube RMN. Après la fin du dégagement du dihydrogène, le tube a été fermé et agité pendant 50 h, à 20 °C. En se référant aux analyses RMN¹H, le composé **5** a été obtenu avec un rendement de conversion de 90 %. Il est à noter que le composé **5** est très sensible à l'humidité et instable sous pression réduite.

RMN ¹H (C_6D_6) δ = 5,05 (2 H, s, CH), 1,18 – 1,01 (36 H, m, CH₃), 0,88 – 0,71 (24 H, m, CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (C_6D_6) δ = 94,6 ; 7,2 ; 5,7.

SM : IE (m/z) : 521 (13) ; 276 (26) ; 275 (100) ; 189 (11) ; 161 (11) ; 115 (32) ; 87 (67) ; 59 (30).

2.8. Formation du composé 6



Un tube de RMN J. Young a été chargé avec de l'acide oxalique anhydre (9,0 mg, 0,10 mmol, 1,0 équiv.) ainsi que C_6D_6 (150 μ L). Ensuite, $B(C_6F_5)_3$ (3,8 mg, $7,5 \cdot 10^{-3}$ mmol, 5,0 mol%) a été dissous dans un mélange de Et_3SiH (48,8 mg, 0,40 mmol, 4,2 équiv.) et de C_6D_6 (150 μ L) et la solution résultante a été ajoutée goutte à goutte, à 20 °C, à l'aide d'une seringue, dans le tube de RMN. Après la fin du dégagement du dihydrogène, le tube a été fermé et agité pendant 50 h à 20 °C puis 16 h à 100 °C. En se référant aux analyses RMN¹H, le composé **6** a été obtenu avec un rendement de 60 %. Il est à noter que le composé **6** est très sensible à l'humidité et instable sous pression réduite.

RMN ¹H (C_6D_6) δ = 4,16 (2 H, s, O-CH₂), 1,13 – 0,89 (18 H, m, CH₃), 0,87 – 0,48 (12 H, m, CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (C_6D_6 , Me₄Si) δ = 171,7 ; 62,2 ; 7,2 ; 6,6 ; 4,9 ; 4,8.

SM : IE (m/z) : 275 (36) ; 219 (42) ; 217 (67) ; 115 (54) ; 95 (33) ; 87 (100) ; 81 (34) ; 59 (78).

2.9. Réduction de l'acide oxalique en éthane

Un tube de RMN J. Young a été chargé avec de l'acide oxalique anhydre (9,0 mg, 0,10 mmol, 1,0 équiv.) ainsi que C_6D_6 (150 μ L). Ensuite, $B(C_6F_5)_3$ (0,5 mg, $1,0 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1,0 mol%) a été dissous dans un mélange de TMSD (57,3 mg, 0,43 mmol, 4,3 équiv.) et de C_6D_6

(150 μL). La solution résultante a été ajoutée goutte à goutte, à 20 °C, à l'aide d'une seringue, dans le tube de RMN. Le tube a été fermé et agité à 20 °C. L'acide oxalique a été entièrement consommé après 16 h d'agitation à 20 °C et l'éthane a été identifié comme le seul produit organique formé, par RMN ^1H , RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ainsi que par les analyses CG (par comparaison avec un échantillon authentique d'éthane obtenu à partir de l'hydrolyse de AlEt_3). Le rendement en éthane a été déduit à partir de la conversion de l'acide oxalique, vu la difficulté de quantification des volumes de gaz par la méthode d'analyse de gaz employée.

RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 0,87$ (6 H, s). **^{13}C NMR** (200 MHz, CD_2Cl_2 , Me_4Si) δ (ppm) = 7,3.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\delta = 0,81$ (6 H, s). **^{13}C NMR** (C_6D_6) $\delta = 7,0$.

3. Modes opératoires du chapitre II

3.1. Procédure générale pour la dépolymérisation organocatalytique des matériaux polymères

La procédure est détaillée pour la conversion du PET en **1** et **3**, en utilisant Et_3SiH comme réducteur. Le même protocole a été utilisé dans la dépolymérisation de PEG, PET, PLA et PC-BPA, en utilisant Et_3SiH , PMHS ou TMDS comme réducteur.

Un ballon de 10 mL équipé d'un barreau d'agitation magnétique a été chargé avec 96,1 mg (0,5 mmol, 1,0 équiv.) de PET (préalablement extrait à partir de bouteilles d'eau commerciales françaises (Perrier)) ainsi que CH_2Cl_2 (1,5 mL). D'autre part, un mélange de Et_3SiH (244,2 mg, 2,1 mmol, 4,2 équiv.) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (5,1 mg, 0,01 mmol, 2 mol%) dans du CH_2Cl_2 (1,5 mL) a été ajouté lentement (15 min), à 20 °C, dans le ballon contenant le PET. Après 3 h d'agitation à 20 °C, le solide a été totalement dissous et d'après le suivi CG-SM, la réaction est achevée. Ensuite, le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange de pentane/ CH_2Cl_2 (7 : 3) comme éluant. Après élimination du solvant sous pression réduite, **1** et **3** ont été isolés séparément sous forme d'huiles incolores (**1**, 119,1 mg, 0,41 mmol, 82 %) et (**3**, 166,8 mg, 0,46 mmol, 91 %).

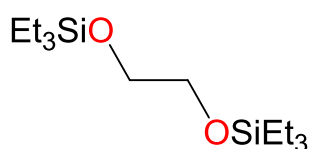
3.2. Procédure typique pour l'hydrolyse des composés silylés issus de la dépolymérisation des matériaux polymères

La procédure est détaillée pour la conversion de **3** en 1,4-phénylènediméthanol.

A une solution de **3** (366,7 mg, 1,0 mmol, 1 équiv.) dans 4 mL de THF sous argon a été ajouté lentement $n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (315,5 mg, 2,1 mmol, 2,1 équiv.) et la solution a été agitée pendant 1 h à 20 °C. Les substances volatiles ont ensuite été évaporées sous vide et 4 mL de dichlorométhane ont été ajoutés. Enfin, le produit a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un gradient d'éluant allant de 100 % de dichlorométhane jusqu'à 50 % d'acétate d'éthyle. Après l'élimination de l'éluant sous vide, le 1,4-phénylènediméthanol (117,4 mg, 0,85 mmol, 85 %) a été isolé sous forme d'un solide blanc. Les analyses RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sont identiques à celles décrites dans la littérature pour le 1,4-phénylènediméthanol.¹⁶

3.3. Caractérisation des produits de dépolymérisation des matériaux polymères

3.3.1. Caractérisation du produit 1



RMN ^1H (CDCl_3) $\delta = 3,67$ (4H, s, O- CH_2), 1,05 – 0,87 (18 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0,70 – 0,52 (12 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$).

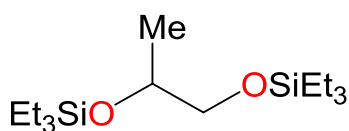
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) $\delta = 64,3$; 6,9 ; 4,5.

SM : IE (m/z) : 262 (11) ; 261 (44) ; 217 (20) ; 190 (13) ; 189 (66) ; 161 (28) ; 117 (11) ; 115 (65) ; 88 (37) ; 87 (100) ; 74 (14) ; 59 (56) ; 58 (12).

3.3.2. Caractérisation de l'éthane C_2H_6

Le rendement en éthane a été calculé à partir de la conversion de PEG (vu la difficulté de quantification des volumes de gaz par la méthode d'analyse de gaz employée). L'éthane a été caractérisé par analyse de la phase gazeuse du tube de RMN en utilisant la chromatographie gazeuse (CG), par comparaison avec un échantillon authentique obtenu par l'hydrolyse de AlEt_3 (voir paragraphe 2.9).

3.3.3. Caractérisation du produit 2



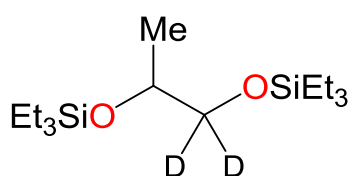
RMN ^1H (CDCl_3) $\delta = 3,81$ (1H, sex, $^3J = 6,1$ Hz, Me- CH), 3,61 – 3,47 (1H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3,40 – 3,24 (1H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 1,14 (3H, d, $^3J = 6,1$ Hz, CH- CH_3), 1,04 – 0,88 (18 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0,70 – 0,51 (12 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) $\delta = 69,3$; 68,7 ; 20,9 ; 7,0 ; 6,9 ; 4,9 ; 4,5.

SM : IE (m/z) : 275 (34) ; 217 (62) ; 189 (100) ; 161 (55) ; 159 (64) ; 133 (23) ; 131 (51) ; 115 (89) ; 105 (21) ; 95 (42) ; 87 (93) ; 81 (25) ; 59 (82).

Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}_2$ (masse molaire 304,62) : C, 59,14 ; H, 11,91. Trouvées : C, 58,97 ; H, 12,10.

3.3.4. Caractérisation du produit [1,1- D_2]-2



RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 3,87$ – 3,53 (1H, m, Me- CH), 1,11 (3H, d, $^3J = 6,3$ Hz, CH- CH_3), 1,05 – 0,87 (18 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0,72 – 0,52 (12 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) : $\delta = 69,5$; 68,8 – 67,8 (m) ; 20,9 ; 7,0 ; 6,9 ; 5,2 ; 4,7.

SM : IE (m/z) : 277 (42) ; 218 (14) ; 217 (61) ; 190 (20) ; 189 (100) ; 161 (45) ; 159 (53) ; 133 (16) ; 131 (34) ; 115 (60) ; 96 (26) ; 87 (58) ; 59 (37).

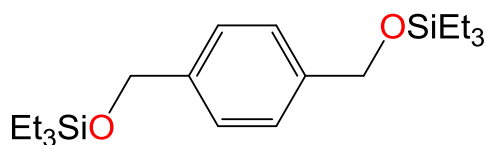
3.3.5. Caractérisation du *n*-propane C₃H₈

Le rendement en propane a été calculé à partir de la conversion du PLA (vu la difficulté de quantification des volumes de gaz par la méthode d'analyse de gaz employée). Le propane a été caractérisé par analyse de la phase gazeuse dissoute dans le solvant présent dans le tube de RMN par RMN ¹H, RMN ¹³C{¹H} ainsi que par les analyses CG (par comparaison avec un échantillon authentique de *n*-propane obtenu à partir de l'hydrolyse de *n*PrLi).

RMN ¹H (CDCl₃) δ = 1,44 – 1,21 (2H, m, CH₂), 0,91 (6H, t, ³J = 7,4 Hz, CH₃)

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃) δ = 16,3.

3.3.6. Caractérisation du produit 3



RMN ¹H (CDCl₃,) δ = 7,30 (4H, s, Ar-H), 4,72 (4H, s, CH₂-O), 1,05 – 0,91 (18 H, m, CH₃CH₂Si), 0,72 – 0,54 (12 H, m, CH₃CH₂Si).

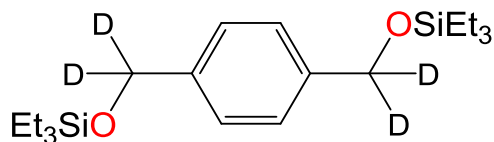
RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃) δ = 140,2 ; 126,3 ; 64,7 ; 6,9 ;

4,6.

SM : IE (m/z) : 337 (17) ; 205 (20) ; 154 (9) ; 118 (11) ; 117 (100) ; 115 (30) ; 112 (9) ; 105 (12) ; 104 (31) ; 103 (12) ; 87 (50) ; 75 (12) ; 59 (27).

Analyses élémentaires, calculées pour C₁₅H₃₆O₂Si₂ (masse molaire 304,62): C, 59,14 ; H, 11,91. Trouvées: C, 58,97 ; H, 12,10.

3.3.7. Caractérisation du produit D₄-3



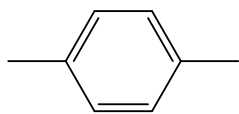
RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ = 7,31 (4H, s, Ar-H), 1,10 - 0,90 (18 H, m, CH₃CH₂Si), 0,75 – 0,55 (12 H, m, CH₃CH₂Si).

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂) δ = 140,6 ; 126,5 ; 67,9 –

62,2 (m) ; 7,0 ; 4,8.

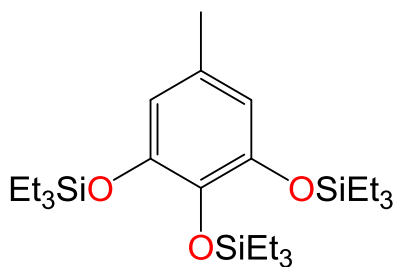
SM : IE (m/z) : 342 (10); 341 (26); 339 (8); 209 (24); 156 (10); 120 (12); 119 (100); 115 (27); 114 (12); 108 (29); 100 (10); 87 (35); 59 (13).

3.3.8. Caractérisation du produit 4



Le rendement en paraxylène (**4**) a été déterminé par analyse CG-SM par analyse CG-SM en se référant à une courbe d'étalonnage obtenue à l'aide du paraxylène commercial de pureté analytique. Les analyses **RMN**¹**H** et **RMN**¹³**C**{¹**H**} sont identiques à celles décrites dans la littérature pour le paraxylène.¹⁷

3.3.9. Caractérisation du produit 5

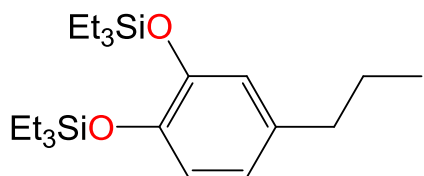


RMN¹**H** (CDCl₃) δ = 6,25 (2H, s, Ar-H), 2,16 (3H, s, Ar-CH₃), 1,10 – 0,85 (27 H, m, CH₃CH₂Si), 0,84 – 0,59 (18 H, m, CH₃CH₂Si).

RMN¹³**C**{¹**H**} (CDCl₃) δ = 147,9 ; 136,4 ; 129,6 ; 114,2 ; 21,3 ; 7,0 ; 6,8 ; 5,4 ; 5,2.

SM : IE (m/z) : 483 (5) ; 310 (7) ; 309 (26) ; 147 (5) ; 116 (7) ; 115 (66) ; 88 (9) ; 87 (100) ; 86 (4) ; 60 (5) ; 59 (56) ; 58 (5) ; 32 (5).

3.3.10. Caractérisation du produit 6



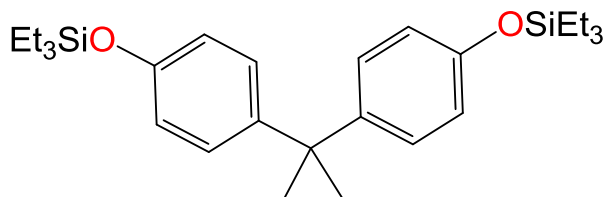
RMN¹**H** (CDCl₃) δ = 6,71 (1 H, d, ³J = 8,1 Hz, Ar-H), 6,63 (1 H, s, Ar-H), 6,58 (1 H, d, ³J = 8,1 Hz, Ar-H), 2,45 (2 H, t, ³J = 7,8 Hz, Ar-CH₂), 1,57 (2 H, sex, ³J = 7,8 Hz, CH₂-CH₃), 0,98 (18 H, t, ³J = 7,9 Hz, CH₃CH₂Si), 0,90 (3 H, t, ³J = 7,8 Hz, CH₃CH₂-CH₂), 0,74 (12 H, q, ³J = 7,9 Hz,

CH₃CH₂Si).

RMN¹³**C**{¹**H**} (CDCl₃) δ = 146,5 ; 144,7 ; 136,0 ; 121,3 ; 120,9 ; 120,2 ; 37,4 ; 24,7 ; 13,9 ; 6,9 ; 5,3 ; 5,2.

SM : IE (m/z) : 380 (9) ; 351 (4) ; 207 (8) ; 117 (4) ; 116 (11) ; 115 (100) ; 88 (7) ; 87 (74) ; 59 (45) ; 58 (4).

3.3.11. Caractérisation du produit 7a



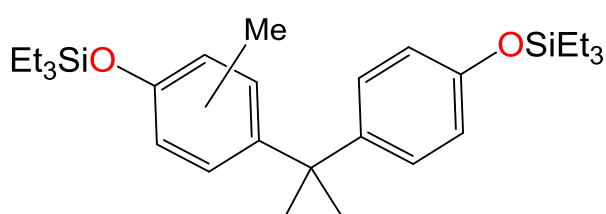
RMN¹**H** (CDCl₃) δ = 6,95 (4H, d, ³J = 8,6 Hz, Ar-H), 6,62 (4H, d, ³J = 8,6 Hz, Ar-H), 1,51 (6H, s, CH₃-C-CH₃), 0,97 – 0,79 (18 H, m, CH₃CH₂Si), 0,71 – 0,52 (12 H, m, CH₃CH₂Si).

RMN¹³**C**{¹**H**} (CDCl₃) δ = 153,3 ; 143,8 ; 127,8 ; 119,2 ; 41,4 ; 31,2 ; 6,8 ; 5,1.

SM : IE (m/z) : 456 (13) ; 443 (14) ; 442 (37) ; 441 (59) ; 249 (22) ; 221 (11) ; 199 (17) ; 143 (13) ; 115 (15) ; 96 (12) ; 87 (100) ; 82 (10) ; 59 (52).

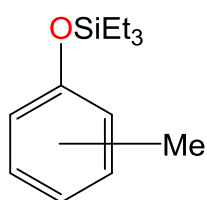
Analyses élémentaires, calculées pour $C_{27}H_{44}O_2Si_2$ (masse molaire 456,82) : C, 70,99 ; H, 9,71. Trouvées : C, 70,60 ; H, 9,75.

3.3.12. Caractérisation du produit 7b



SM : IE (m/z) : 472 (11) ; 471 (23) ; 457 (16) ; 456 (44) ; 455 (100) ; 454 (19) ; 87 (65) ; 59 (29) ; 271 (23) ; 249 (20) ; 206 (17) ; 150 (09) ; 115 (10) ; 103 (09).

3.3.13. Caractérisation du composé triéthyl(phénoxy)silane méthylé



Le triéthyl(phénoxy)silane méthylé est le sous-produit obtenu dans la réaction d'hydrosilylation du diphenyle carbonate à l'aide de 4,0 équiv. de Et_3SiH et de 2 mol% de $B(C_6F_5)_3$.

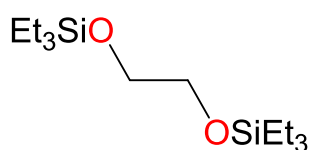
SM : IE (m/z) : 222 (48) ; 194 (13) ; 193 (100) ; 168 (17) ; 165 (77) ; 138 (14) ; 137 (46) ; 135 (24) ; 93 (13) ; 91 (24) ; 77 (16) ; 59 (14) ; 44 (33) ; 32 (75).

3.3.14. Caractérisation du méthane

Le rendement en méthane a été calculé à partir de la conversion de PC-BPA (vu la difficulté de quantification des volumes de gaz par la méthode d'analyse de gaz employée). Le méthane a été caractérisé par une analyse de la phase gazeuse contenue dans le tube de RMN dans lequel la réaction a été réalisée. Cette analyse a été effectuée à l'aide de la chromatographie gazeuse et par comparaison avec un échantillon authentique de méthane obtenu par l'hydrolyse du MeLi.

3.4. Modes opératoires des synthèses des étalons

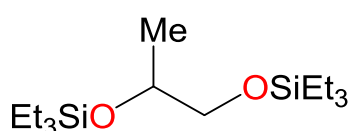
3.4.1. Synthèse du composé 1



Un ballon de 250 mL équipé d'un barreau d'agitation magnétique a été chargé sous atmosphère d'argon avec de l'éthane-1,2-diol (1,0 g, 16,1 mmol, 1 équiv.) et du CH_2Cl_2 (45 mL). Ensuite, un mélange de Et_3SiH (4,3 g, 37,1 mmol, 2,3 équiv.) et de $B(C_6F_5)_3$ (165,0 mg, 0,3 mmol, 2 mol%) dans du CH_2Cl_2 (45 mL) a été ajouté lentement à 20 °C, et l'agitation a été poursuivie pendant 2 h. Le

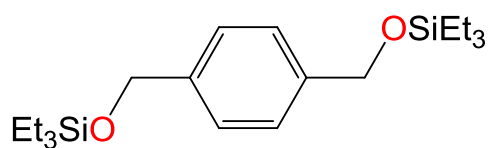
solvant a ensuite été évaporé sous pression réduite et le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/CH₂Cl₂ (7 : 3) comme éluant. Après élimination du solvant sous pression réduite le 3,3,8,8-tetraethyl-4,7-dioxa-3,8-disiladécane **1** a été isolé sous forme d'une huile incolore (3,7 g, 12,6 mmol, 79 %).

3.4.2. Synthèse du composé 2



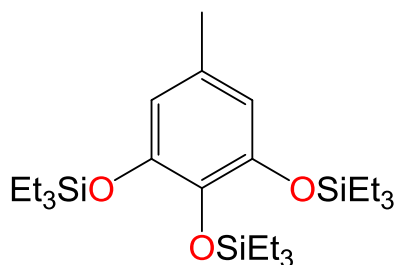
Le composé **2** a été préparé en suivant un mode opératoire analogue à celui décrit pour le composé **1**, en utilisant le propane-1,2-diol (0,76 g, 10,0 mmol, 1 équiv.), Et₃SiH (2,67 g, 23,0 mmol, 2,3 équiv.) ainsi que B(C₆F₅)₃ (102,4 mg, 0,2 mmol, 2 mol%) dans du CH₂Cl₂ (60 mL). Après élimination du solvant sous pression réduite 2,3 g (7,7 mmol, 77 %) de 3,3,8,8-tétraéthyl-5-méthyl-4,7-dioxa-3,8-disiladécane (**2**) ont été obtenus sous forme d'une huile incolore.

3.4.3. Synthèse du composé 3



Le composé **3** a été préparé en suivant un mode opératoire analogue à celui décrit pour le composé **1**, en utilisant du 1,4-phénylènediméthanol (1,0 g, 7,2 mmol, 1 équiv.), Et₃SiH (1,9 g, 16,7 mmol, 2,3 équiv.) ainsi que B(C₆F₅)₃ (74,2 mg, 0,1 mmol, 2 mol%) dans du CH₂Cl₂ (50 mL). Après évaporation du solvant sous pression réduite, 2,2 g (6,0 mmol, 83 %) de 1,4-bis(((triéthylsilyle)oxy)méthyl)benzène (**3**) ont été obtenus sous forme d'une huile incolore.

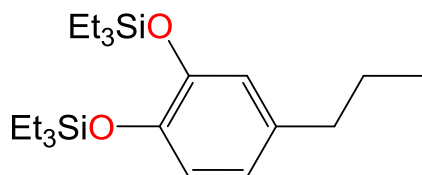
3.4.4. Synthèse du composé 5



Un ballon de 250 mL équipé d'un barreau d'agitation magnétique a été chargé sous atmosphère d'argon avec de l'acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque (0,85 g, 5,0 mmol, 1,0 équiv.) et du CH₂Cl₂ (35 mL). Ensuite, un mélange de Et₃SiH (4,65 g, 40,0 mmol, 8,0 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (128,0 mg, 0,25 mmol, 5 mol%) dans du CH₂Cl₂ (35 mL) a été ajouté lentement à 20 °C, et l'agitation a été poursuivie pendant 24 h. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/CH₂Cl₂ (7 : 3) comme éluant. Enfin, l'élimination de l'éluant

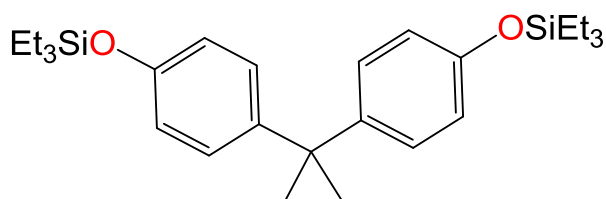
sous pression réduite conduit au ((5-méthylbenzène-1,2,3-triyle)tris(oxy))tris(triéthylsilane) **5** (2,1 g, 4,3 mmol, 86 %) obtenu sous forme d'une huile incolore.

3.4.5. Synthèse du composé 6



Le composé **6** a été préparé en suivant un mode opératoire analogue à celui décrit pour le composé **1**, en utilisant du 2-méthoxy-4-propylphénol (2,5 g, 15,0 mmol, 1,0 équiv.), du Et_3SiH (4,0 g, 34,5 mmol, 2,3 équiv.) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (77,0 mg, 0,15 mmol, 1 mol%) dans du CH_2Cl_2 (90 mL). Après l'élimination du solvant sous pression réduite, le ((4-propyl-1,2-phénylène) bis(oxy))bis(triéthylsilane) a été obtenu sous forme d'une huile incolore (5,5 g, 14,4 mmol, 96 %).

3.4.6. Synthèse du composé 7a

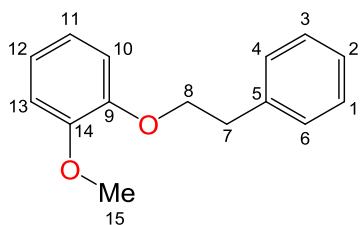


Le composé **7a** a été préparé en suivant un mode opératoire analogue à celui décrit pour le composé **1**, en utilisant du 4,4'-(propane-2,2-diyl) diphénol (1,6 g, 7,2 mmol, 1 équiv.), du Et_3SiH (1,9 g, 16,7 mmol, 2,3 équiv.) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (74,2 mg, 0,14 mmol, 2 mol%) dans du CH_2Cl_2 (50 mL). Après l'évaporation du solvant sous pression réduite, 2,9 g (6,3 mmol, 88 %) de ((propane-2,2-diyl-bis(4,1-phénylène))bis(oxy))bis(triéthylsilane) (**7a**) ont été obtenus sous la forme d'un huile incolore.

4. Modes opératoires du chapitre III

4.1. Synthèse des modèles β -O-4 de la lignine

4.1.1. Synthèse du produit 4b



Un mélange de NaOH (2,5 g, 53,7 mmol) et de gaiacol (6,7 g, 53,7 mmol, 2,0 équiv.) dans du toluène (11 mL) a été chauffé à 100 °C pendant 30 min afin de générer l'anion phénolate. Le 1-bromo-phényléthane (5 g, 27 mmol, 1 équiv.) a ensuite été ajouté lentement (en 5 min) et le mélange résultant a été agité à 100 °C pendant une nuit. Le mélange réactionnel a été refroidi à 20 °C puis filtré sur un fritté de porosité 4. La solution a ensuite été traitée avec (2 x 10 mL) d'une solution de NaOH (3 M) et par (2 x 10 mL) d'eau déminéralisée puis séchée sur MgSO₄ anhydre. Enfin, le produit a été purifié par distillation sous pression réduite pour donner **4b** sous forme d'huile jaune. Sans une optimisation plus poussée, ce mode opératoire a conduit à la formation de **4b** avec un rendement relativement faible de 10 %.

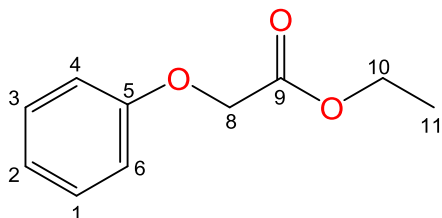
RMN ¹H (CDCl₃) δ = 7,60 – 7,08 (5H, m, 1–2–3–4–6), 7,04 – 6,69 (4H, m, 10–11–12–13), 4,22 (2H, t, J = 7,7 Hz, 8), 3,88 (3H, s, 15), 3,18 (2H, t, J = 7,7 Hz, 7).

RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆) δ = 149,5 (9) ; 148,3 (14) ; 138,1 (5) ; 129,2 (1-3) ; 128,6 (4-6) ; 126,6 (2) ; 121,3 (11) ; 121,0 (12) ; 113,3 (10) ; 112,0 (13) ; 69,8 (8) ; 56,1 (15) ; 35,9 (7).

4.1.2. Synthèse du composé 13a

Le composé **13a** a été synthétisé en utilisant une procédure similaire à celle décrite par Bolm et *al.*³ pour la synthèse du composé **13b**

3.1.2.1. Synthèse du 2-phénoxyacétate d'éthyle



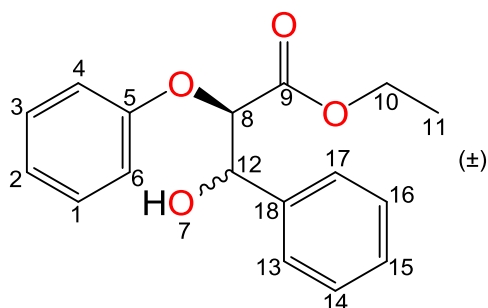
Un mélange de K₂CO₃ (8,29 g, 0,060 mol, 1,2 équiv.), de 2-méthoxyphénol (4,70 g, 0,050 mol, 1 équiv.) et d'acétone (250 mL) a été chauffé à reflux pendant 30 min. Le bromoacétate d'éthyle (8,35 g, 0,050 mol, 1 équiv.) a ensuite été ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue (en 5 min) et le mélange réactionnel a été maintenu à reflux pendant 16 h. Après le refroidissement de la solution jusqu'à 20 °C, le mélange brut a été filtré sur Célite[®] et le filtrat a été évaporé sous pression réduite. L'huile jaune résultante a été ensuite dissoute dans l'éther

diéthylique (100 mL) et lavée avec une solution aqueuse de NaOH (10 % en masse, 3 x 25 mL), de l'eau déminéralisée (25 mL) et de la saumure (25 mL). Après un séchage sur MgSO₄ anhydre, la phase organique a été filtrée et évaporée sous pression réduite, pour donner le 2-phénoxyacétate d'éthyle (6,0 g; 33,3 mmol; 67 %) sous forme d'une huile légèrement jaune.

RMN ¹H (CDCl₃) δ = 1,30 (3H, t, *J* = 7,1 Hz, 11), 4,27 (2H, q, *J* = 7,1 Hz, 10), 4,62 (2H, s, 8), 6,90 (2H, d, *J* = 7,9 Hz, 4–6), 6,99 (1H, t, *J* = 7,0 Hz, 2), 7,30 (2H, t, *J* = 7,7 Hz, 1–3).

RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆) δ = 169,08 (9) ; 157,86 (5) ; 129,64 (1–3) ; 121,80 (2) ; 114,71 (4–6) ; 65,45 (8) ; 61,45 (10) ; 14,25 (11).

3.1.2.2. Synthèse du 3-hydroxy-2-phénoxy-3-phénylpropanoate d'éthyle



Une solution de *n*BuLi dans des hexanes (7,3 mL, 1,6 M, 11,5 mmol, 1,2 équiv.) a été ajoutée goutte à goutte (en 20 min) à une solution de diisopyramine (1,11 g, 11 mmol, 1,1 équiv.) dans du THF (25 mL), à 0 °C. Après 20 min à 0 °C, la solution a viré au jaune pâle indiquant la déprotonation de l'amine. Le mélange résultant a ensuite été refroidi à -78 °C, et

une solution de 2-phénoxyacétate d'éthyle (1,80 g, 10 mmol, 1 équiv.) dans du THF (30 mL) a été ajoutée sur une période de 1 h. Le benzaldéhyde (1,02 g, 9,57 mmol, 9,6 équiv.) dans du THF (30 mL) a été additionné en 30 min à -78 °C et la solution a été agitée pendant 90 min à -78 °C. Après ajout d'eau distillée (60 mL), la phase aqueuse a été extraite avec de l'acétate d'éthyle (3 x 80 mL). Les phases organiques combinées ont été lavées avec une solution aqueuse de HCl 1N (80 mL), de l'eau déminéralisée (80 mL) et de la saumure (80 mL), puis la phase organique a été séchée sur MgSO₄ anhydre. Le produit brut solide jaunâtre (2,4 g), obtenu après l'élimination des substances volatiles sous pression réduite a été purifié par chromatographie sur colonne de silice, avec un mélange cyclohexane: acétate d'éthyle (7: 3) comme éluant. Après évaporation du solvant le 2-benzyl-3-hydroxy-3-phénylpropanoate d'éthyle a été obtenu sous la forme d'une huile jaunâtre (2,36 g, 83 %, érythro: thréo de 65 : 35). Les isomères ont été identifiés par comparaison des constantes de couplage ³*J*₈₋₁₂ obtenues pour le composé analogue (3-(3,4-diméthoxyphényl)-3-hydroxy-2-(2-méthoxyphénoxy)propanoate d'éthyle, décrit dans la référence 18.

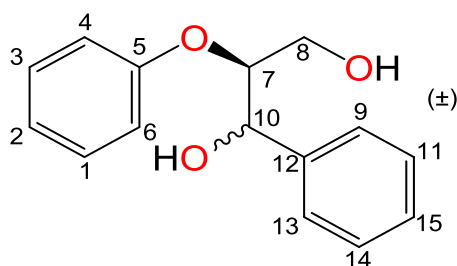
RMN ^1H (CDCl_3) isomère Erythro $\delta = 7,54 - 7,13$ (7H, m, 1–3–13–14–15–16–17), 7,06 – 6,78 (3H, m, 2–4–6), 5,21 (1H, d, $J = 5,3$ Hz, 12), 4,76 (1H, d, $J = 5,3$ Hz, 8), 4,11 (2H, q, $J = 7,2$ Hz, 10), 2,93 (1H, *l.s.*, 7), 1,10 (3H, t, $J = 7,2$ Hz, 11).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) isomère Erythro $\delta = 169,6 ; 157,5 ; 139,1 ; 129,7 ; 128,7 ; 128,5 ; 126,8 ; 122,2 ; 115,5 ; 80,8 ; 74,35 ; 61,6 ; 14,1$.

RMN ^1H (CDCl_3) isomère Thréo $\delta = 7,61 - 7,14$ (7H, m, 1–3–13–14–15–16–17), 7,10 – 6,90 (3H, m, 2–4–6), 5,15 (1H, t, $J = 7,0$ Hz, 12), 4,71 (1H, d, $J = 7,0$ Hz, 8), 4,06 (2H, q, $J = 7,2$ Hz, 10), 3,07 (1H, *l.s.*, 7), 1,05 (3H, t, $J = 7,2$ Hz, 11).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) isomère Thréo $\delta = 169,5 ; 157,6 ; 138,5 ; 129,8 ; 128,7 ; 128,6 ; 126,9 ; 122,4 ; 114,8 ; 81,8 ; 75,0 ; 61,5 ; 14,0$.

3.1.2.3. Synthèse du composé 13a



Une suspension de LiAlH_4 (331,6 mg, 8,7 mmol, 2,5 équ.) dans le THF (9 mL) a été agitée à 0 °C sous atmosphère d'argon. Une solution de 3-hydroxy-2-phénoxy-3-phénylpropanoate d'éthyle (1,0 g, 3,5 mmol, 1 équ.) dans le THF (12 mL) a ensuite été ajoutée goutte à goutte (en 20 min). A la fin du dégagement de gaz, le

mélange a été chauffé à 60 °C pendant 3 h. Après refroidissement à 0 °C, le mélange a été neutralisé par l'addition d'eau déminéralisée (0,35 mL) suivi de 0,35 mL d'une solution aqueuse de NaOH (15 % en masse) puis 0,91 mL d'eau déminéralisée, dans cet ordre. Le mélange a été ensuite agité pendant 30 min à température ambiante. La suspension a été filtrée sur Célite[®], puis a été séchée avec du MgSO_4 . L'évaporation des volatils conduit à un résidu brut qui a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (97:3) comme éluant. Après l'élimination de l'éluant sous pression réduite, le 2-phénoxy-1-phénylpropane-1,3-diol **13a** a été isolé sous forme d'un solide blanc (769 mg, 3,1 mmol, 90 %).

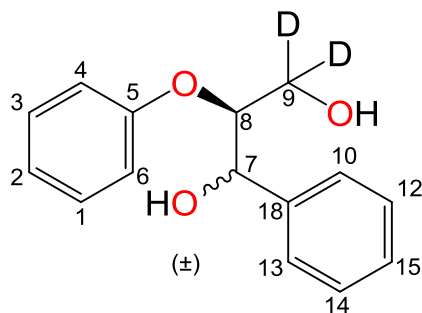
RMN ^1H (CDCl_3) isomère Erythro $\delta = 7,54 - 7,15$ (7H, m, 1–3–9–11–13–14–15), 7,06 – 6,78 (3H, m, 2–4–6), 5,09 (1H, d, $J = 5,0$ Hz, 10), 4,41 (1H, d, $J = 5,0$ Hz, 7), 3,88 (2H, q, $J = 11,5$ Hz, 8), 3,05 (1H, *l.s.*, OH), 2,42 (1H, *l.s.*, OH).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) isomère Erythro $\delta = 157,6 ; 140,4 ; 129,7 ; 128,6 ; 128,0 ; 126,4 ; 122,0 ; 116,7 ; 81,8 ; 74,1 ; 61,3$.

RMN ^1H (CDCl_3) isomère Thréo $\delta = 7,54 - 7,15$ (7H, m, 1–3–9–11–13–14–15), 7,06 – 6,78 (3H, m, 2–4–6), 5,04 (1H, m, 10), 4,42– 4,25 (1H, m, 7), 4,15 – 4,01 (2H, m, 8), 3,05 (1H, *l.s.*, OH), 2,06 (1H, *l. s.*, OH).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) isomère Thréo $\delta = 158,1 ; 139,8 ; 129,8 ; 128,3 ; 128,2 ; 127,0 ; 122,1 ; 116,6 ; 82,9 ; 73,9 ; 61,1$.

4.1.3. Synthèse du composé [3,3- D_2]-13a



Le composé [3,3- D_2]-13a a été préparé en utilisant le même mode opératoire décrit pour le composé 13a, toutefois dans la dernière étape le 3-hydroxy-2-phénoxy-3-phénylpropanoate d'éthyle (250 mg, 0,87 mmol, 1 éq) ainsi que LiAlD_4 (42,0 mg, 91,7 mmol, 2,5 équiv) ont été employés. Après l'évaporation de l'éluant sous pression réduite, 166 mg (0,67 mmol, 77 %) de [3,3- D_2]-13a ont

été obtenus sous forme de solide blanc.

RMN ^1H (CDCl_3) isomère Erythro $\delta = 7,60 - 7,16$ (7H, m, 1–3–10–12–13–14–15), 7,14 – 6,80 (3H, m, 2–4–6), 5,11 (1H, d, $J = 5,0$ Hz, 7), 4,42 (1H, d, $J = 5,0$ Hz, 8), 3,12 (1H, *l.s.*, OH), 2,40 (1H, *l.s.*, OH).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) isomère Erythro $\delta = 157,5 ; 140,3 ; 129,6 ; 128,5 ; 127,9 ; 126,4 ; 121,9 ; 116,6 ; 81,7 ; 74,0 ; 58,2 - 62,5$ (m).

RMN ^1H (CDCl_3) isomère Thréo $\delta = 7,60 - 7,16$ (7H, m, 1–3–10–12–13–14–15), 7,14 – 6,80 (3H, m, 2–4–6), 5,02 – 5,09 (1H, m, 7), 4,52 – 4,44 (1H, m, 8), 3,12 (1H, *l.s.*, OH), 2,40 (1H, *l.s.*, OH).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) isomère Thréo $\delta = 158,0 ; 139,7 ; 129,7 ; 128,6 ; 128,2 ; 127,0 ; 122,0 ; 116,5 ; 82,8 ; 73,8 ; 58,2 - 62,5$ (m).

4.2. Procédure typique pour l'hydrosilylation catalytique des composés modèles de la lignine

La procédure est décrite pour la conversion du 2-phénoxy-1-phényléthanol 7a en composé 8 en utilisant comme réducteur Et_3SiH :

Un ballon équipé d'un raccord J. Young a été chargé avec le composé 7a (100 mg, 0,47 mmol, 1 équiv.) ainsi que CH_2Cl_2 (1,4 mL). Le mélange a été agité jusqu'à dissolution totale du

réactif de départ. Ensuite, un mélange de Et_3SiH (131,2 mg, 1,1 mmol, 2,3 équiv.) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (4,8 mg, 0,01 mmol, 2 mol%) dans du CH_2Cl_2 (1,4 mL) a été ajouté lentement (en 15 min) à 20 °C, et l'agitation a été poursuivie pendant 2 h à température ambiante. L'avancement de la réaction a été suivi par RMN ^1H , en employant le toluène comme étalon interne.

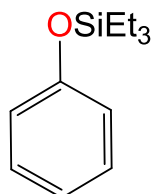
4.3. Procédure typique pour l'hydrolyse des alcools silylés issus de l'hydrosilylation catalytique des composés modèles de la lignine

La procédure d'hydrolyse est détaillée pour des produits bruts résultant de la réduction du composé **7a** en **5a** et **8**.

Après la fin de la réaction d'hydrosilylation du composé modèle de lignine, NEt_3 (0,5 mL) a été ajouté et la suspension a été filtrée sur Célite[®]. Les substances volatiles ont ensuite été évaporées sous pression réduite et 0,5 mL de HCl 1 M dans du MeOH a été ajouté au mélange brut. Ensuite, la suspension a été agitée pendant 16 h à la température ambiante et les produits ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange hexane : Et_2O (5 : 1) comme éluant. Le rendement de l'étape d'hydrolyse a été déterminé par une analyse CG-SM en utilisant des échantillons commerciaux de 2-phényléthanol et de phénol comme étalons externes. D'autres procédés d'hydrolyse, y compris l'utilisation d'acide trifluoroacétique dans Et_2O , du HCl dans le THF, du TBAF dans le THF et FeCl_3 dans MeOH, ont conduit à des rendements plus faibles voire négligeables en produits d'hydrolyse.

4.4. Caractérisation des intermédiaires réactionnels observés dans les réactions d'hydrosilylation des modèles de la lignine

4.4.1. Caractérisation du produit 2

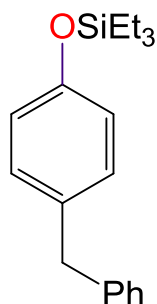


RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ = 7,07 – 7,34 (2H, m, Ar-H), 7,04 – 6,73 (3H, m, Ar-H), 1,12 – 0,85 (9H, m, CH₃), 0,85 – 0,45 (6H, m, CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂) δ = 155,7 ; 129,5 ; 121,4 ; 120,1 ; 6,6 ; 5,1.

SM : IE (m/z) : 208 (33) ; 179 (78) ; 152 (14) ; 151 (100) ; 123 (75) ; 121 (45) ; 79 (21) ; 77 (49) ; 76 (18) ; 51 (13).

4.4.2. Caractérisation du produit 3

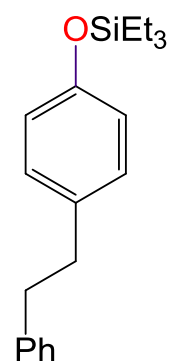


L'isomère *para* du composé **3** a été identifié comme le principal sous-produit lors de la réduction du composé **1** (92,1 mg, 0,5 mmol) avec 1 équiv. Et₃SiH (54,7 mg, 0,5 mmol), en suivant la procédure détaillée de l'hydrosilylation catalytique des composés modèles de la lignine décrite ci-dessus.

RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ = 7,08 – 6,71 (9H, m, Ar-H), 3,97 (2H, s, CH₂), 1,10 – 0,84 (9H, m, CH₃), 0,84 – 0,44 (6H, m, Si-CH₂).

SM : IE (m/z) : 298 (19) ; 270 (21) ; 269 (100) ; 241 (15) ; 165 (12) ; 163 (11) ; 135 (22) ; 107 (32) ; 91 (45) ; 59 (23).

4.4.3. Caractérisation du produit 6a

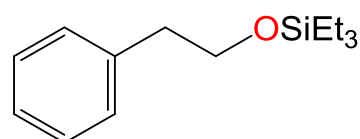


L'isomère *para* du composé **6a** a été identifié comme le principal sous-produit résultant de la réaction de couplage de Friedel-Crafts lors de la réduction du composé **4a** (99,1 mg, 0,5 mmol, 1 équiv.) avec 2 équiv. de Et₃SiH (109,3 mg, 1 mmol), en suivant la procédure détaillée de l'hydrosilylation catalytique des composés modèles de la lignine décrite ci-dessus.

RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ = 7,10 – 6,73 (9H, m, ArH), 2,87 (4H, s, CH₂), 1,11 – 0,84 (9H, m, CH₃), 0,85 – 0,44 (6H, m, Si-CH₂).

SM : IE (m/z) : 312 (14) ; 223 (7) ; 222 (22) ; 221 (100) ; 115 (16) ; 105 (20) ; 91 (19) ; 87 (29) ; 65 (5) ; 59 (18).

4.4.4. Caractérisation du produit 8



RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ = 7,31 – 7,19 (5H, m, Ar-H), 3,81 (2H, t, *J* = 6,8 Hz, CH₂), 2,82 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H, Ar-CH₂), 1,12 – 0,86

(9H, m, CH₃), 0,68 – 0,50 (6H, m, Si-CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂) δ = 139,8 ; 129,4 ; 128,6 ; 126,4 ; 64,0 ; 39,7 ; 7,0 ; 5,2.

SM : IE (m/z) : 208 (18) ; 207 (100) ; 161 (12) ; 117 (15) ; 105 (38) ; 103 (19) ; 87 (18) ; 75 (36) ; 59 (22) ; 47 (15).

4.4.5. Caractérisation du produit 9a

Le composé **9a** a été identifié comme le seul produit formé lors de la réduction du composé **7a** avec 1 équiv. de Et₃SiH (54,7 mg, 0,5 mmol), en suivant la procédure détaillée de l'hydrosilylation catalytique des composés modèles de la lignine décrite ci-dessus.

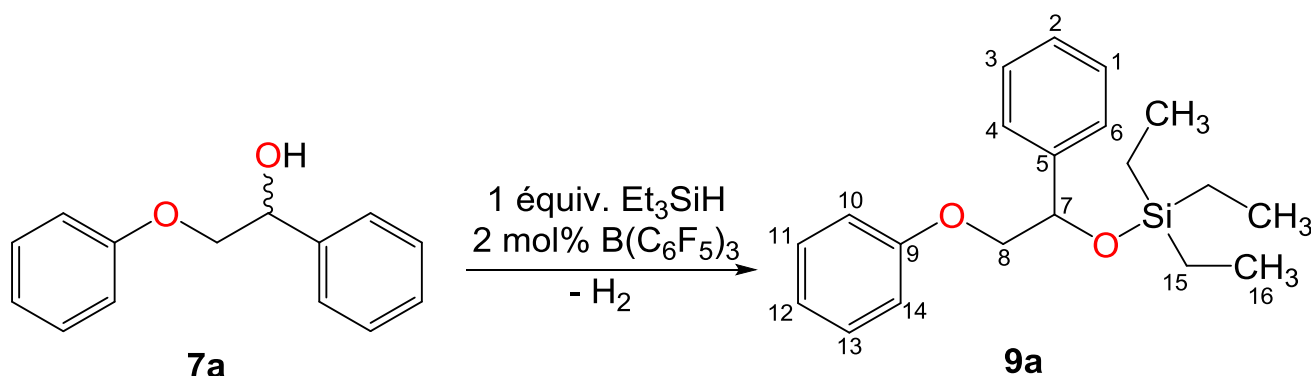


Schéma 1. Synthèse du produit **9a** à partir du composé **7a** en utilisant la réaction d'hydrosilylation catalysée par B(C₆F₅)₃.

RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ = 7,58 – 7,16 (7H, m, 1–2–3–4–6–11–13), 7,06 – 6,80 (3H, m, 10–12–14), 5,08 (1H, d, *J* = 5,8 Hz, 7), 4,05 – 3,91 (2H, m, 8), 1,01 – 0,81 (9H, m, 16), 0,7 – 0,53 (6H, m, 15).

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂) δ = 159,2 ; 142,4 ; 129,8 ; 128,6 ; 128,0 ; 126,7 ; 121,0 ; 114,7 ; 74,3 ; 73,8 ; 6,9 ; 5,1.

SM : IE (m/z) : 281 (16) ; 222 (22) ; 221 (100) ; 179 (17) ; 151 (31) ; 123 (22) ; 115 (53) ; 87 (44) ; 77 (17) ; 59 (28).

4.4.6. Caractérisation du produit 14a

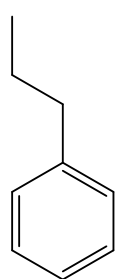
Le composé **14a** a été identifié comme le seul produit formé lors de la réduction du composé **13a** (12,2 mg, 0,5 mmol, 1 équiv.) avec 3 équiv. de Et₃SiH (164,0 mg, 1,5 mmol), en suivant la procédure détaillée de l'hydrosilylation catalytique des composés modèles de la lignine décrite ci-dessus.

RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ = 7,44 – 7,10 (5H, m, Ar-H), 4,09 – 3,76 (4H, m, CH₂), 3,03 – 2,92 (1H, quint, *J* = 6,2 Hz, Ph-CH), 1,11 – 0,87 (18H, m, CH₃), 0,67 – 0,48 (12H, m, Si-CH₂).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 142,0 ; 129,0 ; 128,4 ; 126,8 ; 64,1 ; 51,4, 7,0 ; 4,7.$

SM : IE (m/z) : 351 (5) ; 219 (21) ; 217 (47) ; 189 (67) ; 161 (32) ; 117 (100) ; 115 (20) ; 103 (24) ; 91 (29) ; 87 (32) ; 59 (34).

4.4.7. Caractérisation du produit 15a



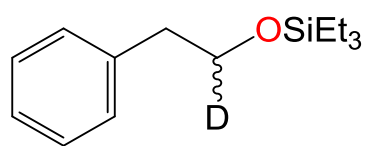
RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 7,34 - 7,10$ (5H, m, Ar-H), 2,59 (2H, t, $J = 7,4$ Hz, PhCH_2), 1,64 (2H, sex, $J = 7,4$ Hz, CH_2), 0,95 (3H, t, $J = 7,4$ Hz, CH_3).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 142,7 ; 128,5 ; 128,3 ; 125,7 ; 38,1 ; 24,9 ; 13,7.$

SM : IE (m/z) : 121 (2) ; 120 (24) ; 105 (4) ; 92 (11) ; 91 (100) ; 78 (7) ; 77 (4) ; 65 (12) ; 63 (3) ; 51 (6) ; 39 (6).

4.5. Caractérisation des produits issus des réactions de marquage isotopique au deutérium

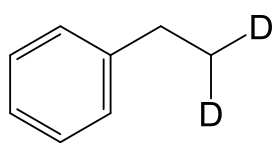
4.5.1. Caractérisation du produit [1- D_1]-8



RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 7,31 - 7,19$ (5H, m, Ar-H), 3,83 (1H, *l.t.*, $J = 6,6$ Hz, CHD), 2,84 (2H, d, $J = 6,6$ Hz, Ar- CH_2), 1,11 - 0,89 (9H, m, CH_3), 0,70 - 0,51 (6H, m, Si- CH_2).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 139,8 ; 129,5 ; 128,6 ; 126,5 ; 64,1$ (t, $J = 22,2$ Hz) ; 39,9 ; 6,9 ; 5,3.

4.5.2. Caractérisation du produit [2,2- D_2]-éthylbenzène



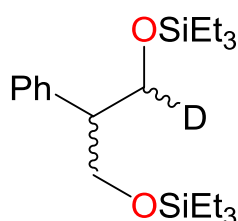
RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 7,41 - 7,10$ (5H, m, Ar-H), 2,65 (1H, *l.t.*, $J = 6,3$ Hz, CH_2), 1,11 - 1,31 (1H, m, CHD_2).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 144,25 ; 128,3 ; 127,9 ; 125,4 ; 29,0 ; 15,6$

(m).

SM : IE (m/z) : 108 (60) ; 107 (8) ; 93 (12) ; 92 (100) ; 91 (93) ; 78 (14) ; 65 (13) ; 52 (9) ; 51 (15) ; 39 (11).

4.5.3. Caractérisation du produit [1- D_1]-14a

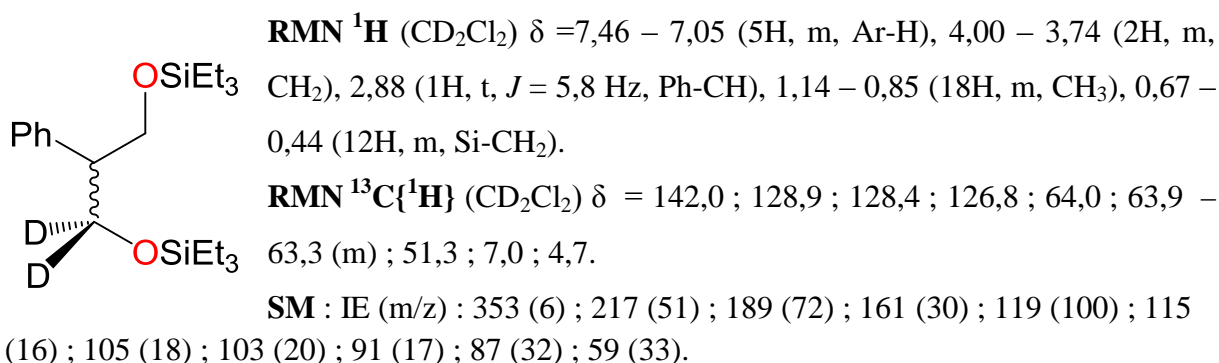


RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 7,49 - 7,07$ (5H, m, Ar-H), 4,07 - 3,72 (3H, m, $\text{CH}_2 + \text{CHD}$), 3,03 - 2,78 (1H, m, Ph-CH), 1,21 - 0,84 (18H, m, CH_3), 0,69 - 0,43 (12H, m, Si- CH_2).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 142,0 ; 128,9 ; 128,4 ; 126,8 ; 64,1 ; 63,7$ (t, $J = 21,5$ Hz), $51,3 ; 7,0 ; 4,2$.

SM : IE (m/z) : 352 (6) ; 217 (49) ; 189 (69) ; 161 (31) ; 133 (20) ; 118 (100) ; 105 (23) ; 103 (23) ; 91 (19) ; 87 (34) ; 59 (35).

4.5.4. Caractérisation du produit [2,2- D_2]-14a



5. Modes opératoires du chapitre IV

5.1. Procédés d'extraction de la lignine de la sciure de bois

5.1.1. Extraction de la lignine du bois par le procédé Formacell

La lignine du bois a été extraite à l'aide du procédé Formacell décrit par Delmas et *al.*¹⁹ Les mêmes conditions initialement optimisées pour l'extraction de la lignine de la paille de blé ont été utilisées pour l'extraction de la lignine du bois. L'extraction a été effectuée dans un ballon 500 mL équipé d'un barreau d'agitation magnétique et d'un réfrigérant. 15 g de sciure de bois ont été utilisés dans chaque essai, en employant un rapport liquide/solide L/S= 10,0/0,83. Le liquide d'extraction est composé d'un mélange d'acide formique/acide acétique/eau dans un rapport volumique de 30/50/20. La suspension de sciure dans le solvant d'extraction a été chauffée pendant 3 h à 107 °C (point d'ébullition de l'azéotrope eau/acide formique). Après le refroidissement du système jusqu'à 20 °C, la suspension a été filtrée sous pression réduite à travers un fritté de porosité 3 et le solide a été lavé deux fois avec 25 mL du mélange acide formique/ acide acétique/ eau ayant la même composition que celui utilisé précédemment. Ensuite, les solvants ont été évaporés sous pression réduite de la solution de couleur foncée (dans la plupart des cas brune) contenant la lignine ainsi que les dérivés d'hémicellulose. L'addition d'eau distillée (25 mL) au résidu solide obtenu conduit à la solubilisation des dérivés d'hémicellulose et à la précipitation de la lignine. La filtration de la suspension à travers un fritté de porosité 4 permet la séparation de la lignine solide des dérivés d'hémicellulose. Enfin, la lignine a été lavée avec de l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavages soient incolores, puis la poudre obtenue a été séchée pendant une nuit sous vide primaire. Les sucres solubles dans l'eau ont été récupérés après élimination de l'eau sous vide. Les rendements en lignine et en dérivés d'hémicellulose sont résumés dans le tableau ci-dessous ; ils dépendent fortement de l'espèce de bois dont la sciure est extraite.

Tableau 2. Les rendements d'extraction de la lignine ainsi que des dérivés d'hémicellulose en fonction de l'espèce végétale.

Nom usuel	Nom binomial	Origine	Gymnosperme/ Angiosperme (Gy/An)	% massique de lignine extraite (%)	Couleur de la lignine extraite	% massique des dérivés d'hémicellulose (%)
Sapin Nordmann	<i>Abies nordmanniana</i>	France	Gy	20	Violine	13
prune verte	<i>Prunus cerasifera</i>	Liban	An	18	Marron	27
Peuplier d'Italie	<i>Populus nigra</i>	Russie	An	17	Marron	28
Hêtre Commun	<i>Fagus sylvatica</i>	Romanie	An	14	violine	22
Paille de blé	<i>Triticum aestivum</i>	France	An	13	Violine	28
Bouleau pendant	<i>Betula pendula</i>	France	An	12	Marron	32
Chêne vert	<i>Quercus ilex</i>	France	An	10	Violine	35
Palmier-dattier	<i>Phoenix dactylifera</i>	Liban	An	10	Auburn	20
Platane hybride	<i>Platanus x acerifolia</i>	France	An	9	Beige	11
Gommier des rivières	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	Liban	An	8	Beige	7
Pin industriel	(<i>industrial pine</i>)	France	Gy	8	Beige	7
Pin parasol	<i>Pinus pinea</i>	France	Gy	7	Beige	13
Thuja géant	<i>Thuja plicata</i>	Etats-Unis	Gy	7	Marron	17
Ebène d'Afrique	<i>Diospyros crassiflora</i>	Madagascar	An	6	Marron	20
Épicéa	<i>Picea abies</i>	Russie	Gy	6	Beige	24

commun						
Cèdre du liban	<i>Cedrus libani</i>	Liban	Gy	20	Beige	13

5.1.2. Extraction de la lignine provenant de la sciure de pin industriel au moyen de l'éthanol (EOL)

La lignine a été extraite avec de l'éthanol en utilisant la procédure décrite par Bauer et *al.*²⁰ Dans un ballon de 500 mL équipé d'un barreau d'agitation magnétique et d'un condenseur à reflux, 15 g de sciure ont été mis en suspension dans un mélange éthanol/eau (rapport volumique liquide/liquide éthanol/eau 95/5) contenant 0,2 M de HCl. Il est à noter que le rapport massique liquide/solide est L/S=10,0/1,8. Ensuite, le mélange a été chauffé à reflux pendant 4 h sous pression atmosphérique. Après le refroidissement du système jusqu'à 20 °C, la lignine a été isolée en utilisant le mode opératoire décrit pour le procédé Formacell (voir 5.1.1). Enfin, la lignine a été obtenue sous la forme d'une poudre grise avec un rendement de 3,0 % massique par rapport à la masse de sciure initialement introduite.

5.1.3. Extraction de la lignine provenant de la sciure de pin industriel au moyen du méthanol (MOL)

La lignine a été extraite avec du méthanol en utilisant une version modifiée de celle décrite par Anastas et *al.*²¹ Dans un ballon de 500 mL équipé d'un barreau d'agitation magnétique et d'un condenseur de reflux, 136 mL de méthanol et 15 g de sciure de bois ont été combinés (rapport massique liquide/solide de 10,0/1,4). Ensuite le mélange a été chauffé à reflux sous agitation pendant 12 h. Après refroidissement de la suspension jusqu'à 20 °C, le solide a été éliminé par filtration sous pression réduite à travers un fritté de porosité 3 et le solide a été lavé avec du méthanol (2 x 25 mL). Ensuite, les solvants ont été évaporés sous pression réduite et 25 mL d'eau déminéralisée ont été ajoutés au résidu solide, conduisant à la précipitation de la lignine. La suspension a été filtrée sous pression réduite à travers un fritté de porosité 4 et le solide a été lavé avec de l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavages soient incolores. Enfin, la lignine a été séchée sous pression réduite pendant 16 h pour donner la lignine avec un rendement de 2,0 % massique par rapport à la masse de sciure initialement introduite.

5.1.4. Extraction de la lignine provenant de la sciure de pin industriel au moyen d'acétone (AOL)

La lignine a été extraite avec de l'acétone en utilisant le mode opératoire décrit par Bauer et *al.*²⁰ Dans un ballon de 500 mL muni d'un barreau d'agitation magnétique et d'un condenseur à reflux, 15 g de sciure de bois mis en suspension dans de l'acétone (rapport volumique acétone/eau 95 : 5 et rapport massique liquide/solide de 10,0/1,8) ont été chauffé pendant 4 h à reflux en présence de 0,2 M de HCl. Après refroidissement du système à 20 °C, la lignine a été isolée en utilisant le mode opératoire décrit pour le procédé Formacell. La lignine a été obtenue sous forme de poudre marron clair avec un rendement de 2,0 % en masse de lignine par rapport à la masse de sciure initialement introduite.

5.2. Analyse élémentaire de la lignine extraite par différents procédés d'extraction

Tableau 3. Les analyses élémentaires de lignines obtenues rapportés en fonction de l'espèce végétale et à la méthode d'extraction utilisée.

Espèce	Méthode d'extraction	C(%)	H(%)	O(%)	S(%)	H/C	O/C	Formule chimique proposée (en C10)	Formule chimique proposée (en C11)
Pin industriel (sciure de bois)	Pas d'extraction	50,30	5,96	43,00	0,00	1,4	0,6	C10,00H14,22O6,41	C11,00H15,64O7,05
Pin industriel	Formacell	62,45	5,86	31,69	0,00	1,1	0,4	C10,00H11,26O3,81	C11,00H12,39O4,18
Pin parasol	Formacell	61,97	5,94	32,09	0,00	1,2	0,4	C10,00H11,50O3,88	C11,00H12,65O4,27
Épicéa commun	Formacell	61,47	5,67	32,86	0,00	1,1	0,4	C10,00H11,07O4,01	C11,00H12,18O4,41
Platane occidental	Formacell	59,42	5,69	34,89	0,00	1,1	0,4	C10,00H11,49O4,40	C11,00H12,64O4,84
Pin parasol	éthanol/HCl	65,72	7,19	27,09	0,00	1,3	0,3	C10,00H13,13O3,09	C11,00H14,44O3,40
Chêne vert	Formacell	58,31	5,62	35,66	0,00	1,2	0,5	C10,00H11,56O4,59	C11,00H12,72O5,05
Lignine kraft	kraft	47,51	5,16	36,01	3,76	1,3	0,6	C10,00H13,03O5,68S0,30	C11,00H14,34O6,25S0,32
Lignine kraft suivi formacell	kraft suivi Formacell	59,06	5,14	30,42	2,89	1,0	0,4	C10,00H10,44O3,86S0,18	C11,00H11,49O4,25S0,20

Discussion: Dans tous les échantillons, la teneur en azote est inférieure à 0,3 %. En se basant sur les analyses élémentaires de lignine les formules brutes caractéristiques de ces matériaux polymères ont pu être obtenues. En général, les gymnospermes (bois tendre) sont exclusivement constitués de résidus G liés par des liaisons β -O-4, la formule brute théorique

du polymère de lignine serait $[C_{10}H_{12}O_4]_n$ ($M_r = 196,20$ g/mol). Dans le cas des angiospermes (bois dure) formés exclusivement de résidus S reliés par des liaisons β -O-4 la formule brute théorique du polymère de lignine serait $[C_{11}H_{14}O_5]_n$ ($M_r = 226,23$ g/mol). Or, dans le cas des lignines extraites par le procédé Formacell les formules brutes déduites d'après les analyses élémentaires sont similaires aux formules brutes théoriques. Par suite, afin de déterminer un ordre de grandeur de la quantité de mono-aromatiques présents dans les lignines utilisées dans les réactions de dépolymérisation, une approximation du nombre de moles des entités aromatiques pourrait être réalisé en divisant le poids initial de la lignine par la masse molaire du polymère théorique. Dans le cas des gymnospermes (bois tendre) $M_w = 196,20$ g/mol et pour les angiospermes (bois dure) $M_w = 226,23$ g/mol. Il est à noter que cette approximation considère que le matériau utilisé est constitué exclusivement de chaînes polymériques ne contenant pas d'autres impuretés. De plus le polymère formé par la polymérisation de monomères ayant la même structure chimique (un seul type de résidu) et qui sont liées entre eux par le biais d'un seul type de liaison (β -O-4).

5.3. Procédures typiques pour l'hydrosilylation catalytique de la lignine

5.3.1. Obtention du produit 3G par dépolymérisation réductrice de la lignine

La procédure a été détaillée pour la conversion de la lignine issue du pin industriel (préalablement extraite à l'aide du procédé Formacell) en **3G** en utilisant Et_3SiH comme réducteur. Néanmoins, les espèces *Picea abies*, *Pinus pinea* ainsi que *Cedrus libani* pourraient être utilisées pour obtenir le même produit avec des rendements allant de 18 à 25 % en masse de **3G** par rapport à la masse de lignine initialement utilisée et ceci avec des puretés similaires.

Dans un ballon de 50 mL équipé d'un barreau d'agitation magnétique, ont été ajoutés 400 mg (approximativement 2,0 mmol) de lignine, préalablement extraite du pin industriel en utilisant le procédé Formacell, ainsi que CH_2Cl_2 (2 mL). D'autre part, un mélange de Et_3SiH (1220,8 mg, 10,5 mmol, 305,2 % en poids/lignine) et $B(C_6F_5)_3$ (100,0 mg, 0,2 mmol, 25 % en poids/lignine) dans du CH_2Cl_2 (2 mL) a été ajouté lentement (30 min) au ballon et ceci à 20 °C. La formation de méthane a été détectée par chromatographie en phase gazeuse. Après 1 h de réaction, l'ensemble du solide a été dissout et la solution est devenue de couleur brune. L'agitation a été poursuivie pendant 19 h à 20 °C et l'avancement de la réaction a été suivi par CG-SM. Ensuite, le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/ CH_2Cl_2 (8/2)

comme éluant. Après l'évaporation des solvants sous pression réduite, **3G** a été obtenu sous forme d'une huile jaune pâle (108,0 mg, 27 % en poids/lignine). Ce produit peut subir une purification additionnelle afin d'obtenir un produit de très grande pureté, ceci en effectuant une distillation fractionnée (point d'ébullition: 86 °C sous 6 mbars) ou par purification sur colonne chromatographique de silice. La purification du produit fournit le produit pur **3G**, sous forme d'huile incolore (76,0 mg, 0,2 mmol, 19 % en poids). La pureté du composé a été évaluée par analyse élémentaire. **Analyses élémentaires**, calculées pour $C_{21}H_{40}O_2Si_2$ (masse molaire 380,72) : C, 66,25 ; H, 10,59. Trouvée : C, 65,73 ; H, 10,79.

5.3.2. Obtention du produit **4S** par dépolymérisation réductrice de la lignine

La procédure a été détaillée pour la conversion de la lignine issue du platane hybride (préalablement extraite à l'aide du procédé Formacell) en composé **4S** et ceci en utilisant Et_3SiH comme réducteur. Toutefois, le chêne vert, le bouleau pendant, le hêtre commun et le peuplier noir pourraient être utilisés pour obtenir le même produit avec des rendements allant de 50 à 126 % en poids de **4S** par rapport à la masse de lignine initialement utilisée et ceci avec des puretés similaires.

Dans un ballon de 50 ml équipé d'un barreau d'agitation magnétique, ont été ajoutés 400 mg de lignine, préalablement extraite du platane hybride en utilisant le procédé Formacell, ainsi que 2 ml de CH_2Cl_2 . D'autre part, un mélange de Et_3SiH (1017,6 mg, 8,8 mmol, 254,4 % en poids/lignine) et $B(C_6F_5)_3$ (80,0 mg, 0,16 mmol, 20 % en poids/lignine) dans du CH_2Cl_2 (2 ml) a été lentement (30 min) additionné à la suspension de lignine à TA. Après 1 h de réaction la totalité du solide est dissoute, et la solution est devenue de couleur brune. L'agitation a été poursuivie pendant 2 h à TA et l'avancement de la réaction a été suivi par CG-SM. Ensuite, le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange de pentane/ CH_2Cl_2 (7/3) comme éluant. Après l'élimination du solvant sous pression réduite le composé **4S** a été obtenu sous forme d'une huile jaune pâle (504,0 mg, 0,8 mmol, 126 % en poids) qui peut subir une purification additionnelle afin d'obtenir un produit de très grande pureté, ceci en effectuant une autre séparation sur colonne chromatographique (en utilisant un gradient d'élution de pentane et de CH_2Cl_2 allant de 100 % pentane à un mélange 7/3 de pentane/ CH_2Cl_2). La purification du produit génère le produit pur **4S**, sous forme d'huile incolore (360,0 mg, 0,6 mmol, 90 % en poids). **Analyses élémentaires**, calculées pour $C_{33}H_{68}O_4Si_4$ (masse molaire 640,24) : C, 60,90 ; H, 10,82. Trouvée : C, 62,78 ; H, 10,69.

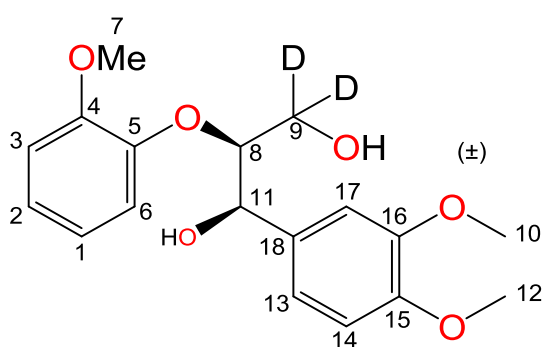
5.4. Procédure typique pour l'hydrolyse de composés aromatiques silylés issus de la dépolymérisation réductrice de la lignine

A une solution de **3G** (380,7 mg; 1,0 mmol, 1 équivalent) dans 4 mL de THF, $n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (315,5 mg; 2,1 mmol, 2,1 équiv) a été ajouté lentement (environ 5 min) sous argon. La solution a été agitée pendant 1 h à 20 °C. Ensuite, les volatils ont été évaporés sous vide et 4 mL de dichlorométhane ont été ajoutés. Enfin, le composé **3G** a été purifié sur colonne de silice en utilisant un gradient d'éluion allant de 50 % dichlorométhane à 50 % acétate d'éthyle. L'évaporation des solvants conduit à l'obtention de **3G'** (141,5 mg; 0,9 mmol; 84 %) sous forme d'une huile incolore.

Tableau 4. Résultats de l'hydrolyse des molécules aromatiques silylées issues de la dépolymérisation réductrice de la lignine.

Produit	Quantité de TBAF (équiv.)	Apparence	Rendement isolé (%)
3G	2,1	Huile incolore	84
4G	3,1	Huile incolore	86
3S	3,1	Poudre blanche ou cristaux incolores	94
4S	4,1	Gomme blanche	82
3H	1,1	Huile incolore	77
4H	2,1	Poudre blanche	92

5.5. Synthèse du composé [3,3-D₂]-1



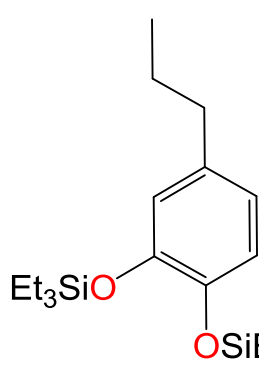
[**3,3-D₂**]-**13b** a été préparé en utilisant le mode opératoire décrit pour la synthèse du composé **13b**.³ La réaction a été conduite en utilisant le 3-(3,4-diméthoxyphényl)-3-hydroxy-2-(2-méthoxyphénoxy) propanoate d'éthyle (250 mg, 0,66 mmol, 1 équiv.) et LiAlD_4 (69,3 mg, 1,65 mmol, 2,5 équiv). Après élimination du solvant sous pression réduite, un solide blanc de erythro-3-D₂-1-(3,4-diméthoxyphényl)-2-(2-méthoxyphénoxy)-1,3-propanediol ([**3,3-D₂**]-**13b**) a été obtenu (200 mg, 0,59 mmol, 89 %).

RMN ^1H (CDCl_3) $\delta = 7,19 - 6,67$ (7H, m, 1–2–3–6–13–14–17), 4,98 (1H, d, $J = 4,6$ Hz, 11), 4,15 (1H, d, $J = 4,6$ Hz, 8), 3,90 – 3,84 (1H, m, 9), 3,93 – 3,78 (9H, m, 7–10–12), 2,56 (2H, l.s, OH).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) $\delta = 151,7 ; 149,1 ; 148,5 ; 146,9 ; 132,5 ; 124,4 ; 121,8 ; 121,1 ; 118,5 ; 112,2 ; 111,0 ; 109,2 ; 87,5 ; 72,7 ; 56,0$.

5.6. Caractérisation des molécules aromatiques silylées issues de la dépolymérisation réductrice de la lignine

5.6.1. Caractérisation du produit 3G



RMN ^1H (CDCl_3) $\delta = 6,71$ (1 H, d, $^3J = 8,1$ Hz, Ar-H), 6,63 (1 H, s, Ar-H), 6,58 (1 H, d, $^3J = 8,1$ Hz, Ar-H), 2,45 (2 H, t, $^3J = 7,8$ Hz, Ar-CH₂), 1,57 (2 H, sex, $^3J = 7,8$ Hz, CH₂-CH₃), 0,98 (18 H, t, $^3J = 7,9$ Hz, CH₃CH₂Si), 0,90 (3 H, t, $^3J = 7,8$ Hz, CH₃CH₂-CH₂), 0,74 (12 H, q, $^3J = 7,9$ Hz, CH₃CH₂Si).

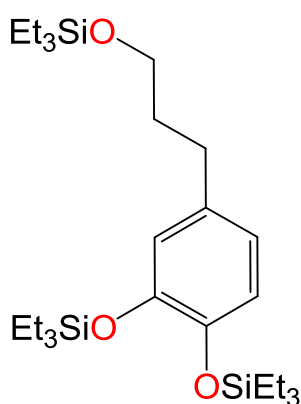
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) $\delta = 146,5 ; 144,7 ; 136,0 ; 121,3 ; 120,9 ; 120,2 ; 37,4 ; 24,7 ; 13,9 ; 6,9 ; 5,3 ; 5,2$.

SM : IE (m/z) : 380 (9) ; 351 (4) ; 207 (8) ; 117 (4) ; 116 (11) ; 115 (100) ; 88 (7) ; 87 (74) ; 59 (45) ; 58 (4).

Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Si}_2$ (masse molaire 380,72) : C, 66,25 ; H, 10,59. Trouvée: C, 66,18 ; H, 10,46.

Point d'ébullition: 86 °C à 6 mbars.

5.6.2. Caractérisation du produit 4G



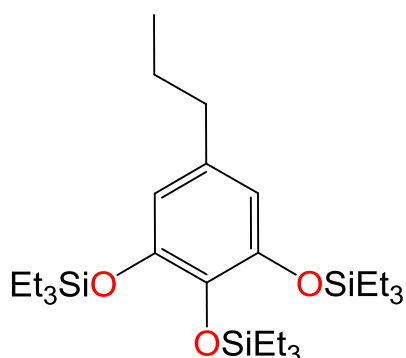
RMN ^1H (CDCl_3) $\delta = 6,79 - 6,50$ (3 H, m, Ar-H), 3,60 (2 H, t, $^3J = 6,6$ Hz, CH₂-O), 2,54 (2 H, t, $^3J = 7,6$ Hz, Ar-CH₂), 1,79 (2 H, quint, $^3J = 7,0$ Hz, Ar-CH₂-CH₂), 1,05 – 0,88 (27 H, m, CH₃CH₂Si), 0,84 – 0,48 (18 H, m, CH₃CH₂Si).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 146,5 ; 144,8 ; 135,4 ; 121,3 ; 120,9 ; 120,3 ; 62,3 ; 34,7 ; 31,5 ; 6,9 ; 6,8 ; 5,2 ; 5,2 ; 4,6$.

SM : IE (m/z) : 511 (8) ; 337 (9) ; 235 (11) ; 207 (24) ; 116 (6) ; 115 (57) ; 89 (28) ; 88 (10) ; 87 (100) ; 86 (6) ; 59 (38) ; 32 (16).

Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_3\text{Si}_3$ (masse molaire 510,98) : C, 63,47 ; H, 10,65. Trouvée : C, 62,96 ; H, 10,82.

5.6.3. Caractérisation du produit 3S



RMN ^1H (CDCl_3) δ = 6,27 (2 H, s, Ar-H), 2,39 (2 H, t, 3J = 7,5 Hz, Ar-CH₂), 1,69 – 1,45 (2 H, m, CH₂-CH₃), 1,1 – 0,84 (27 H, m, CH₃CH₂Si), 0,90 – 0,81 (3 H, m, CH₃CH₂-CH₂), 0,83 – 0,65 (18 H, m, CH₃CH₂Si).

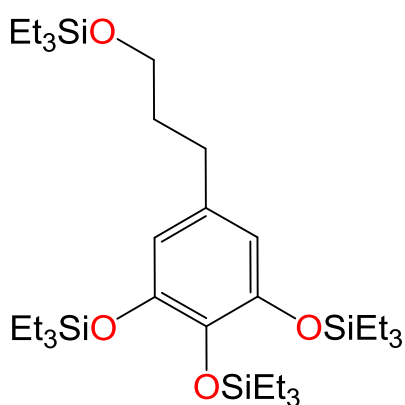
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ = 147,8 ; 146,5 ; 134,5 ; 113,6 ; 37,7 ; 24,6 ; 13,7 ; 7,0 ; 6,8 ; 5,4 ; 5,2.

SM : IE (m/z) : 510 (8) ; 339 (4) ; 338 (10) ; 337 (31) ; 116 (7) ; 115 (60) ; 88 (10) ; 87 (100) ; 86 (4) ; 59 (49).

Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_3\text{Si}_3$ (masse molaire 510,98) : C, 63,47; H, 10,65. Trouvée : C, 63,51 ; H, 10,73.

Point d'ébullition: 155 °C à 7 mbars.

5.6.4. Caractérisation du produit 4S



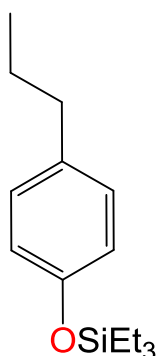
RMN ^1H δ = 6,28 (2 H, s, Ar-H), 3,59 (2 H, t, 3J = 6,7 Hz, CH₂-O), 2,48 (2 H, t, 3J = 7,5 Hz, Ar-CH₂), 1,78 (2 H, quint, 3J = 7,3 Hz, Ar-CH₂-CH₂), 1,13 – 0,85 (36 H, m, CH₃CH₂Si), 0,84 – 0,49 (24 H, m, CH₃CH₂Si).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ = 147,9 ; 136,6 ; 134,0 ; 113,6 ; 62,3 ; 34,6 ; 31,7 ; 6,9 ; 6,8 ; 5,4 ; 5,2 ; 4,5.

SM : IE (m/z) : 642 (5) ; 640 (5) ; 641 (9) ; 467 (8) ; 365 (7) ; 337 (6) ; 116 (4) ; 115 (36) ; 89 (19) ; 88 (9) ; 87 (100) ; 59 (32).

Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{O}_4\text{Si}_4$ (masse molaire 640,24) : C, 61,81 ; H, 10,69. Trouvée: C, 62,78 ; H, 10,69.

5.6.5. Caractérisation du produit 3H



RMN ^1H (CDCl_3) δ = 7,03 (2 H, d, 3J = 7,7 Hz, Ar-H), 6,77 (2 H, 3J = 7,7 Hz, Ar-H), 2,52 (2 H, t, 3J = 7,3 Hz, Ar-CH₂), 1,61 (2 H, sex, 3J = 7,4 Hz, CH₂-CH₃), 1,09 – 0,86 (9 H, m, CH₃CH₂Si), 0,97 – 0,85 (3 H, m, CH₃CH₂-CH₂), 0,83 – 0,64 (6 H, m, CH₃CH₂Si).

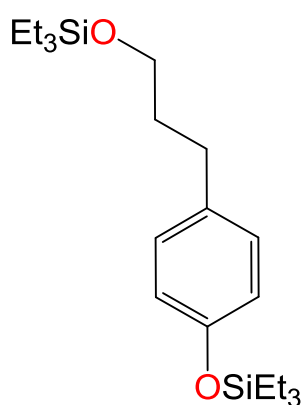
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) $\delta = 153,5 ; 135,5 ; 129,4 ; 119,7 ; 37,4 ; 24,9 ; 13,9 ; 6,8 ; 5,1$.

SM : IE (m/z) : 250 (37) ; 222 (21) ; 221 (100) ; 193 (51) ; 165 (26) ; 163 (13) ; 151 (16) ; 135 (13) ; 91 (32) ; 87 (21) ; 82 (17) ; 59 (29) ; 43 (23).

Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (masse molaire 250,46) : C, 71,93 ; H, 10,46. Trouvée: C, 71,53 ; H, 10,47.

Point d'ébullition: 183 °C à 1 atm.

5.6.6. Caractérisation du produit 4H



RMN ^1H (CDCl_3) $\delta = 7,03$ (2H, d, $^3J = 8,7$ Hz, Ar-H), $6,76$ (2H, d, $^3J = 8,5$ Hz, Ar-H), $3,61$ (2H, t, $^3J = 6,8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), $2,60$ (2H, t, $^3J = 7,8$ Hz, Ar- CH_2), $1,87$ (2H, quin, $^3J = 7,5$ Hz, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), $1,08 - 0,89$ (18 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), $0,81 - 0,50$ (12 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 153,6 ; 134,9 ; 129,4 ; 119,8 ; 62,3 ; 34,7 ; 31,4 ; 7,0 ; 6,8 ; 5,1 ; 4,6$.

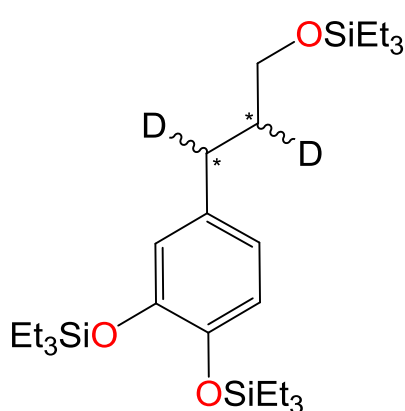
SM : IE (m/z) : 380 (6) ; 352 (11) ; 351 (26) ; 248 (53) ; 219 (57) ; 161 (18) ; 147 (21) ; 133 (21) ; 119 (10) ; 91 (18) ; 89 (100) ; 87

(55) ; 75 (16) ; 59 (45).

Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Si}_2$ (masse molaire 380,72) : C, 66,25 ; H, 10,59. Trouvée: C, 66,02 ; H, 10,53.

5.7. Caractérisation des produits issus des réactions de marquage isotopique au deutérium

5.7.1. Caractérisation du produit [2,3- D_2]-4G



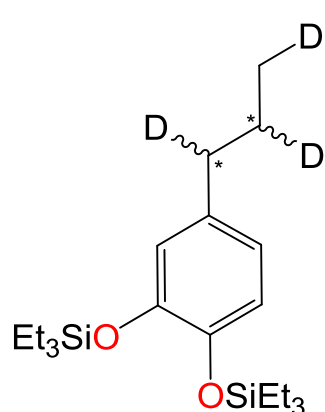
Ce produit a été obtenu lors de la réduction du 1-(3,4-diméthoxyphényl)-2-(2-méthoxyphénoxy) propane-1,3-diol (**1**) (16,7 mg, 0,05 mmol, 1 équiv.) avec 7 équiv. de Et_3SiD (41,0 mg, 0,35 mmol) et (0,5 mg; 10^{-3} mmol, 2 mol%) de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dans 300 μL de CD_2Cl_2 . La procédure expérimentale détaillée pour l'hydrosilylation réductrice des modèles de la lignine (paragraphe 5.2) a été suivie.

RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 7,03 - 6,62$ (m, 3H, Ar-H), $3,60$ (d, $J = 6,1$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), $2,52$ (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, Ph-CHD), $1,76$ (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CHD}$), $1,10 - 0,89$ (m, 27 H, CH_3), $0,88 - 0,69$ (m, 18 H, Si- CH_2).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 147,4 ; 145,1 ; 135,9 ; 121,7 ; 121,2 ; 120,6 ; 62,4 ; 34,7$ (t, $J = 19,6$ Hz) ; $31,3$ (t, $J = 19,6$ Hz) ; $6,8 ; 5,5 ; 5,2 ; 4,5$.

SM : IE (m/z) : 512 (7) ; 339 (9) ; 237 (11) ; 208 (19) ; 207 (5) ; 117 (5) ; 116 (7) ; 115 (61) ; 90 (14) ; 89 (19) ; 88 (13) ; 87 (100) ; 60 (5) ; 59 (42) ; 32 (16).

5.7.2. Caractérisation du produit [1,2,3- D_3]-3G



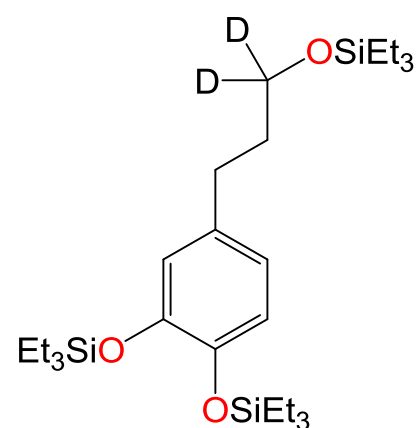
Ce produit a été obtenu lors de la réduction du 1-(3,4-diméthoxyphényl)-2-(2-méthoxyphénoxy) propane-1,3-diol (**1**) (16,7 mg, 0,05 mmol, 1 équiv.) avec 8 équiv. de Et_3SiD (46,9 mg, 0,4 mmol), en utilisant (0,5 mg; 10^{-3} mmol, 2 mol%) de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dans 300 μL de CD_2Cl_2 . La procédure expérimentale détaillée pour l'hydrosilylation réductrice des modèles de la lignine (paragraphe 5.2) a été suivie.

RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 7,02 - 6,51$ (3 H, m, Ar-H), 2,46 (1 H, d, $^3J = 8,2$ Hz, Ar-CHD), 1,55 (1 H, t, $^3J = 8,3$ Hz, CHD- CH_2D), 1,09 – 0,90 (18 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$), 0,96 – 0,82 (2 H, m, - CH_2D), 0,70 – 0,49 (12 H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 147,4 ; 145,1 ; 136,5 ; 121,7 ; 121,3 ; 120,6 ; 37,3$ (t, $J = 19,5$ Hz) ; $24,7$ (t, $J = 19,4$ Hz) ; $13,6$ (t, $J = 19,2$ Hz), $7,0, 5,7, 5,6$.

SM : IE (m/z) : 383 (7) ; 208 (9) ; 207 (3) ; 150 (4) ; 117 (4) ; 116 (12) ; 115 (100) ; 89 (3) ; 87 (85) ; 86 (4) ; 85 (3) ; 60 (4) ; 59 (52) ; 58 (5) ; 57 (4) ; 45 (4) ; 31 (4).

5.7.3. Caractérisation du produit [1,1- D_2]-4G



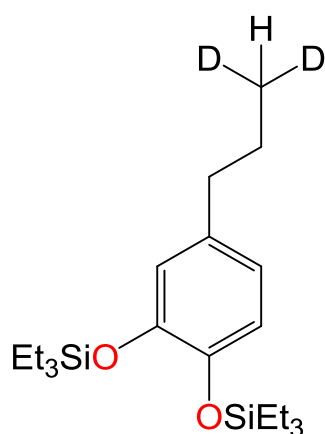
Ce produit a été obtenu lors de la réduction du composé [3,3- D_2]-**1** (16,8 mg, 0,05 mmol, 1 équiv.) avec 7 équiv. de Et_3SiH (40,7 mg, 0,35 mmol), en utilisant (0,5 mg; 10^{-3} mmol, 2 mol%) de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dans 300 μL de CD_2Cl_2 . La procédure expérimentale détaillée pour l'hydrosilylation réductrice des modèles de la lignine (paragraphe 5.2) a été suivie.

RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 6,92 - 6,56$ (m, 3H, Ar-H), 2,89 (t, $J = 5,9$ Hz, 2H, Ph- CH_2), 1,76 (t, $J = 5,9$ Hz, 2H, CH_2CD_2), 1,10 – 0,89 (m, 27 H, CH_3), 0,88 – 0,69 (m, 18 H, Si- CH_2).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 147,5 ; 145,1 ; 136,0 ; 121,7 ; 121,2 ; 120,7 ; 62,8 - 61,9$ (m) ; 34,8 ; 31,7 ; 7,0 ; 5,5 ; 5,2 ; 4,5.

SM : IE (m/z) : 512 (8) ; 380 (5) ; 340 (7) ; 339 (20) ; 237 (17) ; 208 (6) ; 207 (19) ; 116 (9) ; 115 (69) ; 88 (10) ; 87 (100) ; 59 (44) ; 91 (29).

5.7.4. Caractérisation du produit [3,3- D_2]-3G



Ce produit a été obtenu par la réduction du composé [3,3- D_2]-1 (16,8 mg, 0,05 mmol, 1 équiv.) avec 8 équiv. de Et_3SiH (46,5 mg, 0,4 mmol), en utilisant (0,5 mg; 10^{-3} mmol, 2 mol%) de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dans 300 μL de CD_2Cl_2 . La procédure expérimentale détaillée pour l'hydrosilylation réductrice des modèles de la lignine (paragraphe 5.2) a été suivie.

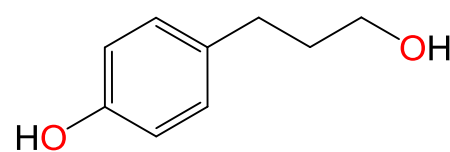
RMN ^1H (CD_2Cl_2) $\delta = 6,90 - 6,53$ (m, 3H, Ar-H), 2,47 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, Ph- CH_2), 1,60 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, CH_2CD_2), 1,10 - 0,88 (m, 18 H, CH_3), 0,80 - 0,62 (m, 12 H, Si- CH_2).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 147,4 ; 145,1 ; 136,5 ; 121,7 ; 121,3 ; 120,6 ; 37,8 ; 25,1 ; 14,5 - 12,9$ (m) ; 7,1 ; 6,9 ; 5,6 ; 5,6.

SM : IE (m/z): 383 (7) ; 382 (19) ; 353 (6) ; 207 (6) ; 117 (5) ; 116 (12) ; 115 (100) ; 88 (7) ; 87 (67) ; 60 (3) ; 59 (36) ; 58 (3).

5.8. Caractérisation des produits d'hydrolyse des molécules aromatiques silylées issues de la dépolymérisation réductrice de la lignine

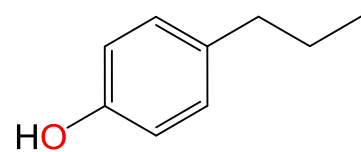
5.8.1. Caractérisation du produit 4H'



RMN ^1H (CDCl_3) $\delta = 7,06$ (2H, d, $^3J = 8,2$ Hz, Ar-H), 6,75 (2H, d, $^3J = 8,3$ Hz, Ar-H), 3,68 (2H, t, $^3J = 6,3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3,52 (1H, *l.s.*, OH), 2,64 (2H, t, $^3J = 7,6$ Hz, Ar- CH_2), 2,14 (1H, *l.s.*, OH), 1,86 (2H, quint, $^3J = 7,1$ Hz, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) $\delta = 153,9 ; 133,9 ; 129,6 ; 115,4 ; 62,5 ; 34,5 ; 31,3$.

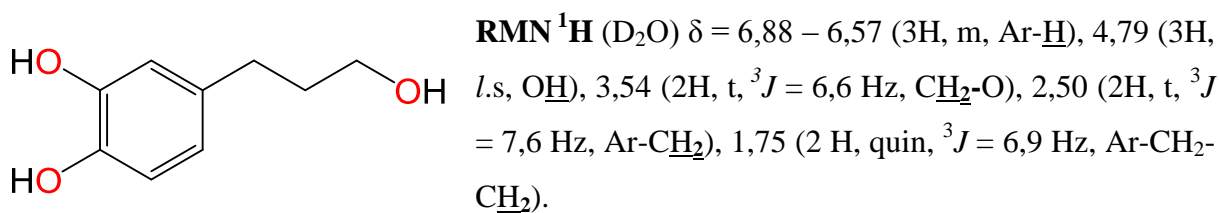
5.8.2. Caractérisation du produit 3H'



RMN ^1H (CDCl_3) $\delta = 7,04$ (2H, d, $^3J = 8,3$ Hz, Ar-H), 6,75 (2H, d, $^3J = 8,4$ Hz, Ar-H), 2,65 (1H, *l.s.*, OH), 2,52 (2H, t, $^3J = 7,6$ Hz, Ar- CH_2); 1,60 (2H, sex, $^3J = 7,4$ Hz, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0,92 (3 H, t, $^3J = 7,3$ Hz, CH_3CH_2).

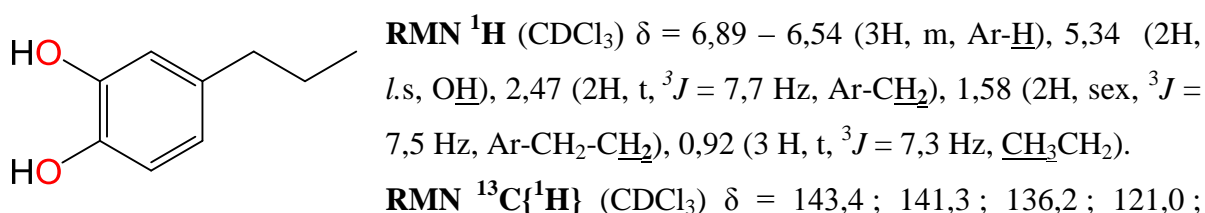
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) $\delta = 153,3 ; 135,2 ; 129,7 ; 115,2 ; 37,2 ; 24,9 ; 13,9$.

5.8.3. Caractérisation du produit 4G'



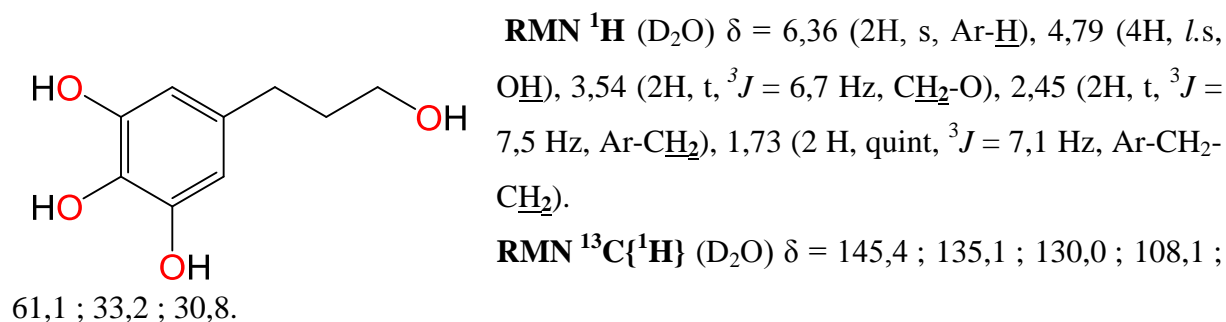
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (D_2O) $\delta = 143,9 ; 141,8 ; 135,3 ; 120,6 ; 116,2 ; 61,1 ; 33,3 ; 30,6$.

5.8.4. Caractérisation du produit 3G'

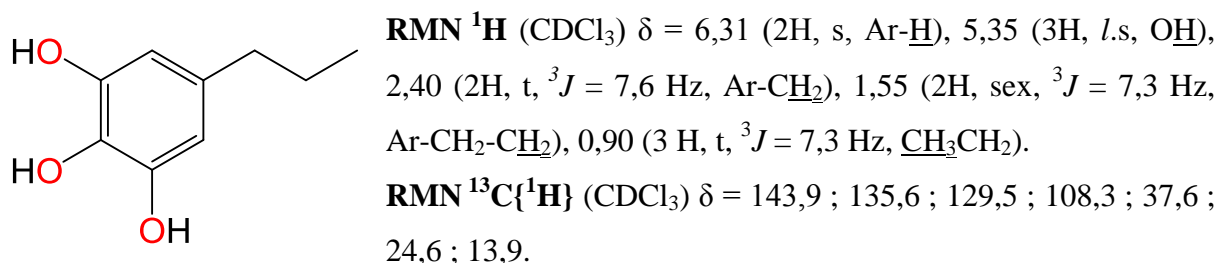


115,7 ; 115,3 ; 37,4 ; 24,8 ; 13,9.

5.8.5. Caractérisation du produit 4S'



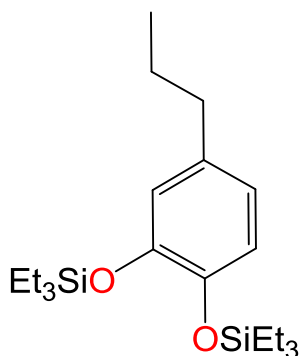
5.8.6. Caractérisation du produit 3'



5.9. Synthèse des étalons des molécules aromatiques silylées issues de la dépolymérisation réductrice de la lignine

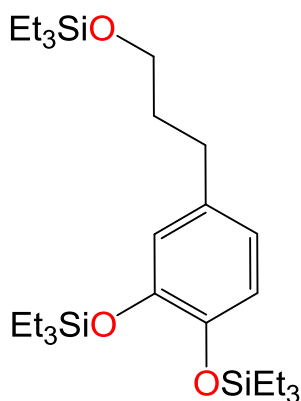
5.9.1. Synthèse des étalons des produits dérivés des résidus G

5.9.1.1. Synthèse de l'étalon du produit 3G



Dans un ballon de 250 mL le 2-méthoxy-4-propylphénol (2,5 g, 15,0 mmol, 1,0 équiv.) ainsi que 40 mL de CH_2Cl_2 ont été introduits sous argon. Ensuite, un mélange de Et_3SiH (4,0 g, 34,5 mmol, 2,3 équiv.) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (77,0 mg, 0,15 mmol, 1 mol%) dans 50 mL de CH_2Cl_2 a été lentement (environ 20 min) ajouté dans le ballon. L'agitation a été poursuivie pendant 2 h à 20 °C. Ensuite, le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange de pentane/ CH_2Cl_2 (8:2) comme éluant. Après l'élimination des solvants sous pression réduite le produit **3G** a été obtenu sous forme d'une huile incolore (5,5 g, 14,4 mmol, 96 %).

5.9.1.2. Synthèse de l'étalon du produit 4G



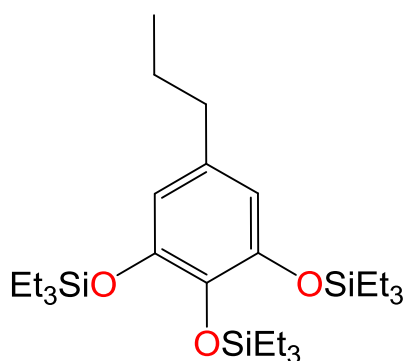
A une solution d'acide 3-(3,4-diméthoxyphényl) propanoïque (4,0 g, 16,7 mmol, 1,0 équiv.) dans 130 mL de Et_2O anhydre a été ajouté avec précaution du LiAlH_4 (1,9 g, 50,0 mmol, 3,0 équiv.) à 20 °C et sous un flux d'argon. Après 3 h, la réaction a été arrêtée avec l'ajout de 15 mL d'eau déminéralisée. Ensuite le mélange a été agité pendant 30 min à 20 °C. La suspension a été filtrée sur Célite[®], et la solution a été extraite avec (3 x 50 mL) Et_2O . Après la combinaison des phases organiques, un pré-séchage est effectué avec 50 mL d'une solution saturée de NaCl suivi d'un séchage avec Na_2SO_4 anhydre. Après évaporation du solvant, 1,1 g (5,6 mmol, 34 %) de 3-(3,4-diméthoxyphényl)propan-1-ol sont obtenus sous la forme d'une huile incolore. Les analyses RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sont conformes à celles décrites dans la littérature pour ce composé.²¹

Le composé **4G** a été préparé en utilisant le mode opératoire décrit pour la synthèse du composé étalon de **3G**. Cette synthèse utilise le 3-(3,4-diméthoxyphényl)propan-1-ol (1,0 g, 5,1 mmol, 1,0 équiv), Et_3SiH (1,8 g, 15,8 mmol, 3,1 équiv) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (26,09 mg, 0,05 mmol, 1,0 mol%) dans 30 mL de CH_2Cl_2 . Après élimination du solvant sous pression réduite,

le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange de pentane/CH₂Cl₂ dans le rapport 7/3 comme éluant). Enfin le composé **4G** (2 g, 3,9 mmol, 78 %) a été obtenu sous forme d'une huile incolore.

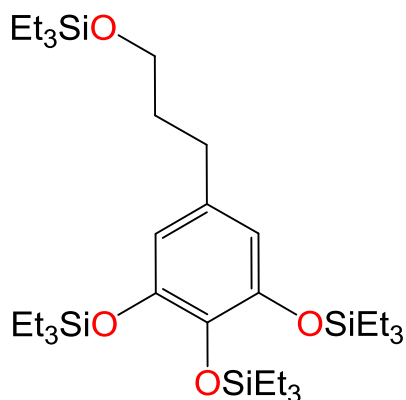
5.9.2. Synthèse des étalons des produits dérivés des résidus S

5.9.2.1. Synthèse de l'étalon du produit 3S



Dans un ballon de 100 mL **4S** (5,5 g, 8,6 mmol, 1,0 équiv.) ainsi que CH₂Cl₂ (25 mL) ont été introduits sous argon. Ensuite un mélange de Et₃SiH (2,0 g, 17,2 mmol, 2,0 équiv.) et de B(C₆F₅)₃ (87,9 mg, 0,02 mmol, 1,0 mol%) dans 50 mL de CH₂Cl₂ a été lentement ajouté à 20 °C, et l'agitation a été poursuivie pendant 16 h. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/CH₂Cl₂ (8/2) comme éluant. Après élimination du solvant sous pression réduite, **3S** a été obtenu sous forme d'une huile incolore (3,3 g, 6,5 mmol, 75 %).

5.9.2.2. Synthèse de l'étalon du produit 4S



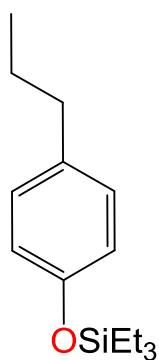
Dans un ballon de 250 mL l'acide 3-(3,4,5-triméthoxyphényl) propanoïque (4,0 g, 17,0 mmol, 1 équiv.) dans 125 mL de Et₂O a été introduit sous argon. Ensuite, la suspension a été refroidie à 0 °C, et LiAlH₄ (1,94 g, 51,0 mmol, 3,0 équiv.) a été ajouté lentement (environ 20 min) sous un flux d'argon. Lorsque le dégagement de gaz a été terminé, le mélange a été agité pendant 3 h à 20 °C. Le mélange a ensuite été de nouveau refroidi à 0 °C, et 25 mL d'eau distillée ont été ajoutés lentement (en 15 min) et avec précaution. Le mélange a été ensuite agité pendant 30 min à 20 °C. La suspension a été filtrée sur Célite[®], puis la solution a été extraite Et₂O (3x50mL) trois fois avec 50 mL. Après évaporation du solvant, le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/AcOEt (1/1) comme éluant. Après l'élimination des solvants sous pression réduite le 3-(3,4,5-triméthoxy- phényl)propan-1-ol a été obtenu sous forme d'une huile jaune pâle (3,0 g, 13.3

mmol, 78 %). Les analyses RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sont conformes à celles décrites dans la littérature pour ce composé.²²

Le composé **4S** a été préparé en suivant la procédure décrite pour la synthèse du composé étalon **3G**. Dans cette synthèse ont été utilisés : le 3-(3,4,5-triméthoxy-phényl)propan-1-ol (2,5 g, 11,0 mmol, 1,0 équiv), Et_3SiH (5,3 g, 45,3 mmol, 3,1 équiv.) ainsi que $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (112,6 mg, 0,2 mmol, 2,0 mol%) dans 70 mL de CH_2Cl_2 . Après élimination du solvant sous pression réduite, le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/ CH_2Cl_2 (7/3) comme éluant. Enfin le composé **4S** a été obtenu sous la forme d'une huile incolore (6,2 g, 9,7 mmol, 89 %).

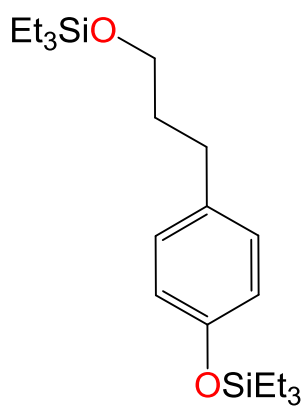
5.9.3. Synthèse des étalons des produits dérivés des résidus H

5.9.3.1. Synthèse de l'étalon du produit 3H



Le composé **3H** a été préparé en utilisant le mode opératoire décrit pour le composé étalon **3G**. Cette synthèse utilise le 4-propylphénol (3,0 g, 22,0 mmol, 1,0 équiv), Et_3SiH (5,1 g, 44,1 mmol, 2,0 équiv.) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (112,6 mg, 0,2 mmol, 1,0 mol%) dans 50 mL de CH_2Cl_2 . Après élimination du solvant sous pression réduite, le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/ CH_2Cl_2 (8/2) comme éluant. Enfin le composé **3H** a été obtenu sous la forme d'une huile incolore (5,3 g, 21,2 mmol, 96 %).

5.9.3.2. Synthèse de l'étalon du produit 4H



Le composé **4H** a été préparé en utilisant le mode opératoire décrit pour le composé étalon **3G**. La synthèse a été réalisée à partir de 4-(3-hydroxypropyl)phénol (2,0 g, 13,1 mmol, 1,0 équiv), Et_3SiH (3,5 g, 30,2 mmol, 2,3 équiv) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (67,3 mg, 0,1 mmol, 1,0 mol%) dans 30 mL de CH_2Cl_2 . Après élimination du solvant sous pression réduite, le résidu brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/ CH_2Cl_2 (7/3). Le composé **4H** a été obtenu sous la forme d'une huile incolore (4,3 g, 11,3 mmol, 86 %).

Références bibliographiques

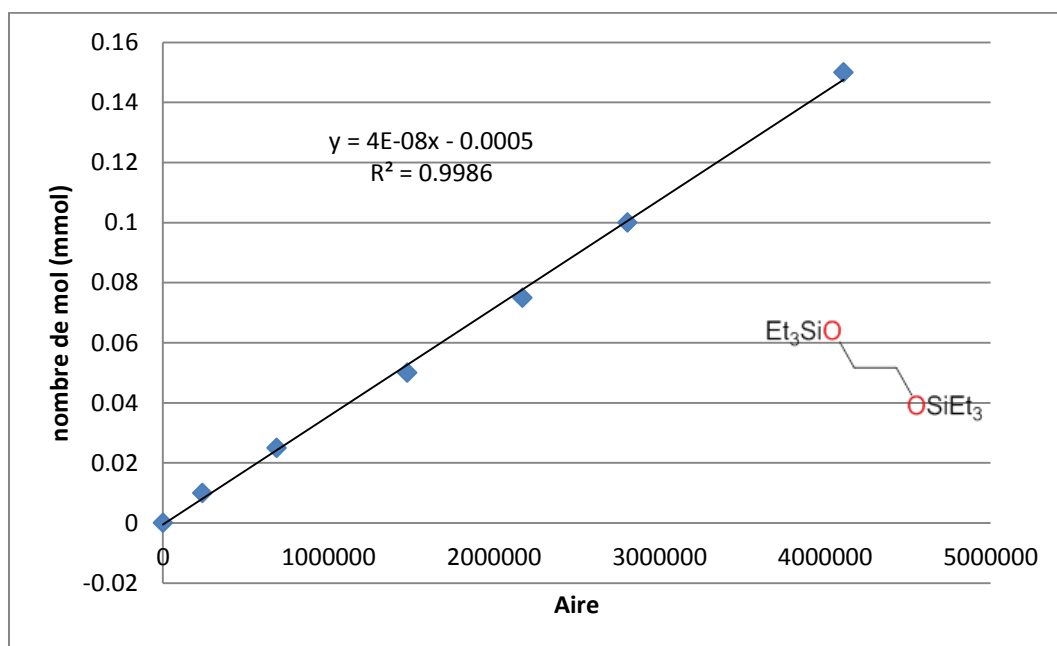
- 1) Nichols, J. M.; Bishop, L. M.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12554–12555.
- 2) Zhao, C.; Lercher, J. A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5935–5940.
- 3) Buendia, J.; Mottweiler, J.; Bolm, C.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13877–13882.
- 4) Stein J., Lewis L. N., Gao Y., Scott R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693–3703.
- 5) Brookhart, M.; Grant, B. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2151–2156.
- 6) Crich, D.; Navuluri, C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3049–3052.
- 7) Gottker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804–1811. Yang, J.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12656–12657.
- 8) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian Inc Wallingford Ct 2009.
- 9) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G.; *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, *2*, 364–382; Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; *Accounts Chem. Res.*, **2008**, *41*, 157–167.
- 10) Simon, L.; Goodman, J. M.; *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 689–700.
- 11) Hooft, R. W. W.; COLLECT, Nonius BV: Delft, The Netherlands, 1998.
- 12) Otwinowski, Z.; Minor, W.; *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.
- 13) Sheldrick, G. M.; *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- 14) Farrugia, L. J.; *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- 15) Momma, K.; Izumi, F.; *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 653–658.
- 16) Chakraborty, S.; Dai, H.; Bhattacharya, P.; Fairweather, N. T.; Gibson, M. S.; Krause, J. A.; Guan H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136* (22), 7869–7872.
- 17) Borodkin, G. I.; Elanov, I. R.; Andreev, R. V.; Shakirov, M.M.; Shubin, V. G.; *Russian J. Org. Chem.*, **2006**, *42*, 406–411.
- 18) Cho, D. W.; Parthasarathi, R.; Pimentel, A. S.; Maestas, G. D.; Park, H. J.; Yoon, U. C.; Dunaway-Mariano, D.; Gnanakaran, S.; Langan, P.; Mariano, P. S.; *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6549–6562.
- 19) Lam, H. Q.; Le Bigot, Y.; Delmas, M.; Avignon, G.; *Ind. Crop. Prod.*, **2001**, *14*, 139–144.
- 20) Bauer, S.; Sorek, H.; Mitchell, V. D.; Ibanez, A. B.; Wemmer, D. E.; *J. Agric. Food Chem.*, **2012**, *60*, 8203–8212.
- 21) Cueva J. P.; Nichols, D. E.; *Synthesis*, **2009**, *5*, 715–720.
- 22) Besong, G.; Jarowicki, K.; Kocienski, P. J.; Sliwinskia, E.; Boyle, F. T.; *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 2193–2207.

Annexe

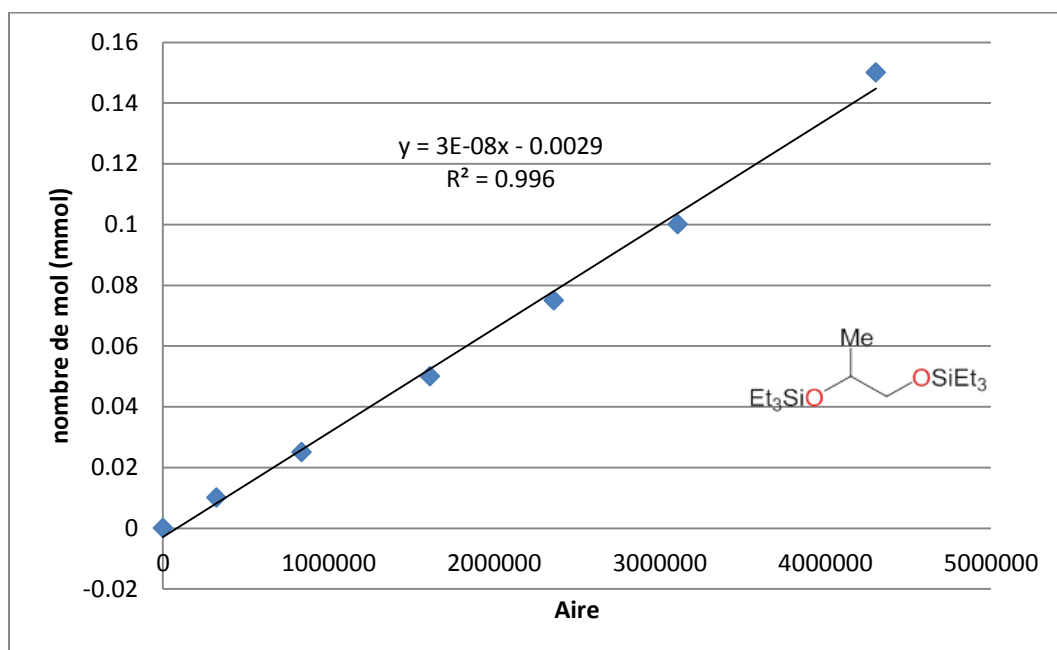
Courbes d'étalonnage des composés analysés

Courbes d'étalonnage des composés analysés dans le chapitre II

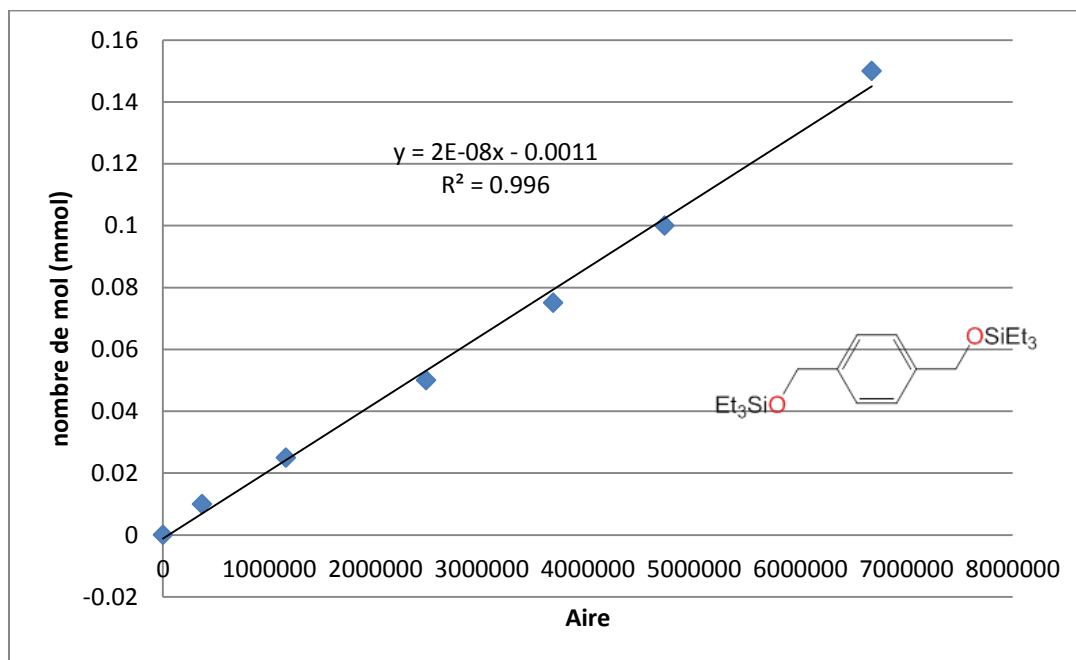
Courbe d'étalonnage du composé 1



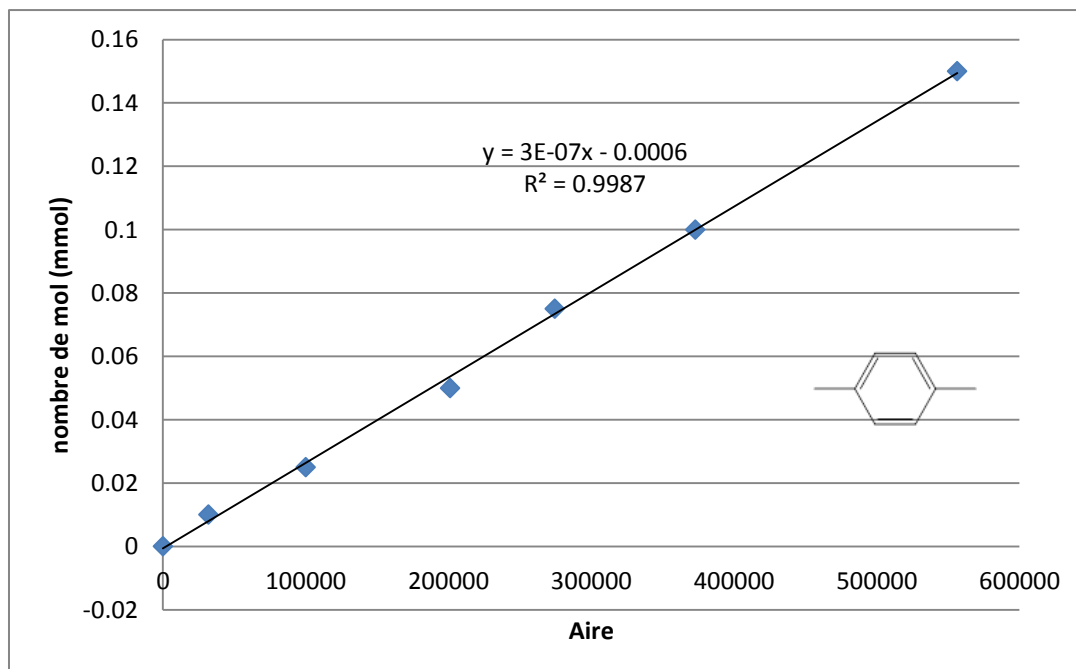
Courbe d'étalonnage du composé 2



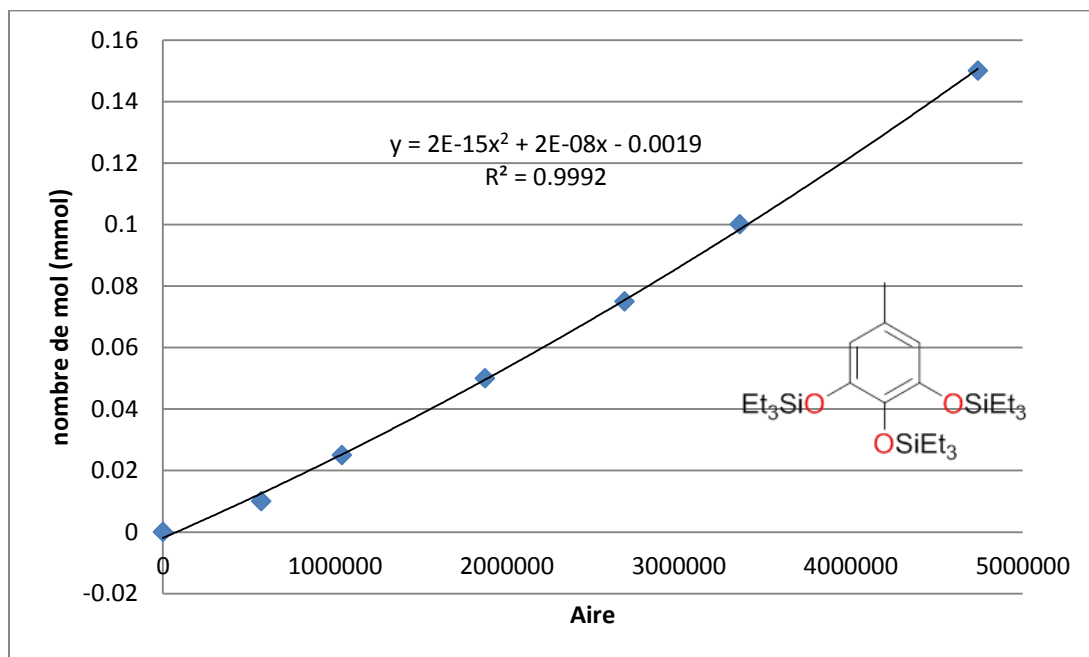
Courbe d'étalonnage du composé 3



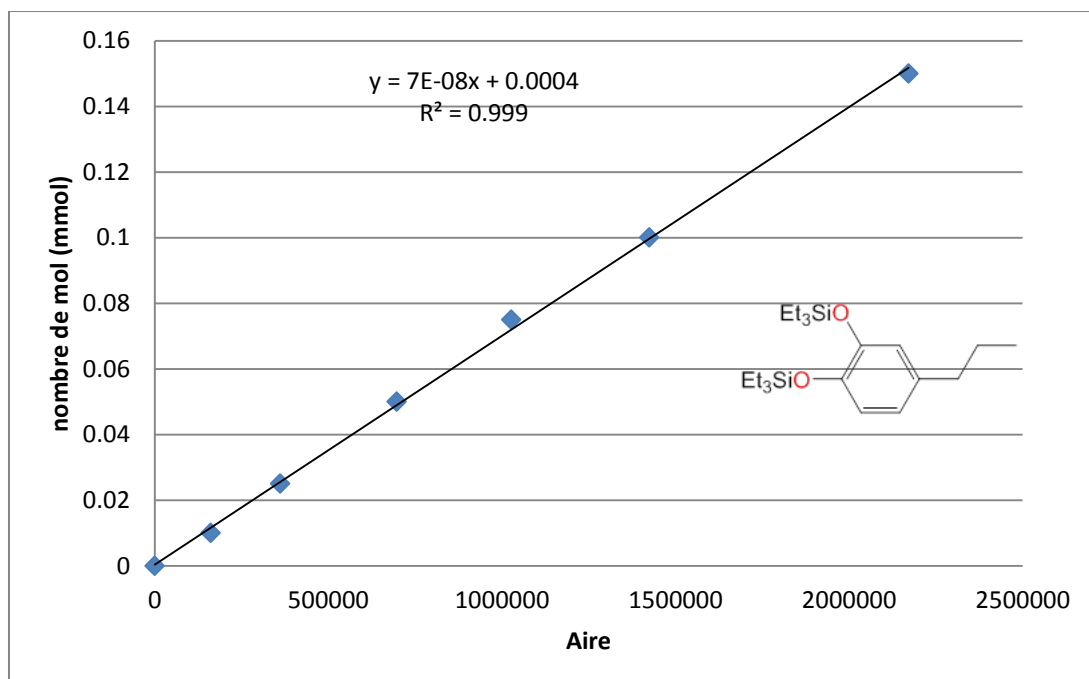
Courbe d'étalonnage du composé 4



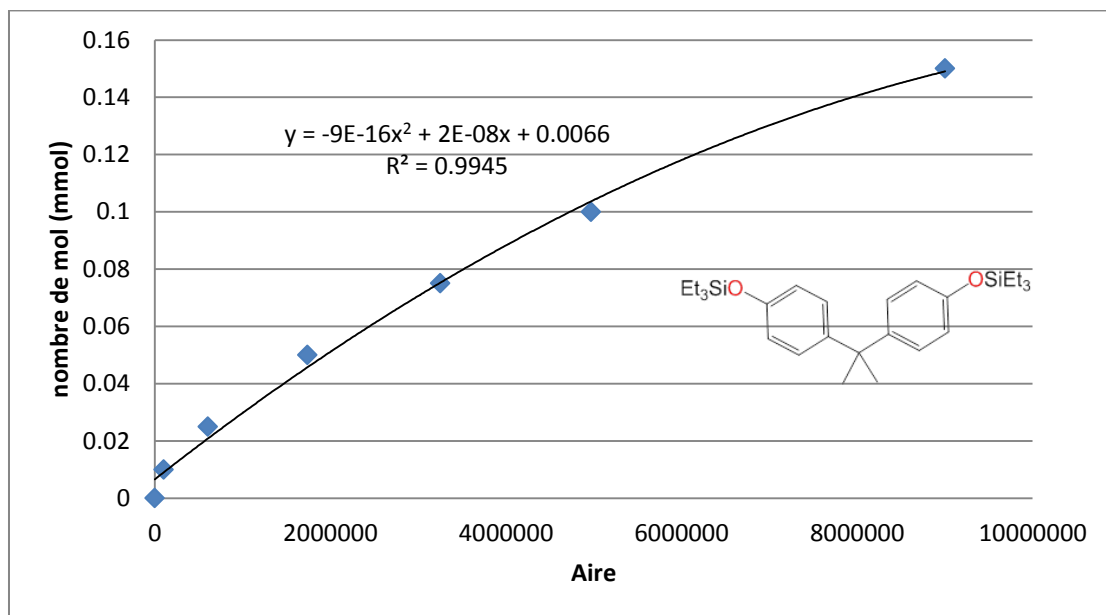
Courbe d'étalonnage du composé 5



Courbe d'étalonnage du composé 6

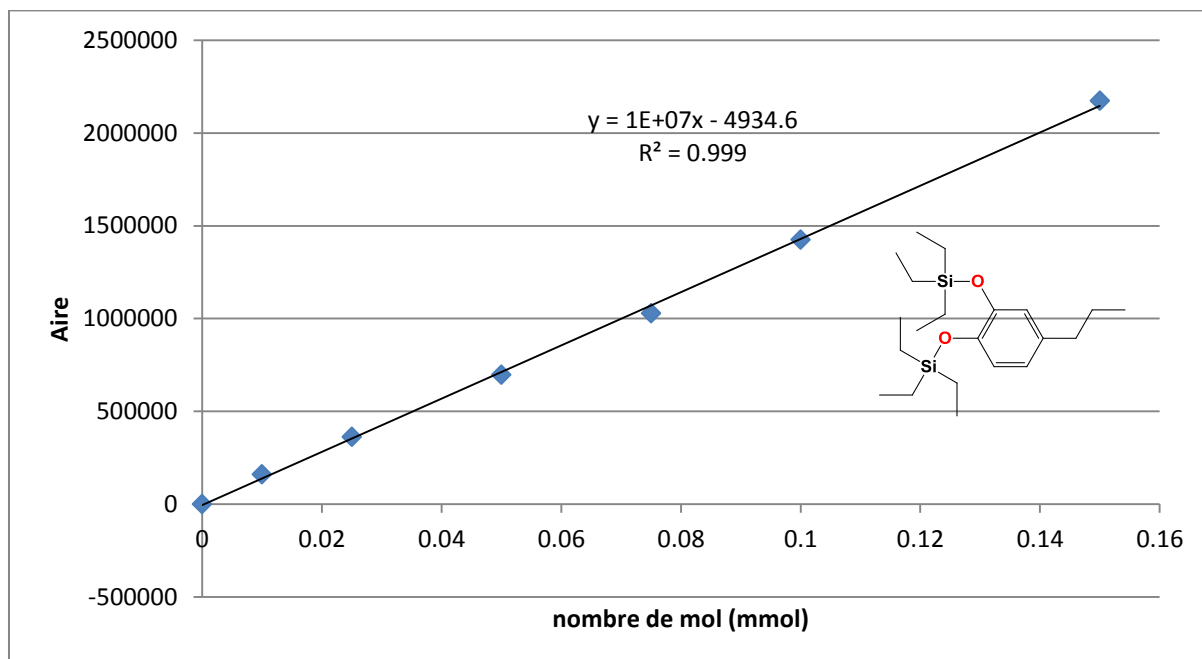


Courbe d'étalonnage du composé 7a

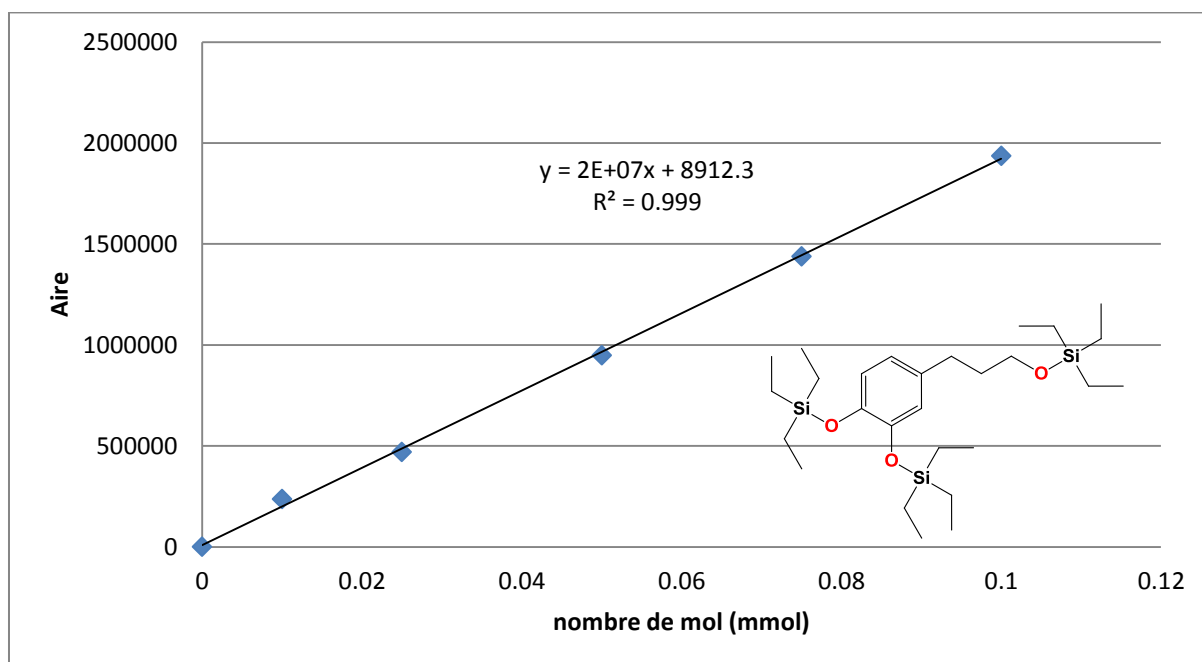


Courbes d'étalonnage des composés analysés dans le chapitre IV

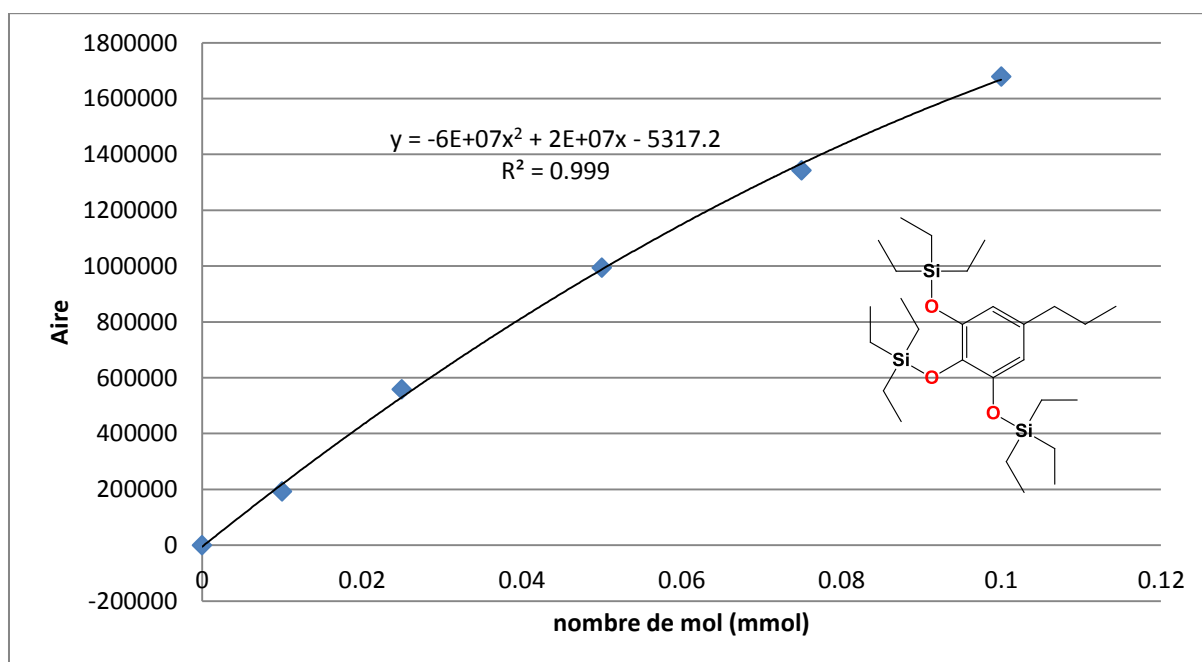
Courbe d'étalonnage du composé 3G



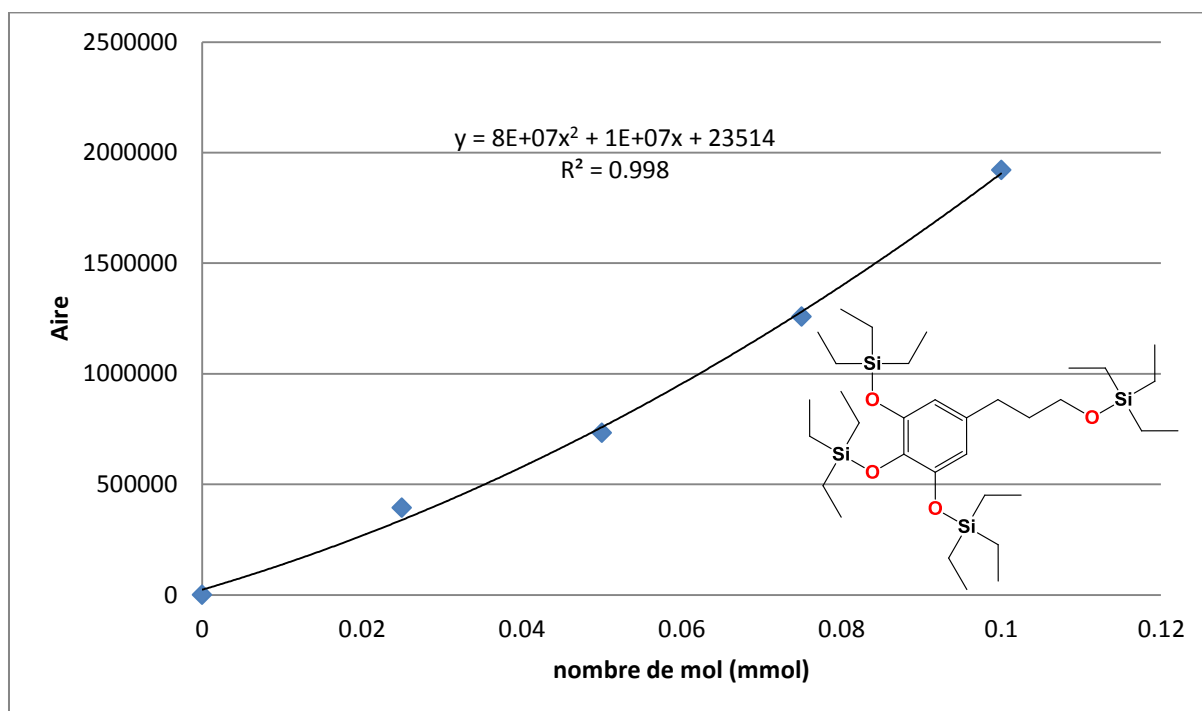
Courbe d'étalonnage du composé 4G



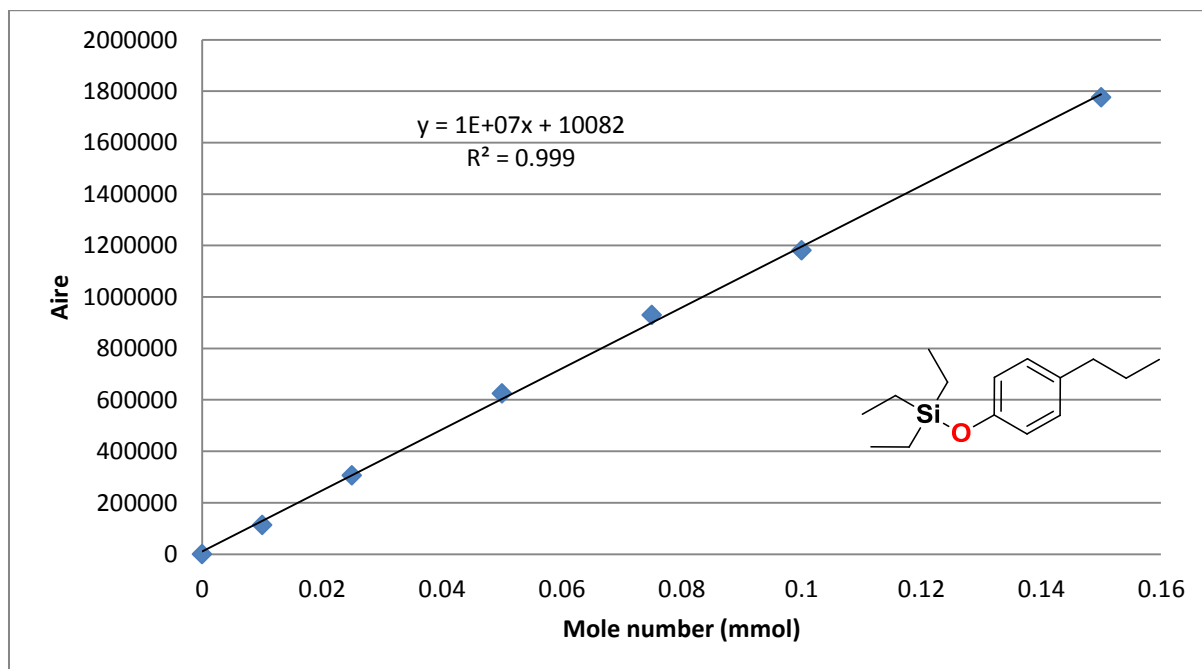
Courbe d'étalonnage du composé 3S



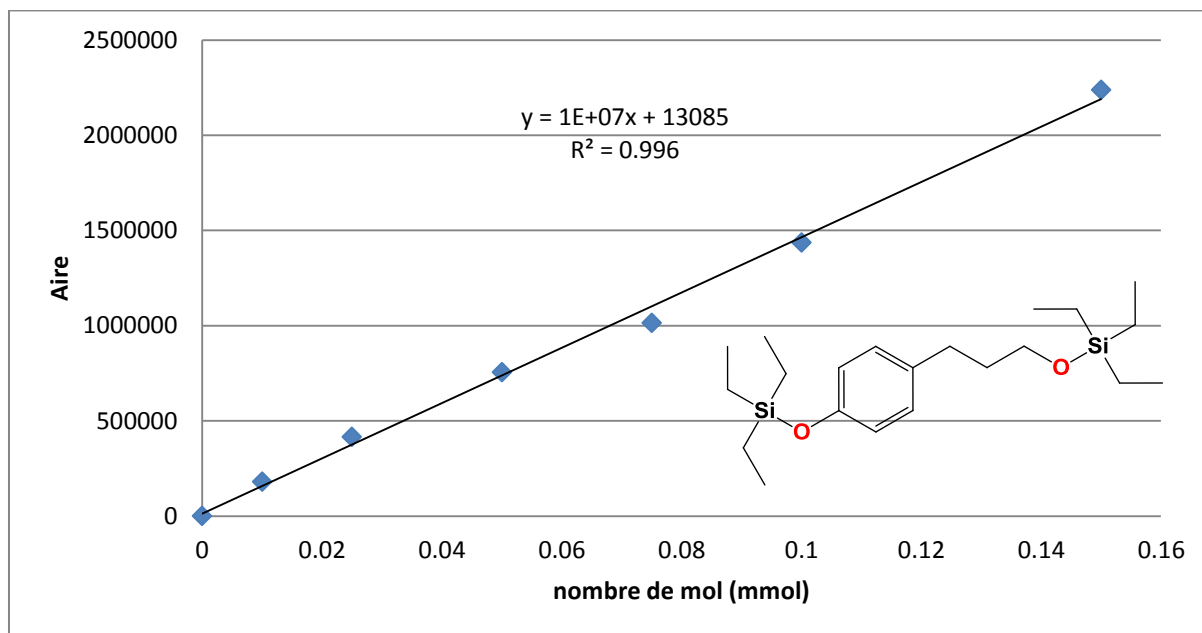
Courbe d'étalonnage du composé 4S



Courbe d'étalonnage du composé 3H



Courbe d'étalonnage du composé 4H



Résumé

L'objectif de cette thèse était la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse innovantes permettant le recyclage de déchets carbonés ou l'utilisation de matières premières renouvelables, ceci afin d'améliorer la durabilité du secteur de la chimie industrielle et de réduire sa dépendance aux ressources fossiles. Dans cette optique, le travail a été réalisé en suivant trois axes de recherche principaux visant la mise au point de nouveaux procédés catalytiques pour la valorisation de l'acide oxalique, un dérivé du CO₂, de déchets de matériaux polymères ainsi que de la biomasse. Afin d'atteindre les objectifs fixés, une stratégie basée sur le clivage réducteur des liaisons C–O et utilisant la réaction d'hydrosilylation catalysées par B(C₆F₅)₃ a été adoptée. Cette stratégie a permis en premier lieu d'obtenir, à partir de l'acide oxalique, une large gamme de produits ayant différents degrés d'oxydation allant de l'acide glyoxylique trisilylé jusqu'à l'éthane. Il a été montré ensuite que le système B(C₆F₅)₃-hydrosilane permet la dépolymérisation sélective de déchets plastiques (tels que PLA, PET et PC-BPA) ainsi que de polyesters bio-sourcés tels que l'acide tannique et la subérine, en une variété de molécules comprenant des alcools, des phénols et des alcanes. Enfin, l'efficacité de B(C₆F₅)₃ comme catalyseur d'hydrosilylation sélectif a été démontrée pour le clivage réducteur des modèles de motifs α-O-4 et β-O-4, principales liaisons dans la lignine. Cette réaction a pu être extrapolée à la lignine issue du bois et une nouvelle démarche permettant l'obtention de produits aromatiques purs à partir de la lignine a été développée.

Mots clés : dépolymérisation, lignine, B(C₆F₅)₃, hydrosilylation, recyclage de déchets, biomasse.

Abstract

The objective of this thesis was the development of new innovative synthetic methods for recycling waste carbon compounds or renewable raw materials to improve the sustainability of the industrial chemical sector and reduce its dependence on fossil resources. In this context, the work has been performed following three main areas of research intended for the development of new catalytic processes for the valorization of oxalic acid, derived from CO₂, waste polymer materials and biomass. To achieve these objectives, a strategy based on the reductive cleavage of C–O bonds using the hydrosilylation reactions catalyzed by B(C₆F₅)₃ was selected. First, this strategy resulted in the generation of a wide range of products with different degrees of oxidation, from oxalic acid, ranging from trisilylated glyoxylic acid to ethane. Afterwards, the system B(C₆F₅)₃-hydrosilane allowed the selective depolymerization of waste plastics (such as PLA, PET, PC-BPA) as well as bio-based polyesters such as tannic acid and suberin, to a variety of molecules including alcohols, phenols and alkanes. Finally, it has been shown that B(C₆F₅)₃ is an efficient and selective hydrosilylation catalyst for the reductive cleavage of α-O-4 and β-O-4 models, the main linkages in lignin. This reaction was successfully transposed to lignin derived from wood and a new process for obtaining pure aromatic products from lignin has been developed.

Keywords : depolymerization, lignin, B(C₆F₅)₃, hydrosilylation, waste recycling, biomass.