



HAL
open science

Mise en place de nouveaux procédés de dégradation des lignines dans les liquides ioniques

Zahahe Oulame Mouandhoime

► To cite this version:

Zahahe Oulame Mouandhoime. Mise en place de nouveaux procédés de dégradation des lignines dans les liquides ioniques. Biotechnologies. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLA015 . tel-02100331

HAL Id: tel-02100331

<https://theses.hal.science/tel-02100331>

Submitted on 15 Apr 2019

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.

NNT : 2017SACLA015

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
AGROPARISTECH

ECOLE DOCTORALE N° N°581
Agriculture, alimentation, biologie et environnement et santé (ABIÉS)

Spécialité de doctorat : Sciences végétales

Par

MOUANDHOIME Zahaha Oulame

Mise en place de nouveaux procédés de dégradation des lignines dans les liquides ioniques

Thèse présentée et soutenue à Versailles, le 03 Mai 2017:

Composition du Jury :

Mme Marie-Christine SCHERRMANN, Professeur, Université Paris Sud
M. Bruno ANDRIOLETTI, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1
M. Abdellatif BARAKAT, Chargé de recherche, INRA Montpellier
M. Giang VO-THANH, Professeur, Université Paris Sud
M. Paul-Henri DUCROT, Directeur de recherche, INRA Versailles, IJPB

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse

Dédicaces

DEDICACES

Grâce à Dieu, le Clément et le Miséricordieux, auteur de notre vie sur terre, j'ai la chance d'accomplir des belles choses. De ma vie estudiantine, les efforts déployés par mes proches de près ou de loin sont ineffaçables.

Je voudrais ainsi saisir cette occasion pour dédier cet ouvrage particulièrement à :

⊕ Mes parents, Monsieur **SOIFOINI ALI ZAHAHE** (Paix à son âme) et Madame **MOINAFATIMA AHMED**, ayant souffert de longues années pour m'éduquer, sans jamais être découragés ;

⊕ Mes grands frères **NABIHOU SOIFOINI ALI ZAHAHE** et **RAJAY SOIFOINI ALI ZAHAHE** pour la confiance qu'ils me témoignent quand je décide de prendre une décision.

⊕ Ma tante bien aimée Madame **RUFAATA HAMIDOU** dont la préoccupation majeure, est de me voir réussir dans mes études ;

⊕ Aux membres du clan **SOIFOINITE** sans exception pour tout ce qu'ils m'ont transmis.

⊕ A mes amis et ma belle-famille pour le soutien moral, que ce document authentifie leur cherté.

⊕ A toute la famille **MNEMOI** dans son ensemble pour son engagement en faveur de l'éducation de leurs enfants.

Derrière chaque homme se cache une femme.

Femme ; qui a toujours les mots pour m'encourager à chaque fois que les lignines ne voulaient pas me livrer leurs secrets, elle me disait : « Mon mari, tu es le meilleur. N'oublie pas que parmi les raisons qui m'ont poussées à te confier ma vie, il y'a ton esprit combatif et ton courage de ne jamais renoncer à un défi. *Go, go, go mon champion.* »

Amie unique ; je parle de sa patience et de son courage de vivre loin de moi. Elle est la seule qui connaît tous les détails des conditions du déroulement de ce projet. Elle a eu le courage de me faire confiance face à l'accomplissement de ce travail qui constitue sans doute mon rêve.

Responsable ; Si j'insiste sur sa contribution dans l'accomplissement de ce travail, je parle de sa volonté d'être toujours à mes côtés. Elle a décoré mon bureau par sa photo, son sourire marque sa présence et sa collaboration durant mes trois années de recherche.

Héroïne ; Ce travail, je le dédie à ma femme, **Farhat Saidi Mohamed Mkandzilé**. Grâce à elle, j'ai toujours eu l'énergie qu'il fallait pour faire face aux difficultés qui se présentaient.

Active ; Lors de nos discussions sur l'avancement du projet, elle a toujours cherché à comprendre le volet technique du projet, en se documentant sur les lignines et les liquides ioniques afin de mieux me conseiller.

Tout ; Elle n'est pas la personne à qui je dois remercier, mais celle qui je félicite pour le rôle qu'elle a joué avec succès. Je te dois tout.

Ton champion

Remerciements

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Institut Jean-Pierre Bourgin (IJPB) site INRA de Versailles dans l'équipe Biopolymères Lignocellulosiques, dans le cadre de la préparation de doctorat en Chimie de l'Université de Saclay (AgroParisTech).

Je voudrais adresser toute ma gratitude à Monsieur PAUL-HENRI DUCROT, mon directeur thèse, pour m'avoir confié ce projet. Je lui adresse ma profonde reconnaissance pour avoir pris la charge de m'encadrer. Il a su me donner une grande liberté d'initiative tout en restant toujours présent pour discuter des problèmes rencontrés, des résultats obtenus et des orientations à suivre. Son dynamisme, son enthousiasme et ses qualités humaines m'ont à chaque fois permis de rebondir dans les moments difficiles. Pour son aide scientifique précieuse, ses conseils et ses suggestions, qu'il a pu me fournir pendant la durée de ce travail, je lui réserve la palme de mes remerciements. Je le remercie spécifiquement pour le temps qu'il m'a consacré lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie aussi GIANG VO-THANH et BERNARD KUREK d'avoir accepté d'être membres de mon comité de thèse. Lors des réunions, leurs regards extérieurs m'ont beaucoup aidé à déterminer les schémas des perspectives d'évolution du travail.

J'adresse toute ma reconnaissance envers celui sans qui ces travaux n'auraient été réalisés, le gouvernement comorien, plus particulièrement SAID OMAR SAID ALI, premier conseiller à l'ambassade de l'Union des Comores à Paris, pour avoir accepté de financer ce projet. J'espère pouvoir honorer les engagements qui sont la base de ce partenariat.

Je remercie BRUNO ANDRIOLETTI et ABDELLATIF BARAKAT qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je suis reconnaissant envers GIANG VO-THANH et MARIE-CHRISTINE SCHERRMANN pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant qu'examineurs.

Je remercie toutes les filles de l'équipe chimie ; JOSIANE qui avant de partir à la retraite, m'a beaucoup aidé pour maîtriser la synthèse des composés modèles ; AMEL MAJIRA et BETTY COTTYN pour les discussions qu'on a pu entretenir dans une ambiance chaleureuse.

Un sacré merci à STEPHANIE BAUMBERGER pour ses conseils et l'aide qu'elle m'a porté sur la recherche bibliographique.

Le summum de ma reconnaissance s'adresse à CATHERINE LAPIERRE qui m'a beaucoup aidé sur les analyses GC-MS malgré ses préoccupations. Merci beaucoup pour avoir pris de votre temps pour discuter avec moi, répondre à mes questions, ce qui m'a permis de bénéficier de votre savoir-faire et expertise.

Je ne peux pas oublier LAURENT CEZARD pour sa disponibilité en cas de besoin et FREDERIC LEGEE pour nos discussions sur l'astrophysique et la vie des extraterrestres.

Une pensée particulière à FLORIAN PION, qui m'a transmis de l'amour des lignines depuis 2013 et qui a toujours gardé un œil veillant sur mes projets.

Je remercie enfin la direction de l'école doctorale ABIES pour les différentes formations qu'elle nous a proposées ; le secrétariat de l'IJPB pour sa disponibilité et sa réactivité durant mes trois années au sein de l'INRA, trois années marquées par la casse de trois badges : Merci VANESSA PACE.

Merci beaucoup à ceux qui ont contribué à la rédaction de ce manuscrit. Que Dieu vous bénisse.

Sommaire

Sommaire

Abréviations	15
Présentation du projet	19
Introduction générale	27
Chapitre 1. Généralités sur la biomasse lignocellulosique	37
Chapitre 2. Généralités sur les Liquides Ioniques (LILs)	81
Chapitre 3. Synthèse de composés modèles et de liquide ionique	101
Chapitre 4. Coupure en deux étapes de la liaison β -O-4 d'un composé modèle : vers une nouvelle stratégie de dégradation des lignines	141
Chapitre 5. Rupture des liaisons β -O-4 et β -5 de composés modèles des lignines dans les liquides ioniques en présence d'acide trifluorométhanesulfonique (HOTf)	187
Conclusion générale et perspectives	233

Abréviations

Abréviations

AcOEt: Acétate d'éthyle

[AMIM]Cl: Chlorure de 1-Allyl-3-methylimidazolium

APTS: Acide paratoluènesulfonique

[BMIM]BH₄: Borohydrure de 3-Butyl-1-methylimidazolium

[BMIM]Br: Bromure de 1-Butyl-3-methylimidazolium

[BMIM]Cl: Chlorure de 1-Butyl-3-methylimidazolium

BPA: bisphénolA

CCM: chromatographie sur couche mince

COSY: Correlation Spectroscopy

DDT: dichlorodiphényltrichloroéthane

DEPT135: Distortionless Enhancement of Polarization Transfer

DHPs: déhydropolymères

DMF: N,N-diméthylformamide

DR: dimère réduit

DRBn: Dimère réduit benzylé

EE: Ether d'énol

EER: Ether d'énol réduit

EtOH: Ethanol

EtSH: éthanethiol

GC-MS: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse.

HMBC: Heteronuclear Multiple bond correlation

HOTf: Acide triflique

HPSEC: Chromatographie d'exclusion stérique haute performance

HSQC: Heteronuclear single Quantum coherence

ILs: Liquides ioniques

IR: infra rouge

K10: montmorillonite

LDA: diisopropylamide de lithium

PBDE: polybromo diphényl éther

PC: phénylcoumarane

PCB: polychlorobiphényles

PET: Poly (téréphtalate d'éthylène)

pH: Potentiel d'hydrogène

PI: pinorésinol

Py: pyridine

RMN: Résonance magnétique nucléaire

Ta: Température ambiante

TBBPA: tetrabromobisphénol A

TBDMS: *tert*-butyldiméthylsilyl

Td: température de dégradation

Tf: température de fusion

THF: Tetrahydrofurane

Présentation du projet

Présentation du projet.

L'usage de la biomasse végétale, que ce soit à des fins papetières, énergétiques ou de valorisation dans le domaine des biomatériaux via des filières de biorafineries nécessite la séparation des différents types de biopolymères qui la composent par des traitements physiques et/ou chimiques. Les trois composés principaux de la biomasse sont les lignines, polymères phénoliques constitués d'unités hydroxyphénylpropanoïdes, la cellulose et les hémicelluloses, deux classes de polymères saccharidiques valorisables dans le domaine papetier et celui des biocarburants. Deux procédés sont largement utilisés depuis longtemps dans le domaine papetier pour solubiliser les lignines en les dépolymérisant partiellement afin de libérer les celluloses. Le premier se déroule en milieu alcalin (**Procédé Kraft**) alors que le second se déroule en milieu acide où les unités de lignines sont solubilisées sous formes de dérivés sulfonés (**Procédé bisulfite**). Des nouvelles techniques qui n'impliquent pas l'utilisation de produits soufrés ont été développées. Quel que soit le procédé, les conditions de température et de pression employées ainsi que les réactifs utilisés (acides, bases, nucléophiles hétéronucléaires) provoquent des réactions parasites de recondensation et des modifications de la structure des lignines dues à des réactions de déalkylation et de déshydratation. [1] Dans tous les cas, la déshydratation de la chaîne propyle conduit à la formation d'éthers d'énols (**EE**) et / ou des structures de type stilbènes. [2] En milieu alcalin la formation des éthers d'énols nécessite la présence d'un phénol libre et la réaction passe par la formation d'un intermédiaire méthylène quinone alors qu'en milieu acide, la réaction passe par la formation d'un carbocation. [3] [4] Le taux et la répartition de ces éthers d'énols au sein des lignines traitées dépend du ratio entre les différents types de liaisons entre monomères présents dans les lignines natives. Il a été évalué à environ 31,3 $\mu\text{mol/g}$ de lignine de pin obtenue par un procédé Kraft. [5] On enregistre environ 50 Mt de production annuelle de lignine au niveau de l'industrie du papier. [6]

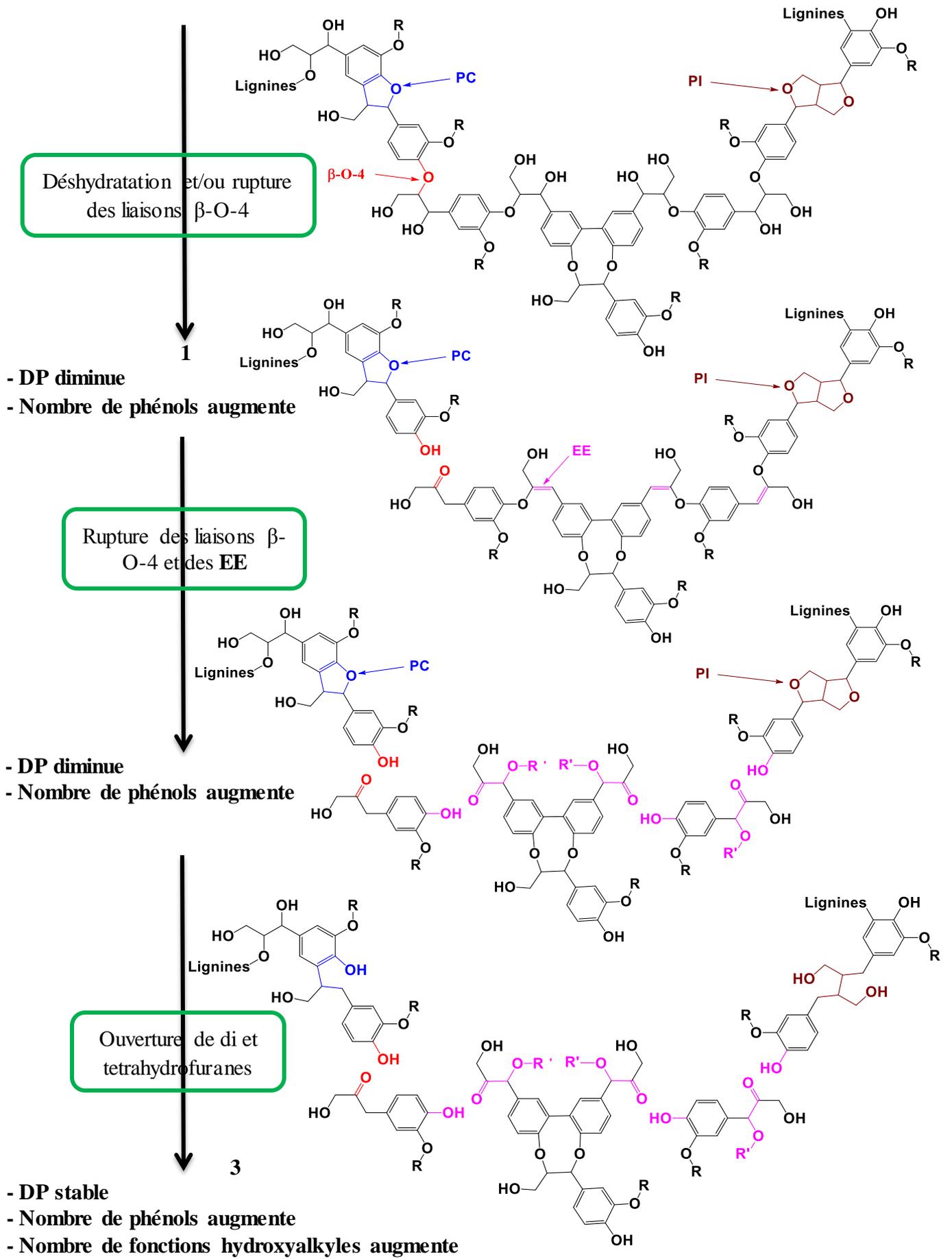
A cause de leur structure hétérogène, les lignines industrielles sont surtout utilisées comme source de chaleur et de petites molécules (vanilline, gäiacol et phénols). Ces applications restent néanmoins peu compétitives vis-à-vis des procédés pétrochimiques. Dans le secteur du bâtiment, les lignines industrielles peuvent être utilisées pour stabiliser les systèmes colloïdaux comme les boues issues des opérations de forage et les ciments. [7]

Des progrès sont enregistrés ces dernières années notamment sur l'importance de l'utilisation des lignines industrielles dans le domaine des matériaux. [8] Quelques années plus tard, les lignines ont été présentées comme la matière première du futur dans le domaine des polymères et comme source de molécules d'intérêt. [9] Malgré ces perspectives, l'exploitation des lignines dans le domaine des matériaux est limitée par plusieurs facteurs notamment leur solubilité, leur poids moléculaire et leur faible nombre de phénols libres à l'origine de leur réactivité chimique. [10, 11]

Notre projet s'inscrit dans ce contexte de valorisation des lignines industrielles en essayant de trouver des solutions prenant en compte les caractéristiques structurales spécifiques de chaque type de lignine. Son objectif consiste à développer de nouvelles stratégies permettant la rupture des liaisons les plus labiles sur la chaîne propyle des sous unités phénylpropanoïdes puis leur fonctionnalisation en optimisant la formation d'éthers d'énols ou en permettant leur rupture directe en évitant au maximum les réactions de recondensation. Un focus particulier sera fait sur la fonctionnalisation possible de ces éthers d'énols conduisant à une dépolymérisation sélective de lignines de type papetières contenant un taux non négligeable d'EE. L'influence de ces méthodes, principalement basées sur des procédés d'acidolyse sera testée sur des molécules modèles.

Vu la répartition des unités d'éthers d'énols et des liaisons phényl alkyl éther dans les lignines industrielles, ces méthodes devraient permettre obtenir des oligomères de plus faible masse, d'augmenter également la concentration en phénols libres et d'améliorer ainsi les propriétés de solubilité des lignines transformées ainsi que leurs potentialités en tant qu'antioxydant (La figure suivante montre une représentation schématique de type de séquence que nous souhaitons mettre au point).

Dans tous les cas, nous avons souhaité privilégier l'utilisation des liquides ioniques afin d'une part augmenter la solubilité des lignines pour que les réactions puissent avoir lieu dans des milieux homogènes, et d'autre part d'exploiter les potentialités des différents liquides ioniques en tant que réactifs chimiques. Les méthodologies seront mises au point sur des molécules modèles caractéristiques des différents types de liaisons rencontrées dans les lignines industrielles puis testées sur des lignines de synthèse.



Références bibliographiques.

- [1] Fengel, D.; Wegener, G. Chemistry, ultrastructure, reactions, *Wood; New York, Berlin: Walter de Gruyter* **1989**.
- [2] McDonough, T.J. The chemistry of organosolv delignification, *IPST technical paper series* **1992**, number 455.
- [3] Gierer, J.; Bernard, L.; Isa, N.; Sigurd, S. *Tappi* **1964**, 47, 233-239.
- [4] Songyan, J.; Blair, J.; Xinwen Guo, Z.; Conrad, Z., John, G. *ChemSusChem* **2010**, 3, 1078-1084.
- [5] Baumberger, S. ; Lapierre, C. ; Monties, B. *J. Agric. Food. Chem.* **1998**, 46, 2234-2240.
- [6] Qu, Y., Luo, H., Li, H., Xu, J. *Biotechnology* **2015**, 6, 1–7.
- [7] Faix, O. *Das papier* **1992**, 12, 733-739.
- [8] Argyropoulos D.S. *J Biotechnol Biomater* 2013, 3, 1000e123.
- [9] Glasser, W. G.; Sarkanen, S. Lignin-properties and materials, *ACS symposium series*, **1989**, 397, 190-204.
- [10] Sandra C.; Hans L. J. W.; Augustinus E. F.; Peter d. P.; Rolf B.; Daan S. v. E.; Ruud J. H. G.; Bert M. W.; Wouter J. J. H.; Richard J. A. G.; Pieter C. A. B.; *GreenChem* **2016**, 18, 2651-2665.
- [11] Sazanov, Yu. N.; Krutov, S. M.; Griбанov, A. V.; Spirina, T. N.; Kulikova, E. M.; Fedorova, G. N.; Popova, E. N.; Sumerskii, I. V; Elokhovskii, V. Yu.; Yudin, V. E. *Russian Journal Of Applied Chemistry* **2011**, 84, 1238-1245.

Introduction générale

Introduction générale

La totalité du 20^{ème} siècle a été caractérisée par le développement de l'industrie du pétrole. Au niveau mondial, l'augmentation de la demande en énergie a provoqué une exploitation irrationnelle des réserves. En effet, depuis le début de l'ère pétrolière, à l'exception des périodes de chocs pétroliers, la capacité de production n'a jamais cessé d'augmenter. Le rythme de production a atteint le chiffre énorme de 80 millions de barils par jour. [1] On considère aujourd'hui que la moitié des réserves connues a été consommée. Cette surexploitation des ressources fossiles se traduit par une diminution considérable des gisements pétroliers. Cette dernière se manifeste par la volatilité de la production et du prix du baril, provoquant une pénurie à la pompe et des tensions géopolitiques influant directement sur l'économie mondiale (incertitude des marchés).

De plus, beaucoup de problèmes environnementaux et sanitaires sont associés à l'utilisation des ressources fossiles. Des opérations d'exploitation non réglementées de l'industrie pétrolière détruisent les habitats et portent atteinte à la biodiversité sans parler des accidents susceptibles de provoquer des désastres écologiques. Plusieurs produits dérivés du pétrole notamment les plastiques, les huiles et carburants présentent un impact négatif sur l'environnement. La combustion du pétrole s'accompagne d'un dégagement du dioxyde de carbone, gaz responsable du réchauffement climatique et de nanoparticules responsables de plusieurs maladies. Les pesticides et beaucoup de produits chimiques petro-sourcés, ont également des effets néfastes sur la santé publique.

Compte tenu de tous ces aspects, on comprend bien pourquoi l'image de cette ressource fossile continue à se dégrader aux yeux du grand public. D'où la nécessité de chercher d'autres sources d'énergies alternatives pour substituer le pétrole.

Les alternatives sont nombreuses et peuvent être adaptées en fonction du secteur demandeur. Nous pouvons citer ici, le solaire, l'éolien, la géothermie et surtout l'utilisation de la biomasse à des fins énergétiques et de production de molécules pour la chimie verte. Cette dernière est une source d'énergie renouvelable à court terme contrairement au pétrole. Quand la moindre goutte de pétrole met des millions d'années à se former dans le sous-sol, les végétaux produisent 81 millions de mètres cubes de biomasse végétale chaque année rien qu'en France. La biomasse représente l'ensemble de la matière organique, qu'elle soit d'origine végétale ou animale. Elle peut être issue de forêts, milieux marins et aquatiques, haies, parcs et jardins. Son exploitation pour les industries papetière, agroalimentaires et les biorafrineries génère des co-produits et des déchets organiques. En plus de son caractère renouvelable, la biomasse est une ressource abondante. En France par exemple, la production annuelle des déchets organiques est estimée à 770 millions de tonnes. [2]

Avant le développement de l'industrie du pétrole, la biomasse fut utilisée comme source d'énergie sous forme de charbon. Les avancées de la biotechnologie ont permis d'améliorer les performances de l'exploitation de la biomasse. La biomasse est désormais utilisée comme source d'énergie via des filières de gazéification et de production de biocarburants. Deux filières principales de production des biocarburants sont actuellement utilisées : la filière huile et dérivés, qui permet la production de biodiesel ou biogazole, et la filière alcool (à partir de sucres, d'amidon ou de cellulose), qui permet la production de bioéthanol tout en produisant en quantité importante des lignines hydrolysées et transformées. De manière générique, on définit la première génération de biocarburants (bioéthanol et biodiesel selon les sources agricoles utilisées pour leur production) comme celle issue de produits alimentaires ou plus précisément comme celle reposant sur l'utilisation des organes de réserve des cultures (graines des céréales ou des oléagineux, racines de betteraves, fruits du palmier à l'huile).

Ces organes de réserve sont en effet ceux qui dans la plante, stockent les sucres (betterave et canne), l'amidon (blé et maïs) ou l'huile (colza, tournesol, *Jatropha lipolyca* et palme), qui sont également utilisés en partie pour l'alimentation humaine et animale.

La production de biocarburants de première génération, si elle peut permettre de contribuer à répondre à la demande énergétique du futur, entre donc en compétition avec la production alimentaire, ce qui est un objet d'inquiétudes vu l'augmentation constante de la population mondiale et du niveau de vie, notamment dans les grands pays émergents d'Asie, d'Amérique latine et d'Afrique. Les biocarburants de première génération entrent donc en concurrence avec les besoins des industries agroalimentaires. On définit la deuxième génération de biocarburants (bioéthanol et biodiesel selon les sources agricoles utilisées pour leur production) comme celle issue de ressources lignocellulosiques (bois, feuilles, pailles, ...) ne reposant pas sur des produits à usage alimentaires mais sur des cultures à vocation strictement énergétiques. Ce qui fait que les moyens de production de biocarburants et les ressources végétales utilisées peuvent être des facteurs de différenciation entre la première et la deuxième génération.

Le pétrole n'est pas seulement utilisé à des fins énergétiques. Beaucoup de progrès ont permis de développer de nombreux produits chimiques de bases et des matériaux polymères à partir du pétrole. Les progrès scientifiques ont conduit en particulier à une explosion considérable de la variété des polymères synthétiques. En fonction de la structure chimique des monomères utilisés, les propriétés physico-chimiques des polymères petro-sourcés sont variables. Ces matériaux synthétiques obtenus à bas coût depuis des années sont utilisés dans le domaine du bâtiment, dans les emballages alimentaires ou non mais aussi dans le domaine chimique et pharmaceutique. Dans la vie courante, ils ont pu substituer d'autres matériaux longuement utilisés comme les métaux et le verre.

Malgré le succès économique des polymères synthétiques, beaucoup d'études ont démontré leurs impacts négatifs au niveau de la santé et de l'environnement.

Tenant compte de ces conséquences et de la rareté progressive de la matière première, on comprend bien la nécessité de chercher des alternatives à cette petro-dépendance pour l'obtention de matériaux d'application. Parallèlement à la production de biocarburants, les processus de conversion des constituants de la paroi végétale génèrent des coproduits à valoriser dont les lignines. Ces dernières constituent le principal coproduit de l'industrie du papier. Des études ont montré qu'au Canada par exemple, on estime une production moyenne par an de 140 millions de tonnes de pâte à papier comme générant près de 50 millions de tonnes de lignines au cours de la fabrication du papier. [3] Ce chiffre montre bien qu'au niveau mondial, les lignines peuvent être considérées comme un potentiel économique à valoriser. Traditionnellement, les lignines sont brûlées pour produire de l'énergie dans les industries papetières. Du fait de leur structure macromoléculaire, les lignines peuvent également être utilisées en tant que dispersants dans le domaine du bâtiment. Elles sont également utilisées pour élaborer des résines ou des mousses polyuréthanes. [4] Ces applications à faible valeur ajoutée sont limitées par la structure hétérogène des lignines. Un rapport du département américain de l'énergie (DOE) paru en 2007 a été consacré aux voies de conversion des lignines sous forme de monomères ou des molécules d'intérêt. [5] L'acide férulique, par exemple, un composé apparenté aux monolignols de la lignocellulose spécifique des parois cellulaires des graminées joue le rôle de pont entre les lignines et les polysaccharides. Dans l'industrie agroalimentaire et cosmétique, l'acide férulique est largement utilisé comme agent antioxydant. [6] De récents travaux ont montré que l'acide férulique possède plusieurs fonctions physiologiques (anti-inflammatoire, antimicrobienne, anti-cancérigène...). [6,7]

L'acide férulique a été également utilisé pour préparer une série de bisphénols plateformes. [8] Ces bisphénols ont permis de préparer des nouveaux matériaux biosourcés avec des propriétés très intéressantes. [9,10]

Le principal problème qui se pose pour la mise en place d'une stratégie de développement de nouveaux matériaux issus de la biomasse reste aujourd'hui l'accès à grande échelle aux monomères biosourcés. Dans le cas des lignines pratiquement insolubles dans les solvants usuels, leur conversion en molécules solubles de faible poids moléculaire reste un défi à relever. Dans ce contexte, notre projet vise à contribuer à la mise en place de nouvelles stratégies de conversion des lignines afin d'augmenter d'une part leurs propriétés de solubilité et d'autre part d'obtenir des fragments d'oligomères de faibles masses fonctionnalisés. Ce travail nous permettra aussi de sortir des éléments d'information permettant de mieux comprendre la réactivité des lignines lors des processus d'acidolyse. Il pourra également par la suite nous ouvrir plus de voies sur la détermination de la structure chimique des lignines.

Ce travail est constitué de cinq chapitres.

Chapitre 1. Généralités sur la biomasse lignocellulosique : Dans cette partie, nous allons parler de la biomasse lignocellulosique et particulièrement des lignines, leur mode de formation, les composés utilisés comme modèles pour mimer leur réactivité mais aussi de quelques méthodes utilisées pour les valoriser.

Chapitre 2. Généralité sur les liquides ioniques (IL) : Dans cette partie nous allons parler de cette catégorie de composés que nous avons utilisés comme milieu réactionnel.

Chapitre 3. Synthèse de composés modèles et de liquides ioniques. Ce chapitre est consacré à la synthèse des deux dimères β -O-4 (**DR** et **DRBn**) ainsi que la synthèse de [BMIM]BH₄.

Chapitre 4. Coupure en deux étapes de la liaison β -O-4 du composé modèle (DR). Dans ce chapitre nous privilégions la formation d'éthers d'énols (**EE**) qui seront oxydés afin de permettre la rupture de la liaison β -O-4.

Chapitre 5. Rupture des liaisons β -O-4 et β -5 de composés modèles de lignines dans les liquides ioniques en présence d'acide triflique (HOTf). Dans ce chapitre nous avons utilisé le HOTf comme réactif afin de rompre les liaisons β -O-4, β -5 et β - β dans les liquides ioniques.

Références bibliographiques

- [1] Benoît Thévard; *l'europe face au pic pétrolier: Rapport annexe 1*; **novembre 2012**.
- [2] ADEME ; ENIDD ; MCS INNOTECH ; Enquête nationale sur la gestion domestique des déchets organiques, 2008, pp-11.
- [3] Guide de développement; *MRNF-FPIInnovations-Paprican*; **2009**, p-5.
- [4] Simionescu, C.I.; Rusan, V., Turta, K.I.; Bobcova, S.A.; Macoveanu, M.M.; Cazacu, G.; Stolieru, A. *Cellulose Chemistry and Technology* **1993**, 27, 627-644.
- [5] Holladay, J. E.; Bozell, J. J.; White, J. F.; Johnson, D. Top Value-Added Chemicals from Biomass, *United states department of energy* **2007**; p-26.
- [6] Naresh, K.; Vikas, P. *Biotechnology Reports* **2014**, 4, 86-93.
- [7] Hao, Z.; Qing-Hua, L.; Xin-Gui, X.; Jiang C.; Dan, W.; Yang, W.; Bo, Y.; Yang, Z.; Yong, Z.; Xi, H.; Anti-Inflammatory Effects of the Bioactive Compound Ferulic Acid Contained in *Oldenlandia diffusa* on Collagen-Induced Arthritis in Rats; *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*; **2014**.
- [8] Pion, F.; Reano, A. F.; Ducrot, P. H.; Allais F.; *RSC Adv.* **2013**, 3, 8988-8997.
- [9] Oulame, M. Z.; Pion, F.; Allauddin, S.; Raju, K. V. S. N.; Ducrot, P. H.; Allais, F.; *European Polymer Journal* **2014**, 63, 186-193.
- [10] Pion, F.; Reano, A. F.; Oulame, M. Z.; Barbara, I.; Flourat, A. L.; Ducrot, P. H.; Allais, F. *ACS Symposium Series*; **2015**; 1192, Chapter 4, pp 41–68.

Chapitre1 :

Généralités sur la biomasse lignocellulosique

Table des matières

Chapitre 1. Généralités sur la biomasse lignocellulosique

1.	Les matériaux biosourcés.....	41
1.1.	Introduction et problématique.....	41
1.2.	La paroi des cellules végétales.....	44
1.2.1.	Organisation de la paroi des cellules végétales.....	44
1.2.2.	La paroi primaire.....	44
1.2.3.	La lamelle mitoyenne.....	45
1.2.4.	La paroi secondaire.....	45
2.	Les polymères osidiques.....	46
2.1.	La cellulose.....	46
2.2.	Les hémicelluloses.....	49
3.	Les polymères phénoliques.....	49
3.1.	Les lignines.....	49
3.2.	Lignification de la paroi.....	50
3.3.	Structure des lignines.....	53
4.	Variabilité des lignines industrielles.....	54
4.1.	Les lignines Kraft.....	55
4.2.	Les lignosulfonates.....	56
4.3.	Les lignines organosolves.....	59
5.	Les composés utilisés comme modèles des lignines.....	60
5.1.	Les dimères modèles.....	61
5.2.	Les déhydropolymères (DHPs).....	63
6.	Conversion des lignines.....	64
6.1.	Démarche.....	64
6.2.	Dépolymérisation thermochimique.....	64
6.2.1.	La gazéification.....	64
6.2.2.	La pyrolyse.....	65
6.2.3.	L'hydrogénation.....	66
6.3.	Solvolyse des lignines.....	67
6.3.1.	Démarche.....	67
6.3.2.	Hydrolyse alcaline.....	67
6.3.3.	Hydrolyse acide.....	69

6.3.4.	La thioacydolyse.....	71
7.	Réactions de condensation.....	72
7.1.	Réactions de condensation primaires.....	72
7.2.	Réactions de condensations secondaires.....	73
8.	Conclusion.....	75
	Références bibliographiques.....	76

Chapitre I : Généralités sur la biomasse lignocellulosique

1. Les matériaux biosourcés

1.1.Introduction et problématique

Depuis le développement de l'industrie pétrochimique, l'homme a radicalement changé son mode de consommation. Les matériaux plastiques occupent une place très importante dans les activités humaines que ça soit dans le domaine de l'habitat, de l'emballage, de l'industrie de l'automobile ou du transport. Stables, solides, légers et résistants, les plastiques sont conçus pour optimiser le rapport entre propriétés thermomécanique et faciliter l'obtention. Depuis 1950, leur production ne cesse pas d'augmenter et représente un enjeu économique considérable. La figure ci-dessous représente la répartition de la consommation moyenne des plastiques en Europe en 2011 en millions de tonnes par secteur.

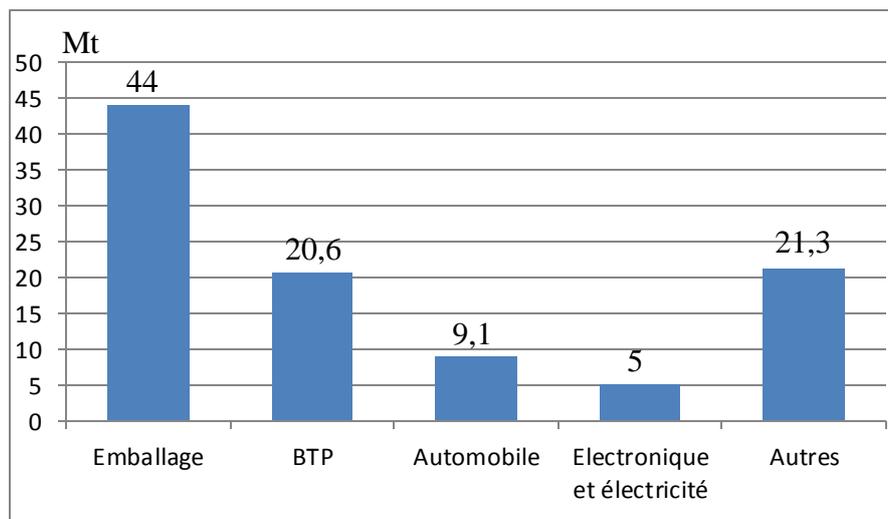


Fig.1. Demande européenne de plastique par secteur en 2011. [1]

Les plastiques sont rencontrés partout, dans les tuyaux, les sacs, les outils domestiques, les bouteilles, les vêtements, dans l'électronique ou l'électricité. Il existe différents types de plastiques qui répondent à des propriétés précises en fonction de leurs applications.

Les plus couramment utilisés sont les polyéthylènes, les polypropylènes, les polychlorures de vinyle, les polystyrènes, les polyéthylènes téréphtalate et les polyuréthanes.

L'utilisation des plastiques permet de réduire considérablement la facture énergétique (cas des plastiques pour emballage, voitures, isolement, etc). En revanche, avec la diminution des stocks de pétrole et les tensions géopolitiques dans un grand nombre de pays producteurs, le marché des plastiques petrosourcés pourrait être menacé à plus ou moins long terme. Les conséquences environnementales liées à l'utilisation des matériaux se rajoutent à cela. En effet, la présence des plastiques dans la nature fait qu'ils constituent une source de pollution. Beaucoup d'organismes militant pour l'écologie pointent du doigt le danger de la présence des plastiques sur le sol et dans les océans. Ils les accusent, du fait de leur très longue durée de vie dans la nature, d'avoir sous forme de déchets un impact négatif sur les écosystèmes (terrestres et aquatiques) et de constituer une menace importante pour la biodiversité. Dans les océans, sous l'effet des sels et de la lumière, les plastiques peuvent se retrouver sous forme de petits fragments directement ingérables par beaucoup d'espèces. Dans le long terme, certains plastiques rejettent des micropolluants chimiques comme le dichlorodiphényltrichloroéthane (**DDT**) et les polychlorobiphényles (**PCB**) ainsi que des phtalates. Ces produits sont extrêmement toxiques et impactent toute la chaîne alimentaire. Sur le plan sanitaire, les plastiques font l'objet de nombreuses critiques de la part des consommateurs et de la communauté scientifique. Plusieurs composés chimiques utilisés lors de la fabrication peuvent présenter suite à un éventuel relargage dans les aliments, un risque pour la santé publique. Le bisphénol A (**BPA**), le polybromo diphényl éther (**PBDE**) et le tetrabromobisphénol A (**TBBPA**) utilisés soit comme agents plastifiants soit comme monomères dans de nombreux matériaux plastiques ou bien comme additifs seraient capables d'agir sur le système endocrinien. [2,3]

Le monde a vu se durcir la législation ainsi que les normes de fabrication et de consommation en matière de sûreté et de sécurité. Aujourd'hui, trouver une alternative aux plastiques petrosourcés est incontournable.

Depuis plus d'une trentaine d'années, on porte un grand intérêt à la substitution des plastiques par de nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Cette tendance vise d'une part à protéger l'environnement et les consommateurs et d'autre part à rester indépendant du pétrole, deux enjeux majeurs pour une économie durable. Conscients de cette transition, beaucoup de groupes pétroliers comme Total participent au challenge avec différents projets basés sur les biorafrineries de seconde génération. De son côté, Coca-Cola a déjà développé sa bouteille en PolyÉthylèneTéréphtalate (**PET**) biosourcée (PlantBottle). Pour mener à bien cette transition, la volonté du pouvoir politique est primordiale. Par exemple le gouvernement français a mis en place en 2016 une réglementation visant à interdire les sacs plastiques dans les commerces et à les remplacer par des sacs en carton. Cette mesure très importante devrait être accompagnée par un appui et un accompagnement aux entreprises afin de les aider à répondre à ce défi. Dans le domaine médical, métaux et plastiques ont été utilisés depuis très longtemps. Aujourd'hui les biomatériaux constituent une voie alternative surtout dans tout ce qui concerne l'ingénierie tissulaire et la chirurgie. [4] Notre travail s'inscrit dans ce cadre visant à remplacer les produits issus de l'industrie pétrochimique par des produits issus des ressources renouvelables. En effet les végétaux constituent la seule source de carbone exploitable potentiellement inépuisable. D'où la nécessité de mieux comprendre la composition du bois avant de prétendre l'exploiter. Nous présentons d'abord dans cette partie, l'organisation de la paroi de la cellule végétale. Ensuite nous allons décrire quelques composants de la biomasse lignocellulosique avec une insistance particulière sur les lignines. Enfin, nous présenterons quelques méthodes de valorisation des lignines et les orientations de notre travail de recherche dans ce contexte.

1.2. La paroi des cellules végétales

1.2.1. Organisation de la paroi des cellules végétales

La paroi de la cellule végétale est constituée d'une structure fibrillaire cellulosique entourée d'une matrice polysaccharidique et de lignines. [5, 6] La proportion de chaque élément varie selon l'espèce, son stade de développement mais aussi d'autres facteurs. [7] Avec sa structure rigide, la paroi végétale joue un rôle essentiel sur les propriétés mécaniques de la plante. Elle joue aussi un rôle de barrière protectrice pour les cellules vis-à-vis des attaques pathogènes. La figure 2 représente un modèle explicite de la paroi des végétaux.

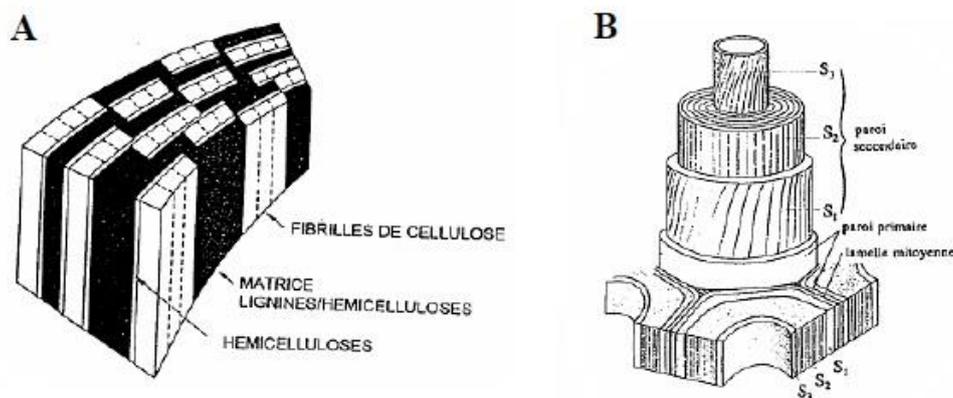


Fig.2. A) Modèle d'association des polymères de la paroi végétale lignifiée.

B) Représentation schématique d'une paroi végétale montrant ces différents niveaux d'organisation. [5, 6]

1.2.2. La paroi primaire

La paroi primaire qui se forme lors de la croissance cellulaire est composée à l'origine de celluloses, d'hémicelluloses, de pectines et protéines. Au cours de sa maturation, elle se lignifie progressivement et peut avoir une composition proche de 50 % en lignine. Lors de l'étape de l'expansion cellulaire végétale, la paroi primaire joue un rôle mécanique très important (Régulation du phénomène).

1.2.3. La lamelle mitoyenne

La lamelle mitoyenne est une couche fine essentiellement constituée des lignines et de pectines. Elle joue un rôle important sur la cohésion entre les parois de cellules adjacentes. Elle est aussi responsable des propriétés de rigidité de la cellule végétale.

1.2.4. La paroi secondaire

Très rigide, la paroi secondaire est aussi moins riche en eau que la paroi primaire. Elle est composée de trois sous couches S1, S2 et S3 qui se différencient entre elles par l'orientation des microfibrilles de cellulose (voir figure ci-dessous). Elle est constituée principalement par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Elles sont liées par des liaisons ester ou éther par l'intermédiaire des acides férulique et uronique. Cette organisation donne à la paroi une structure composite au sein de laquelle les lignines et hémicelluloses fortement liées constituent la matrice renforcée par des fibres de cellulose. Le système ainsi formé est connu généralement sous le nom de biomasse lignocellulosique.

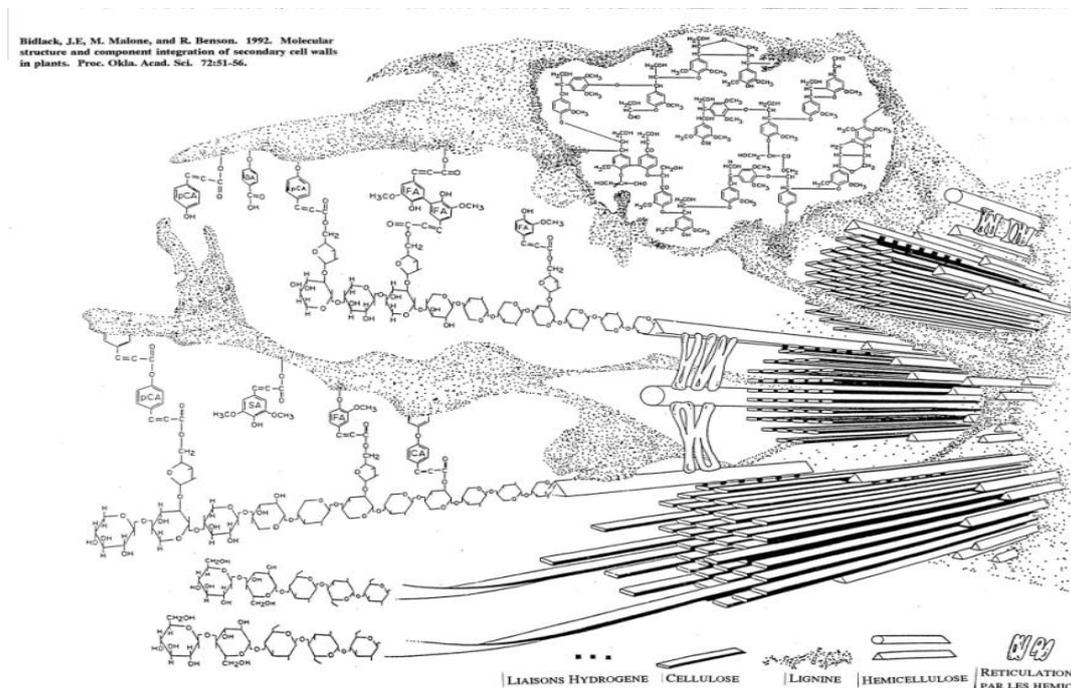


Fig.3. Structure de la paroi secondaire chez les graminées. [8]

Les parois secondaires des cellules végétales ont pratiquement toutes la même architecture. Toute fois leur composition peut varier selon l'âge de la plante et bien d'autres facteurs en particulier les origines botaniques. Chez les graminées par exemple, le rapport entre différentes espèces chimiques est décrit dans la figure suivante. Entre espèce végétales, les différences apparaissent essentiellement dans les proportions entre les différents constituants mais aussi dans la structure des lignines et la nature des petites molécules extractibles.

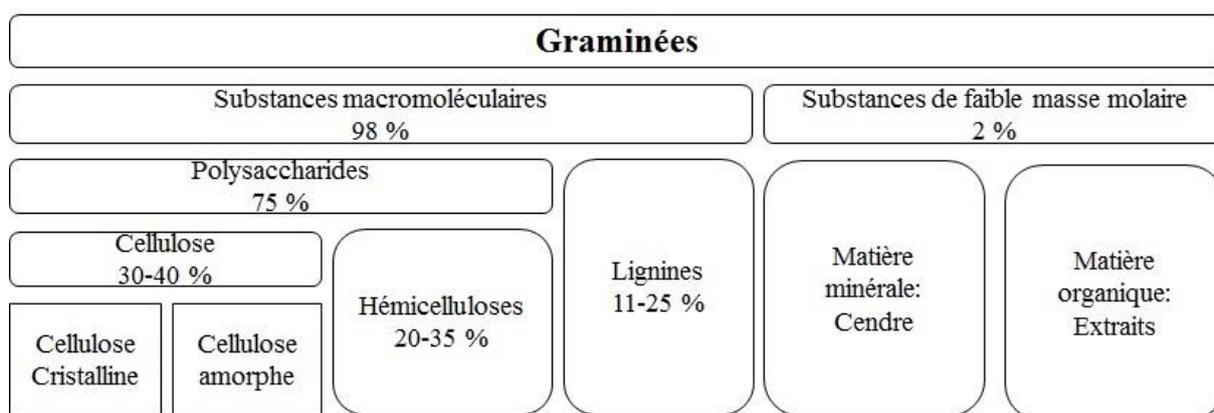


Tableau 1 : Composition globale de la paroi secondaire chez les graminées. [9]

2. Les polymères osidiques

2.1. La cellulose

La cellulose est un polysaccharide formé d'un enchainement d'unités de glucose. Elle a comme formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$. Les unités monomères sont liées entre eux par des liaisons osidiques 1-4 pour former une chaîne macromoléculaire. [10]

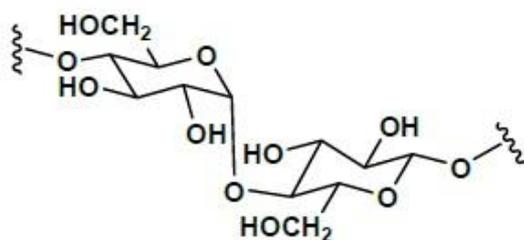


Fig.4. Représentation chimique d'une chaîne de cellulose

La cellulose est la molécule organique la plus abondante à la surface du globe. On estime que la nature produit entre 10^{10} et 10^{11} tonnes de cellulose chaque année, soit, à elle, 50 % de la masse végétale. [11] Sa conformation due à un réseau de liaison hydrogènes intermoléculaires et intramoléculaires explique bien sa stabilité. Elle est présente soit sous forme amorphe mais ces liaisons hydrogènes peuvent conférer à la cellulose une structure linéaire sous forme de microfibrilles qui leur permettent de cristalliser. [10] Les fibres de celluloses sont alors serrées les unes des autres et les rendent insolubles dans l'eau.

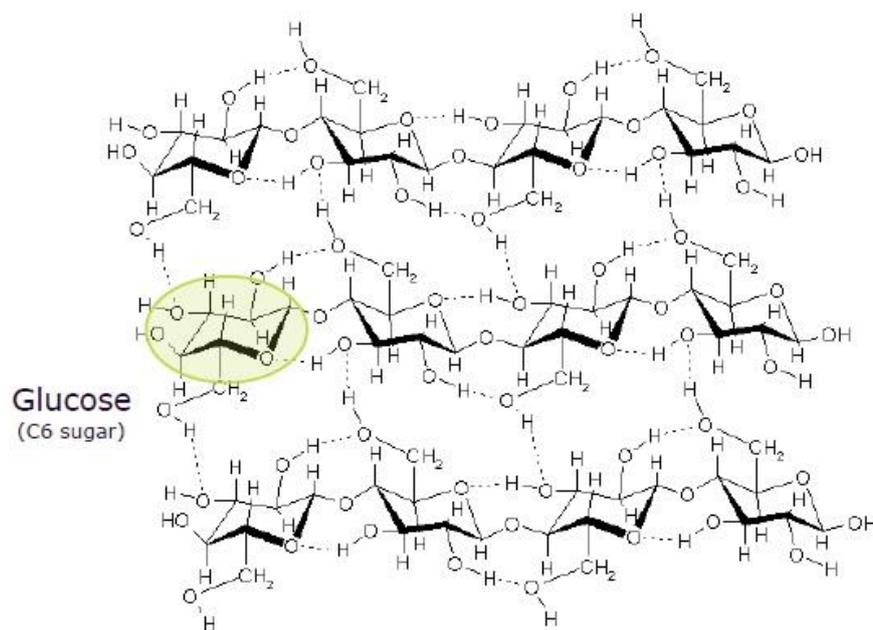


Fig.5. Représentation de la structure chimique de la cellulose

Le nombre d'unité de glucose constituant la chaîne appelé habituellement degré de polymérisation (DP) de la cellulose varie entre 13 000 et 14 000 dans la paroi secondaire. Il est de 2000 à 6000 dans la paroi primaire. [12] Il existe deux types de cellulose : La cellulose dite native (Cellulose I) formée par deux phases cristalline (I_{α} , I_{β}). [13] Les proportions de ces deux variétés allotropiques varient selon l'origine de la cellulose. [14,15] Les autres types allomorphes sont obtenus par traitement chimique ou thermique. [16] La cellulose alimente l'industrie papetière qui emploie plus de 70 000 salariés en France.

Ce secteur économique qui résiste malgré la concurrence provoquée par le développement du numérique a enregistré une production de 8.9 millions de tonnes de papier et carton en 2014. Soit une hausse de 1.9 % par rapport à 2013. De plus, la cellulose est aussi une ressource pour le domaine de l'énergie. En effet, La cellulose comme l'amidon sont formées par enchainement d'unités osidiques et peuvent subir des réactions de fermentation. Ainsi, au fil des années, de nombreux procédés ont été mis en place pour convertir la cellulose en éthanol de seconde génération, en utilisant des méthodes chimiques et biochimiques. L'objectif est d'hydrolyser les liaisons osidiques afin de libérer le glucose. Une fois libéré, le glucose est fermenté pour enfin produire de l'éthanol. Après la guerre, des installations pilotes ont été mises en place aux Etats Unies pour transformer la cellulose en bioéthanol par voie chimique. Malheureusement la filière n'a pu se développer pour des raisons financières. [17] La voie biochimique qui consiste à utiliser des enzymes capables d'hydrolyser la cellulose (Cellulases) reste donc à privilégier. Elle permet de travailler dans des conditions douces et d'obtenir des rendements élevés tout en utilisant des quantités très faibles de catalyseur. En plus, les enzymes sont biodégradables et inoffensives à l'environnement. [18]

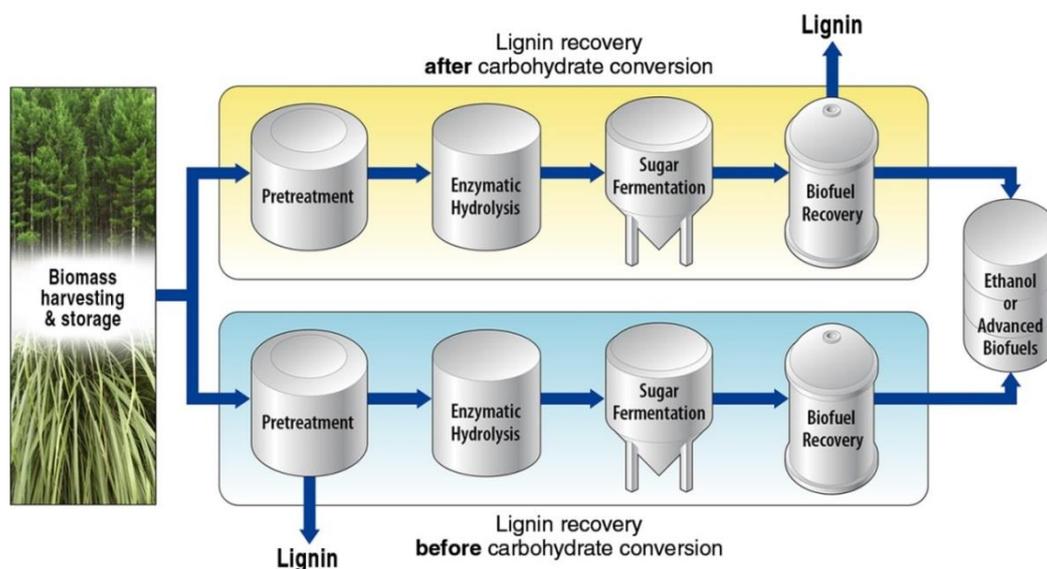


Fig.6. Schéma du processus de bioraffinerie (biocarburant de seconde génération. [18]

Techniquement, le processus de conversion de la biomasse lignocellulosique en biocarburant de seconde génération génère des lignines comme coproduits.

2.2. Les hémicelluloses

Contrairement aux celluloses, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides formés par l'enchaînement de cycles à 5 et 6 carbones (D-glucose, D-xylose, D-mannose, D-galactose et le glucose) et des acides uroniques. [19] Elles représentent 20 à 30 % de la matière sèche du bois. [20] Le rôle des hémicelluloses au sein de la structure cellulaire est d'assurer les liens entre les fibres des celluloses. A l'état natif, les hémicelluloses ne sont pas solubles dans l'eau. Polymères de faibles masses (DP entre 80 et 200), les hémicelluloses sont extractibles en milieu alcalin et hydrolysables en présence d'acide. [21] Les plus représentées sont les xylanes que l'on trouve en proportion différente selon l'espèce végétale. [22] La figure ci-dessous est une représentation schématique de la structure d'un glucuroxylane.

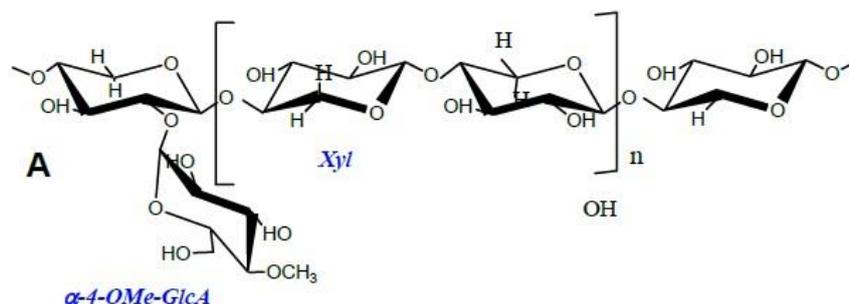


Fig.7. Représentation schématique d'un glucuroxylane. [19]

3. Les polymères phénoliques

3.1. Les lignines

Les lignines sont des bio-polymères complexes à squelette aromatique dont la composition et la proportion varient avec l'espèce, l'âge et la taille du végétal. Elles sont parmi les principaux composants du bois avec les celluloses et les hémicelluloses. Les lignines sont particulièrement localisées dans la paroi secondaire et permettent le maintien de la rigidité végétale.

Elles permettent aussi le transport de l'eau, des éléments minéraux et jouent le rôle de barrière physico-chimique contre les agents pathogènes. Le terme lignine est utilisé pour désigner une variété de groupe de polymères aromatiques obtenus à partir du 4-hydroxyphénylpropanoïdes. [23, 24] Au sein de la macromolécule, le squelette du 4-hydroxy phénylpropane, diffèrent par le nombre de groupements méthoxy OCH₃ portés par le cycle aromatique.

3.2.Lignification de la paroi

Les lignines sont des macromolécules naturelles obtenues par la polymérisation de trois monolignols. La biosynthèse de ces monolignols monomères se déroule au niveau du cytoplasme. Ce processus qui se déroule en plusieurs étapes fait intervenir plusieurs types d'enzymes. [25, 26] La figure 8 montre une représentation schématique du processus de formation des trois monolignols.

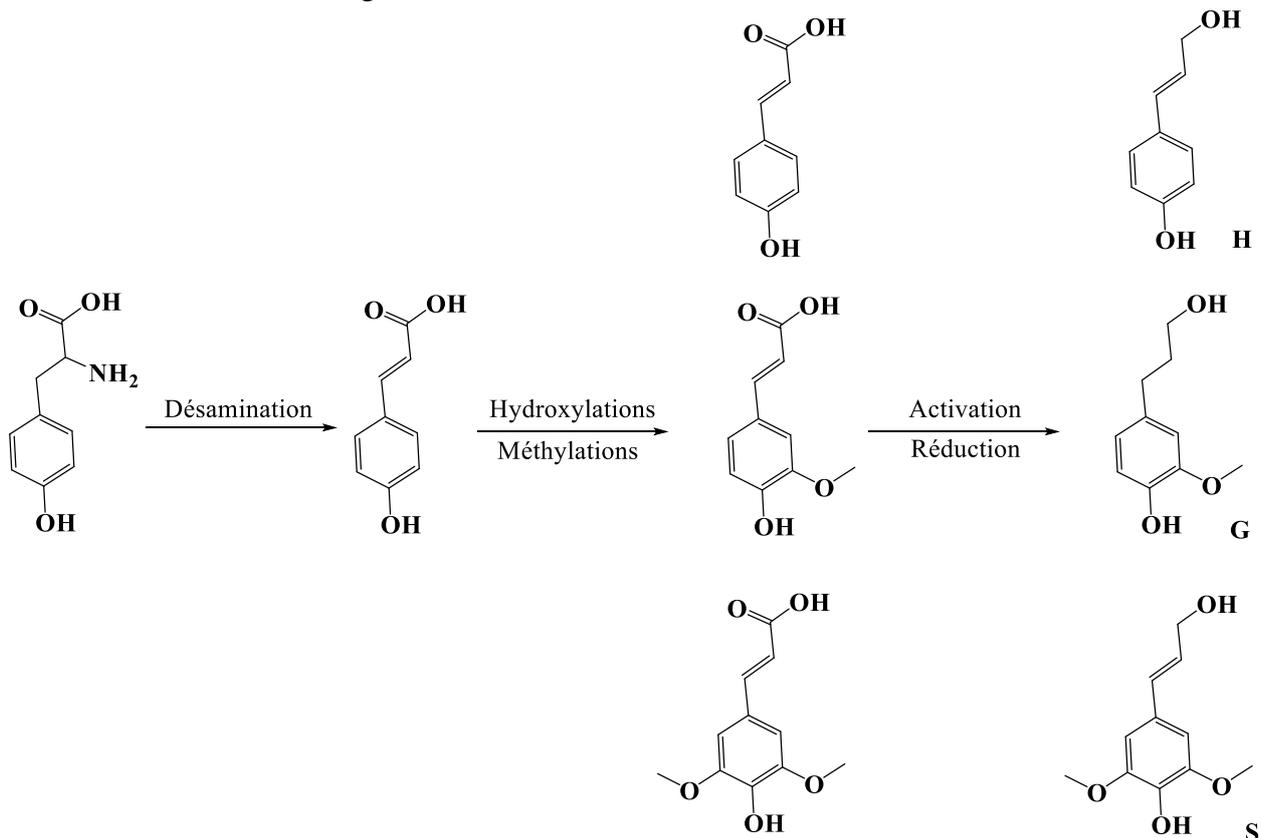


Fig.8. Schéma de biosynthèse des monolignols

La phénylalanine, un acide aminé présent dans le cytoplasme est désaminé au niveau de la chaîne latérale. Cette étape conduit à la formation d'acides trans-cinnamiques.

Cette dernière, subit ensuite une étape d'hydroxylation du cycle aromatique en position ortho et une éventuelle hydroxy méthylation en position 3 et/ou 5 du cycle aromatique. C'est une dernière étape de réduction de la fonction carboxylique qui permet l'obtention des monolignols. Ces derniers se distinguent donc seulement par leur degré de méthylation : alcool p-coumarylique, alcool coniférylique et l'alcool sinapylique associés respectivement à l'unité p-hydroxyphényl (H), gäiacyl (G) et syringyl (S).

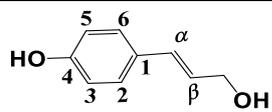
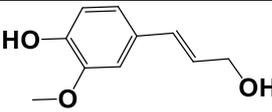
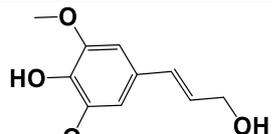
Alcool	Unité	Structure	Symbole
p-coumarylique	p-Hydroxyphényl		H
Coniférylique	Gäiacyl		G
Sinapylique	Syringyle		S

Tableau 2. Les différents monolignols et les unités correspondantes

La lignification de la paroi végétale est ensuite catalysée par deux classes d'enzymes (peroxydases et laccases) qui forment des radicaux phénoxy à partir des monolignols. [27] Ces radicaux sont stabilisés par effet de conjugaison. Cette délocalisation est à l'origine des différents types de couplage radical-radical entre les sous unités.

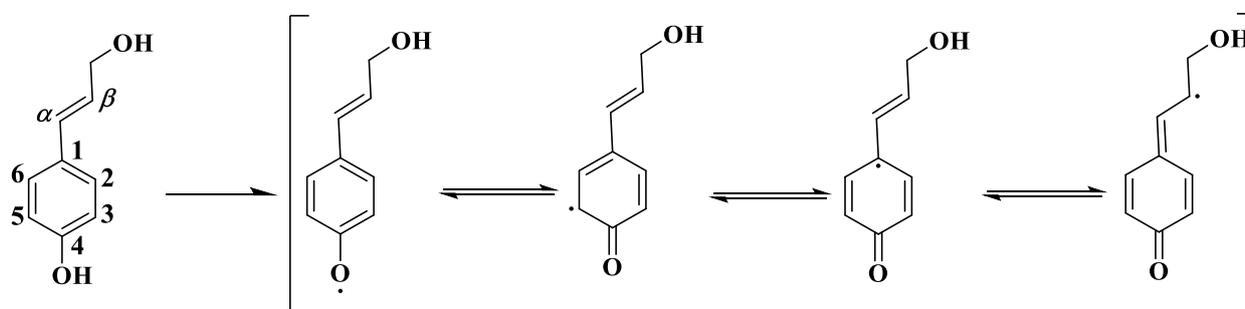


Fig.9. Délocalisation du radical lors de l'oxydation d'une unité H [28]

Le processus de lignification est initié par des peroxydases qui sont responsables de l'oxydation des monolignols. La diversité des monomères, associée à la variété de couplage possible entre sous unités de monolignols sont à l'origine de la formation de plusieurs types de liaisons qui conduit à la formation d'une macromolécule à structure complexe, sans caractère ordonné ni répétitif. [29]

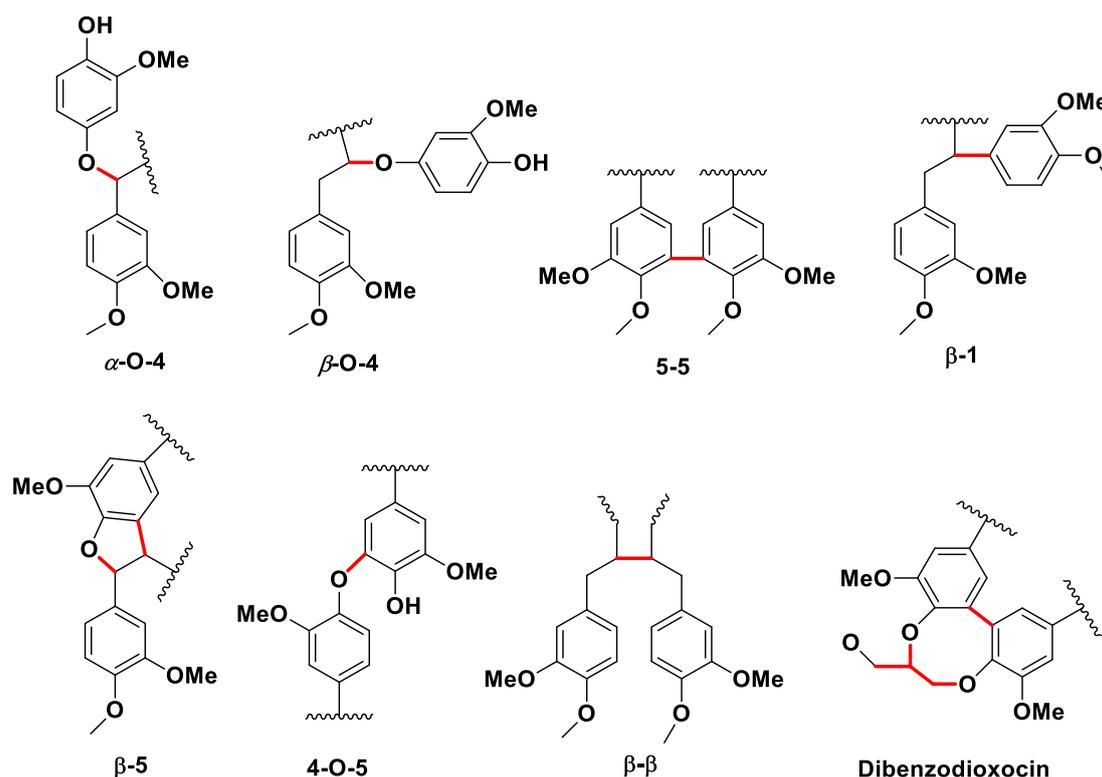


Fig.10. Différents types de liaisons présentes dans les lignines.

Lors de la lignification, les polymères pariétaux, essentiellement les hémicelluloses se lient avec les lignines par des liaisons covalentes. Cette mise en réseau entre hémicellulose, cellulose et lignines est responsable des propriétés mécaniques de ces assemblages. Elle est également responsable de la difficulté à séparer les lignines et les polysides. La formation de ces liaisons covalentes passe par un mécanisme d'addition nucléophile des fonctions carboxyliques des acides uroniques ou groupements hydroxyles des polysides sur les méthylènes quinones (MQ) formées durant le processus de lignification. [30]

3.3. Structure des lignines

Lors du processus de lignification, les unités H, G et S sont liées par deux catégories de liaison : les liaisons labiles de type alkyl-aryl éthers hydrolysables par réaction acido basique et les liaisons condensées de type phénylcoumarane (β -5), diarylpropane (β -1), résinol (β - β), biphényle (5-5) et diphényl éther (4-O-5) très difficile à rompre.

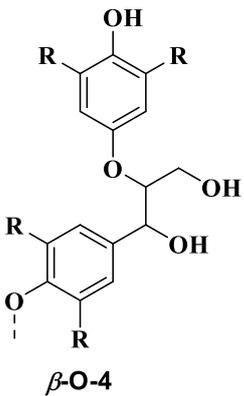
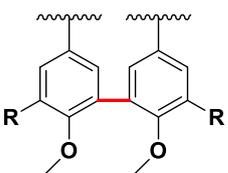
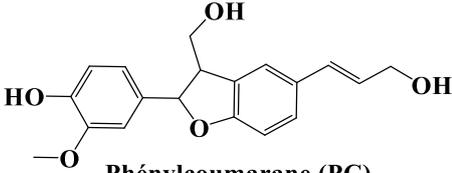
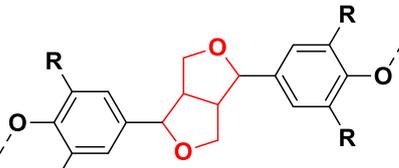
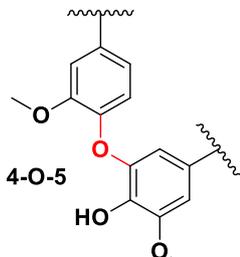
Quelques Liaisons labiles	Quelques Liaisons condensées
 <p style="text-align: center;">β-O-4</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="635 622 863 840">  <p style="text-align: center;">5-5</p> </div> <div data-bbox="922 622 1374 840">  <p style="text-align: center;">Phénylcoumarane (PC) β-5</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div data-bbox="651 896 1050 1108">  <p style="text-align: center;">Pinorésinol (PI)</p> </div> <div data-bbox="1134 851 1374 1108">  <p style="text-align: center;">4-O-5</p> </div> </div>

Tableau 3. Quelques exemples de liaisons par catégorie.

Le taux de chaque unité dépend de plusieurs facteurs, et notamment l'origine botanique de l'espèce végétale. Les gymnospermes par exemple contiennent essentiellement l'unité G. Pour les angiospermes monocotyledones, toutes les unités sont présentes. Ainsi, la structure des lignines dépend de paramètres autres que la croissance et l'environnement de la plante. [23] Pour quantifier la teneur de chaque unité, beaucoup de méthodes ont été mises au point. Il s'agit en plus grande partie de méthodes de dégradation chimique telle que l'oxydation au nitrobenzène ou au permanganate. [31] D'autres méthodes de solvolysse comme les techniques d'acidolyse ont été développées. Ces techniques permettent aussi de reconstruire de façon statistique des modèles de lignine. Il reste néanmoins difficile d'établir la structure exacte d'une lignine donnée.

Toutefois la thioacidolyse, qui est une variante de l'acidolyse en présence de nucléophiles soufrés et qui permet sur le plan analytique de déterminer la proportion des liaisons β -O-4, liée à des techniques analytiques comme la RMN hétéronucléaire permettent de proposer des structures proches de celle pouvant exister chez les lignines natives. [30]

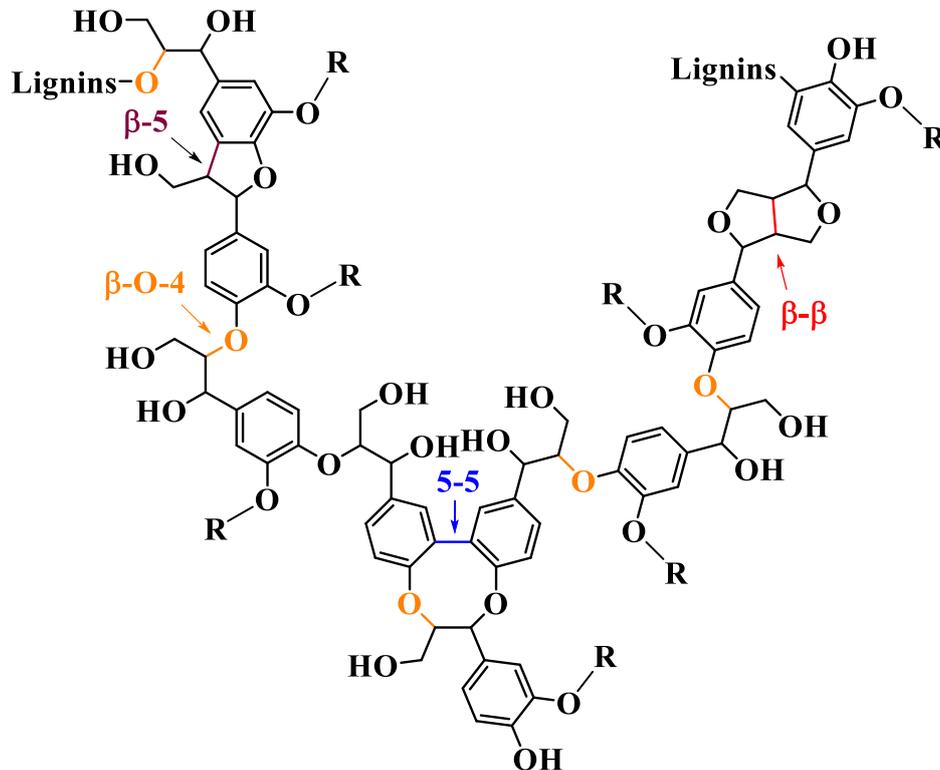


Fig.11. Exemple d'un modèle de la structure chimique des lignines natives. [30]

4. Variabilité des lignines industrielles

L'industrie papetière est la principale source de lignines. Lors du processus de fabrication de la pâte à papier par voie chimique, des quantités de lignine sont générées sous forme de coproduits. Le principe de la voie chimique consiste à dissoudre sélectivement les lignines pour libérer les fibres végétales (cellulose). Ces méthodes produisent des intermédiaires chimiques réactifs qui peuvent se condenser entre eux pour former des substrats réticulés. Pour éviter ces réactions de réticulation, les industriels utilisent des nucléophiles généralement soufrés pour piéger ces intermédiaires.

Les lignines ainsi coproduites présentent des dérivés soufrés en grande quantité liés de façon covalente ou non aux dérivés de lignine, ce qui en limite les possibilités de valorisation. D'autres techniques n'utilisant pas des composés soufrés ont été mises au point. Il s'agit par exemple des procédés organosolve qui consistent à séparer les lignines et les fibres végétales dans des solvants organiques acides. Les lignines ainsi coproduites sont exemptes de soufre et suscitent un grand intérêt notamment dans le développement des matériaux agro-sourcés.

4.1. Les lignines Kraft

Les lignines Kraft résultent du procédé papetier le plus répandu pour isoler la cellulose. Ce procédé a été développé aux USA dans les années 1870-1871 et son industrialisation date de 1879. Le terme Kraft signifie « fort » en allemand et concorde aux meilleures propriétés mécaniques de la pâte obtenue par ce procédé. Le principe du procédé Kraft consiste à utiliser une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du sulfure de sodium (Na₂S). Dans ce mélange couramment appelé liqueur blanche sont introduits des copeaux de bois (50 % d'eau). Le système est chauffé à 170 °C pendant deux heures. Le pH du milieu est entre 13-14 mais peut être légèrement baissé à cause de la libération d'acides organiques dans le milieu. Les réactions de dégradation et de dissolution permettent de séparer les lignines des celluloses ainsi que les hémicelluloses. Ces réactions permettent aussi la rupture des liaisons de types alkyl-aryl éthers des lignines libérant ainsi des nouveaux groupements phénoliques libres. Le mécanisme mis en jeu consiste à une conversion de l'unité phénolate en méthylène quinone. L'ajout des ions sulfures déclenche la rupture des liaisons β-O-4 comme la montre la figure ci-dessous. En revanche, les liaisons de type C-C ne sont pas touchés lors du processus. [32]

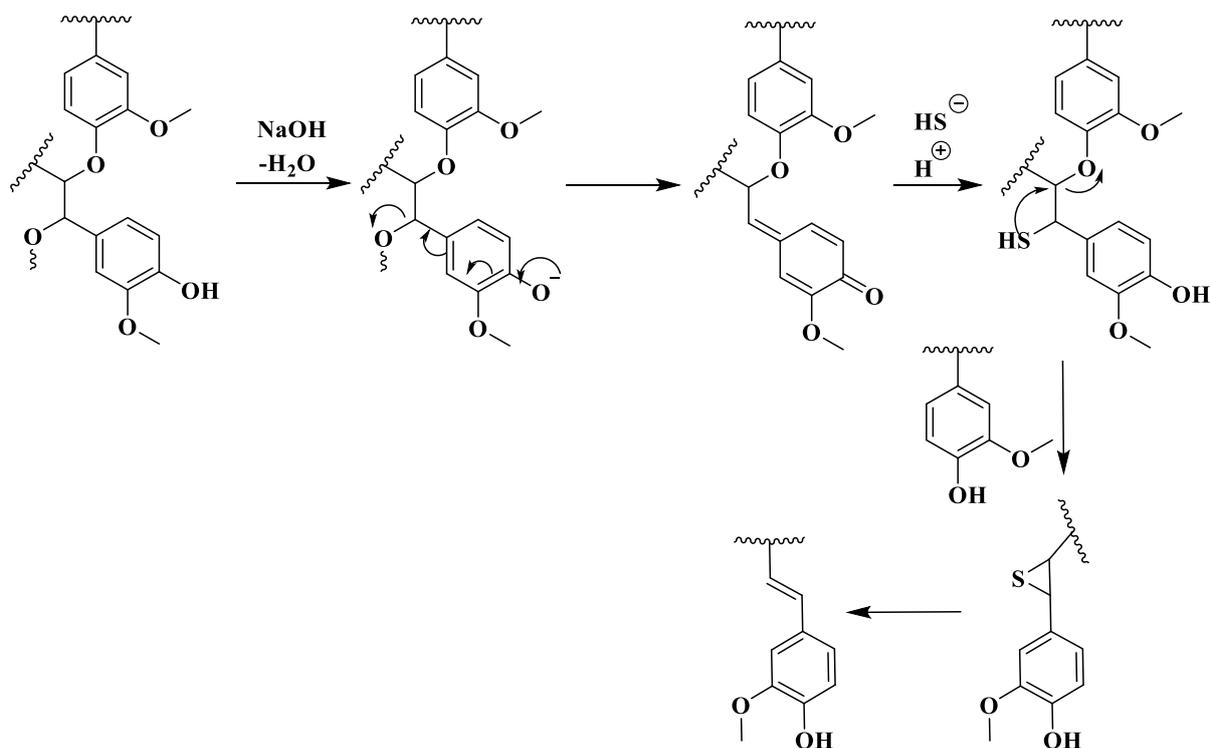


Fig.12. Mécanisme de rupture de la liaison β -O-4 dans le procédé Kraft.

La cellulose est récupérée et un mélange contenant les lignines de Kraft est obtenu (liqueur noire). Ce mélange est utilisé comme source d'énergie pour le fonctionnement des installations de l'industrie du papier. Un des inconvénients majeurs de ce procédé est la persistance de dérivés soufrés dans la liqueur noire.

4.2. Les lignosulfonates

Appelés aussi lignines sulfonates ou lignines sulfites, les lignosulfonates constituent une source de revenu économique pour l'industrie papetière. Ce marché est aujourd'hui partagé au niveau mondial par la société Tembec et Borregaard LignoTech. Les lignosulfonates sont obtenus par un procédé dit aux sulfites, utilisé pour produire de la pâte à papier. Développé en 1857 par l'américain Benjamin Tilghman, le procédé aux sulfites a connu un grand succès en 1925 avec une production mondiale de pâte à papier estimée à 60 %. [33] La pâte ainsi obtenue est plus blanche mais moins rigide que celle obtenue par le procédé Kraft.

Un des avantages de l'utilisation de ce procédé est la diversité des conditions opératoires.

(Voir tableau 4)

Procédés	Agents Réactifs	pH	T (°C)
Sulfite acide	SO ₂ /HSO ₃ ⁻	1-2	125-145
Bisulfite	HSO ₃ ⁻	3-5	150-175
Sulfite neutre	HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	6-7	150-175
Sulfite alcalin/Antraquinone	Na ₂ SO ₃	9-13	50-175

Tableau 4. Différentes conditions opératoires du procédé aux sulfites [33]

Contrairement aux lignines Kraft, les lignosulfonates présentent une teneur en soufre très élevée. Ils ne peuvent donc pas être brûlés pour des raisons de toxicité. C'est pour cette raison que dans le marché on trouve plus de lignosulfonates que de lignines Kraft. Avec leur structure très réticulée, les lignosulfonates possèdent une distribution en masse qui peut aller au-delà de 150 000 g/mol et une polydispersité allant de 6 à 8. Toutefois, Ils sont solubles dans l'eau grâce à la présence de groupements phénoliques et de groupements sulfonates. [34]

Les mécanismes de formation des lignosulfonates dans le procédé aux sulfites en milieu acide, consistent d'abord à la protonation de l'oxygène engagé à la liaison α -O-4. Cette réaction permet la rupture de cette liaison et formation d'un carbocation. Ces derniers hautement réactifs peuvent rapidement déclencher des réactions de recondensation. Ces dernières augmentent considérablement la distribution en masse des lignosulfonates. L'anion HSO₃⁻ va jouer le rôle de nucléophile pour piéger ces carbocations (voir figure 13).

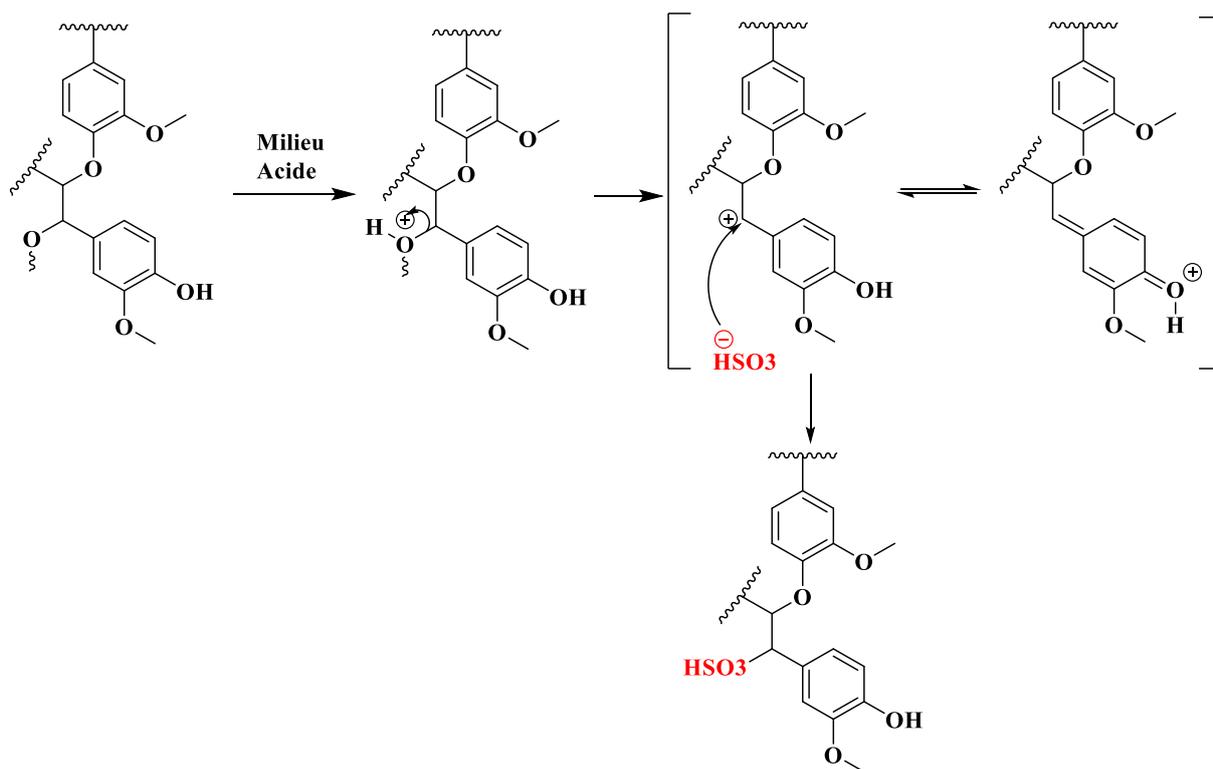


Fig.13. Mécanisme de formation des lignosulfonates en milieu acide.

En milieu basique, la réaction démarre par une déprotonation du groupement phénolique. La charge se délocalise et conduit à la rupture de la liaison α -O-4 et la formation d'un dérivé méthylène quinone. La formation des lignosulfonates résulte donc d'une attaque nucléophile de l'ion sulfite sur le carbone en position alpha suivit d'une réaromatisation.

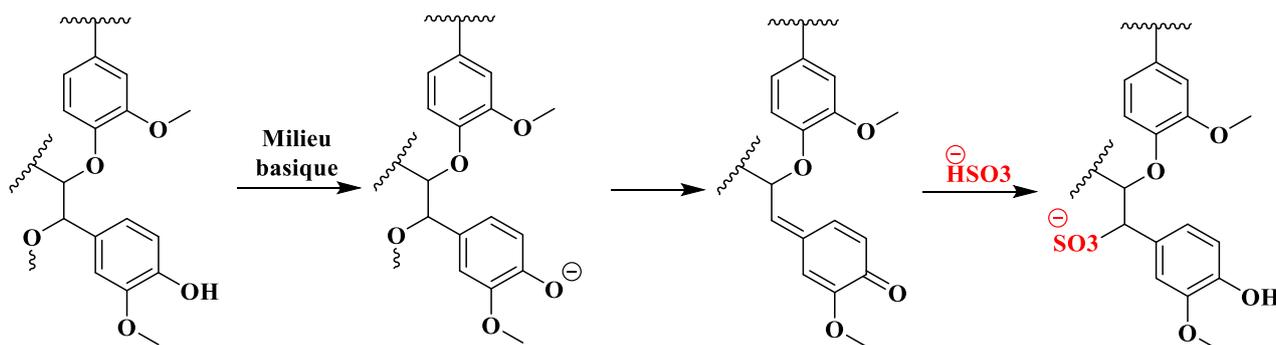


Fig.14. Mécanisme de formation des lignosulfonates en milieu basique.

Au niveau des applications, les lignosulfonates sont utilisés comme stabilisants dans les systèmes colloïdaux mais aussi dans l'industrie pétrolière grâce à leurs groupements sulfonates. Ils sont aussi utilisés comme additifs dans la production de ciments pour le bâtiment.

4.3. Les lignines organosolubles

Le procédé organosolve a été développé vers 1990 et se présentait comme une alternative respectueuse de l'environnement contrairement aux procédés Kraft et bisulfite. Ce procédé consiste à traiter la biomasse lignocellulosique en utilisant un solvant organique ou des mélanges solvant organique/eau, en général en présence d'acides organiques pour solubiliser les lignines et séparer la cellulose. Les solvants organiques habituellement utilisés sont le méthanol, l'éthanol, l'éthylène glycol, et bien d'autres. Les températures utilisées dépendent du type de biomasse et de l'utilisation ou non d'un catalyseur. La principale réaction mise en jeu est l'hydrolyse des liaisons labiles. Des études ont montré que la présence d'une fonction phénolique libre permet la rupture des liaisons éthers par la formation de méthylène quinone suivi d'une substitution nucléophile en position benzylique. [35]

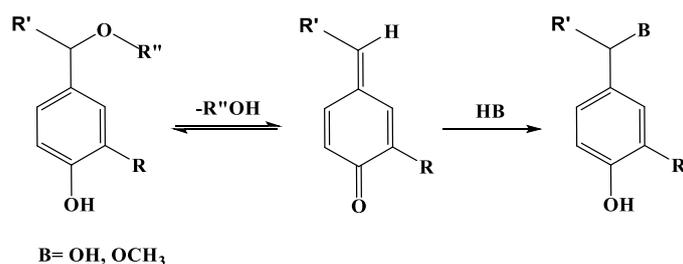


Fig.15. Mécanisme de rupture des liaisons éthers dans un procédé organosolve via méthylène quinone.

La présence d'acide comme catalyseur permet la rupture de la liaison éther selon un autre mécanisme qui ne nécessite pas le passage d'une entité quinonique. [35] La figure 16 représente les mécanismes mis en jeu.

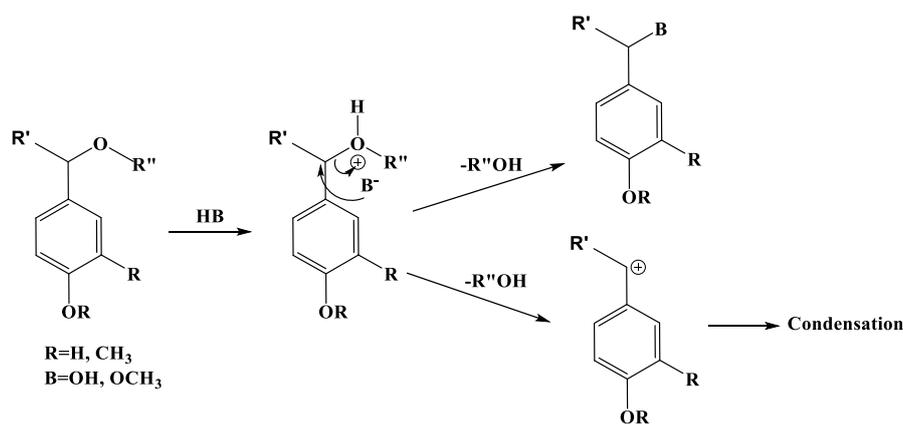


Fig. 16. Mécanisme de rupture des liaisons éthers par substitution nucléophile

Le problème majeur de la présence d'un catalyseur acide (acidolyse), est la formation d'intermédiaires carbocations hautement réactifs. Ces composés instables sont des précurseurs de réactions de condensation.

5. Les composés utilisés comme modèles des lignines

Un composé modèle est une molécule simple présentant des fonctions chimiques telles qu'elle réagit d'une façon semblable à une molécule d'intérêt ciblée. Il s'agit plus précisément d'une version simplifiée de la molécule à étudier. Avec une telle molécule il est possible de mener facilement et de manière précise des analyses ou des tests de réactivité spécifique d'une partie d'une macromolécule. Il est évident que l'utilisation de composé modèle pour étudier la réactivité d'une macromolécule aussi complexe comme les lignines est plus que nécessaire. Que ce soient des dimères, trimères ou des oligomères, les composés modèles des lignines sont utilisés généralement pour deux objectifs. Le premier est purement d'ordre analytique. Par exemple, afin de confirmer la présence et la nature des liaisons dans les lignines, beaucoup d'études de délignification sont menées sur des composés modèles. Dans des méthodes d'analyse plus poussées comme la RMN, les composés modèles de lignine permettent d'obtenir des spectres bien résolus. Ceci permet une meilleure interprétation et donc une meilleure compréhension de spectres des lignines natives.

Aujourd'hui, nos connaissances sur la structure et la composition des lignines se sont largement améliorées, grâce à l'utilisation de composés modèles. Le second objectif concerne l'aspect comportemental et mécanistique de la lignine dans des conditions bien déterminées. La réactivité de chaque type de liaison au sein de la lignine native peut être évaluée en utilisant des composés modèles. Certains auteurs arrivent à décrire des mécanismes mis en jeu lors des processus de délignification en travaillant avec des simples molécules modèles. Dans le cadre de notre travail, nous avons décidé d'abord de mener des études sur la réactivité des composés modèles afin de mimer et comprendre la réactivité des lignines. L'avantage de cette démarche est qu'elle devrait nous faciliter les analyses et l'interprétation des résultats car on s'affranchit des impuretés et de tout système réactif. Il est à noter que, ces composés restent toujours des modèles et ne peuvent jamais avoir exactement les mêmes propriétés ou la même réactivité que les lignines natives.

5.1. Les dimères modèles

Les dimères sont les modèles les plus souvent utilisés dans les études de dépolymérisation des lignines dont la figure 18 représente quelques-uns. Beaucoup de modèles se trouvent sur le marché mais certains peuvent être synthétisés en fonction des objectifs de l'étude.

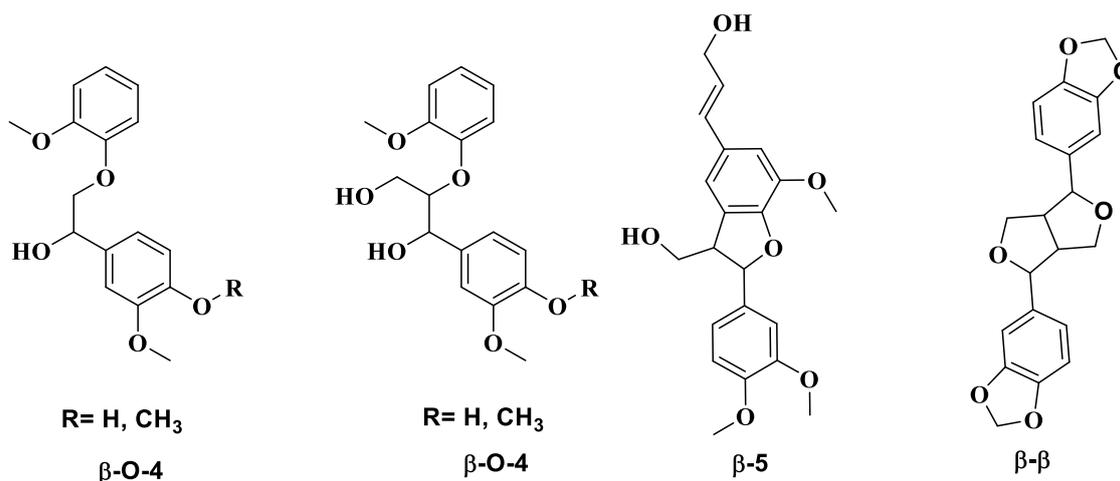


Fig.17. Structures chimiques de quelques dimères modèles des lignines

La grande majorité des études de dépolymérisation des lignines porte plus d'intérêt sur la compréhension des mécanismes mis en jeu dans le processus d'hydrolyse de la liaison β -O-4 connue par sa plus grande fragilité face aux traitements chimiques. Beaucoup d'auteurs ont utilisé les deux premiers modèles présentés sur la figure 18 pour étudier les mécanismes de rupture de la liaison β -O-4 en milieu acide. [36] Par ailleurs des modèles avec des liaisons condensées sont aussi utilisés pour avoir une vue plus élargie sur la réactivité des lignines. En 2016, *Ciaran et al* ont utilisé les modèles β -5 et β - β présentés sur la figure 18 pour comprendre l'effet de catalyseurs acides sur la dépolymérisation des lignines. [37] Dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé de travailler avec trois modèles représentés sur la figure ci-dessous. Deux d'entre eux sont constitués par une unité créosol et une unité G liées par une liaison β -O-4. L'un présente un groupement phénolique libre et l'autre un groupement phénolique protégé par groupement benzyl. Ils sont tous les deux synthétisés et caractérisés au laboratoire (*Voir Chapitre 4*). Le choix d'utiliser des modèles β -O-4 présentant un noyau créosol plutôt qu'un noyau guaiacol comme les modèles commerciaux permettra d'avoir une moindre réactivité de cette partie de la molécule après rupture de la liaison β -O-4. Le troisième modèle est un dimère plus complexe que les deux premiers. Il est formé par deux unités G liées par une liaison β -5 de type phénylcoumarane (PC). Il nous a été fourni par *Abdus Samad JAUFURALLY* qui l'a synthétisé dans le cadre de ses travaux de thèse. [38]

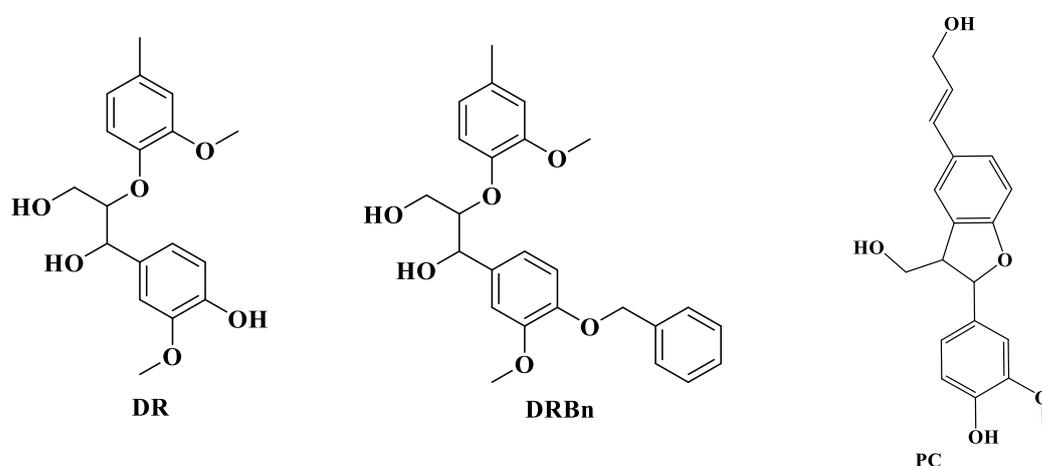


Fig.18. Structures chimiques des dimères modèles utilisés dans ce travail

5.2. Les déhydropolymères (DHPs)

Les **DHPs** sont des modèles plus complexes dont la structure se rapproche de celle des lignines natives. Ils sont parfois utilisés pour comprendre l'orientation des mécanismes de lignification de la paroi secondaire des cellules végétales. La modélisation de la lignine par des lignines de synthèse a été initiée en 1968 par *Freudenberg*. [30] L'avantage de l'utilisation de ces macromolécules comme modèles de lignines reste la pureté du substrat mais aussi l'absence de sucres résiduels. Les **DHPs** sont obtenus par des processus biomimétiques selon deux modes. Le premier consiste à introduire ensemble les réactifs nécessaires à la polymérisation dans un réacteur et laisser la réaction se faire. Les **DHPs** obtenus selon cette voie présentent un faible taux de liaison β -O-4. C'est la conséquence d'une part des réactions de dimérisation des monolignols et d'autre part des couplages entre les oligomères. Ils sont riches en liaisons condensées et sont principalement composés des structures types phénylcoumarane, pinorésinol et peu de β -O-4. [39, 40]

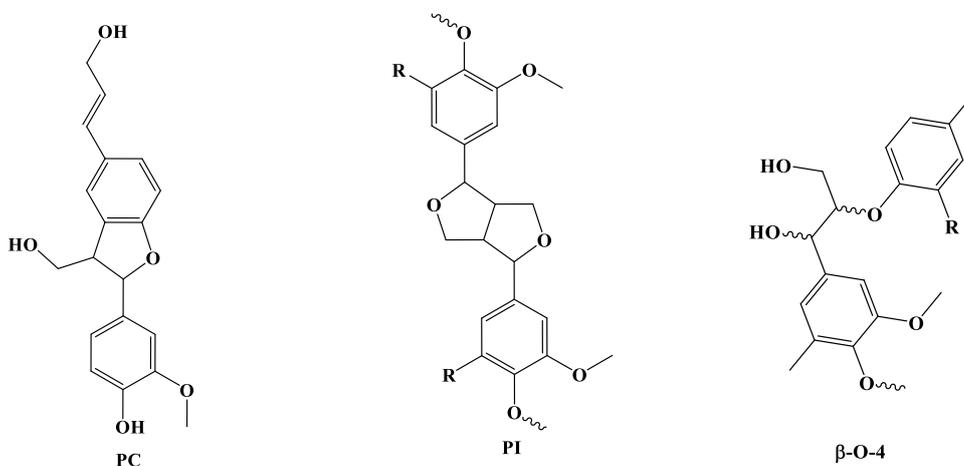


Fig.19. Structures chimiques du résinol et du phénylcoumarane et β -O-4

Le deuxième mode consiste à introduire lentement dans le réacteur, les monolignols et l'agent oxydant dans un milieu tamponné contenant un enzyme. Cette technique permet de limiter la concentration en radicaux dans le milieu ce qui favorise ainsi les couplages β -O-4. [40, 41] Les **DHPs** que nous avons utilisés dans le cadre de notre travail ont été fournis aussi par *Abdus Samad JAUFURALLY*. [38]

6. Conversion des lignines

6.1.Démarche

Les lignines constituent une source potentielle de molécules aromatiques et aliphatiques à haute valeur ajoutée. Il existe en principe deux stratégies de conversion des lignines. La première consiste à les fonctionnaliser pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites, des copolymères, des résines phénoliques ou plutôt les utiliser comme additif. La seconde consiste à les dépolymériser pour obtenir des molécules de faible masse pouvant être utilisées comme monomères biosourcés en alternative aux monomères issus du pétrole. C'est justement dans cette stratégie que s'inscrit l'objectif de notre travail. Nous allons présenter dans cette partie l'état de l'art de quelques techniques de conversion des lignines ainsi que quelques mécanismes mis en jeu.

6.2.Dépolymérisation thermo-chimique.

6.2.1. La Gazéification

La gazéification des lignines est une vieille technologie qui date des années 1940. Elle consiste à transformer les lignines en un mélange de gaz sous l'effet de la chaleur. Il s'agit d'un procédé simple à mettre en place mais nécessite des températures très élevées allant de 1000 à 1500 °C. Le produit obtenu est un mélange composé essentiellement de monoxyde de carbone (CO), de dihydrogène (H₂), de dioxyde de carbone (CO₂) et de méthane dans des proportions variables. Ce mélange de gaz qui constitue une source d'énergie (H₂) a été utilisé pour alimenter plus de 1 millions de véhicules en Europe. Cette technique de conversion des lignines a connu un essor grâce à l'émergence de nouvelles technologies énergétiques telles que l'alimentation en hydrogène des piles à combustible, ou la production de biocarburant. Dans le réacteur, beaucoup de réactions chimiques se déroulent et conduisent à la formation des différents gaz. [42]

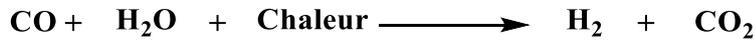
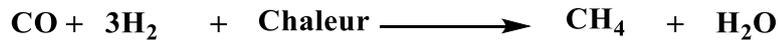
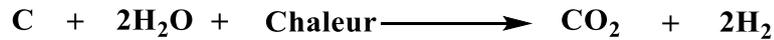
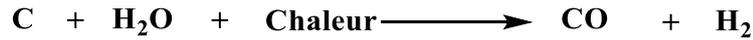


Fig. 20. Différentes réactions mis en jeu lors du processus de gazéification. [42]

6.2.2. La pyrolyse

Contrairement à la gazéification, la pyrolyse est un processus qui consiste à dégrader les lignines par la chaleur pour produire des molécules organiques de faible masse non volatiles. La réaction se déroule à des températures comprises entre 300 °C et 1000 °C sous atmosphère non oxydante. Il s'agit d'un processus complexe influencé par différents facteurs comme la température de la réaction, la vitesse de chauffage ou la nature et la composition des lignines mais aussi de la pression. [43, 44, 45, 46] Pendant la pyrolyse, deux types de réactions sont mise en jeu : les réactions primaires qui consistent directement à la dégradation des lignines et les réactions secondaires qui sont caractérisés par la formation de radicaux réactifs à partir des produits volatiles formés lors des réactions primaires. Ces radicaux sont la source de réactions de condensation qui conduisent à la formation d'une fraction solide. [47] Les molécules d'intérêts sont récupérées généralement dans une fraction huileuse. La pyrolyse couplée à des méthodes chromatographiques peut être utilisée pour analyser des lignines.

Après la réaction, les produits de dégradation sont séparés par chromatographie gazeuse et sont identifiés *via* leur spectre de masse comme étant dérivés d'unités p-hydroxyphényle, syringyle ou guaïacyle. L'intégration des pics du chromatogramme permet de déterminer les ratios des unités H/S/G des échantillons de lignine. [48]

6.2.3. L'hydrogénolyse

Le choix d'un solvant approprié ou l'utilisation d'un catalyseur peut accélérer une réaction chimique et augmenter les rendements. C'est exactement sur ce principe que se base le processus d'hydrogénolyse des lignines. En effet elle correspond tout simplement à une pyrolyse menée en présence d'hydrogène et permet d'augmenter le taux de conversion avec des rendements élevés en monomères phénoliques. En plus de ces performances, l'hydrogénolyse est un processus qui se déroule à des températures relativement faibles (300-600 °C) comparées à celles utilisées en pyrolyse ce qui réduit considérablement la formation de la fraction solide. [49, 50] Lors de ce processus, l'hydrogène peut provenir soit d'un flux d'hydrogène gazeux, soit d'un solvant donneur d'hydrogène actif comme la tétraline ou l'acide formique. [51, 52] En revanche, l'utilisation de ces solvants est déconseillée car elle peut générer des produits nocifs. [53] Une autre étude récente a montré que l'utilisation du platine ou le palladium couplé à une hydrogénation permet de convertir la lignine de peuplier en hydrocarbure sans formation de produits nocifs. [54] Une telle démarche s'oriente vers les techniques de production de biocarburant de seconde génération. Car la perte de l'aromaticité des produits de conversion limite leur utilisation dans le domaine des matériaux. C'est pour cela que des techniques plus douces telles que la solvolysse présenteraient des atouts pour l'obtention de petites molécules phénoliques.

6.3. Solvolyse des lignines

6.3.1. Démarche

La solvolyse des lignines est un processus qui consiste à dégrader les lignines en utilisant des solvants. Dans un tel procédé, la solubilité est une condition nécessaire pour une meilleure dépolymérisation. Elle permet d'éviter la formation d'agrégats et les réactions de condensation. Pour une meilleure solubilité, le solvant doit avoir plus d'interactions avec les lignines afin d'éliminer les interactions celle d'entre les chaînes macromoléculaires. Plusieurs paramètres comme la polarité ou les liaisons hydrogènes peuvent influencer ce phénomène. Les lignines sont connues par leur faible solubilité dans les solvants usuels à cause de leur poids moléculaire très élevé. Le mélange de solvants peut constituer parfois un moyen pour les solubiliser. [55] Il y'a quelques années, *Lu et Ralph* ont montré que le bois broyé devient soluble dans un mélange de diméthyl sulfoxy tetrabutyl amonium et dimethyl sulfoxy imidazol. [56] Toutefois, il est connu que le broyage mécanique peut provoquer la fragmentation des macromolécules qui peut favoriser leur solubilisation. Il a été montré aussi que des liquides ioniques (ILs) comme le [BMIM]Cl et le [AMIM]Cl peuvent aussi dissoudre des lignines dans certaines conditions. [57] Dans un article paru en 2007, les auteurs ont évalué le pouvoir de solubilisation des lignines dans des ILs à base de cation imidazolium. [58] Une fois que le problème de solubilité est résolu, il existe deux façons de procéder à une solvolyse des lignines.

6.3.2. Hydrolyse alcaline

Le processus d'hydrolyse alcaline nécessite des températures entre 120 et 180 °C et parfois la présence de catalyseur. [59, 60] La technique présente l'avantage de solubiliser rapidement les lignines sous forme de phénolates. L'hydrolyse alcaline des lignines est très souvent menée en milieu oxydant. Elle est régulièrement utilisée pour la production des petites molécules phénolique comme la vanilline, l'acide vinylique ou le syringaldehyde.

Un mécanisme de formation de la vanilline lors de l'hydrolyse alcaline des lignines en présence de l'oxygène a été établi. Ce mécanisme implique la formation d'un intermédiaire méthylène quinone. [61]

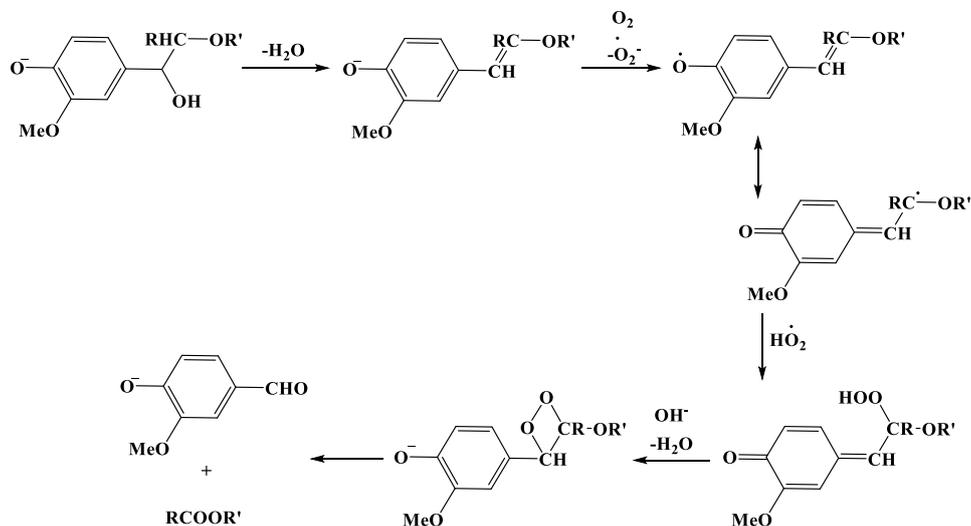


Fig.21. Mécanisme de formation de la vanilline par hydrolyse alcaline.

L'hydrolyse alcaline en milieu oxydant peut aussi permettre d'obtenir des oligomères fonctionnalisés. Des groupements hydroxyles aliphatiques et aromatiques peuvent être oxydés et conduire à une augmentation de la proportion des fonctions carboxyliques. *Gierer* a proposé un mécanisme radicalaire pouvant expliquer l'augmentation des fonctions carboxyliques pendant la cuisson Kraft. [62]

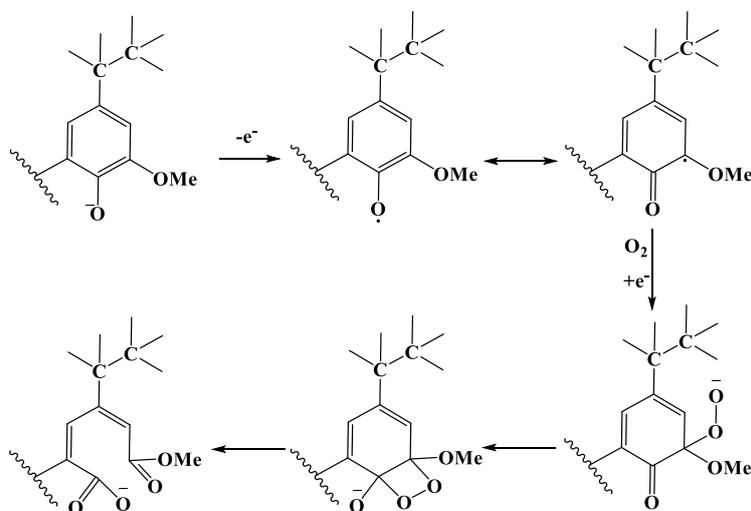


Fig.22. Mécanisme radicalaire d'ouverture d'un cycle aromatique.

L'hydrolyse alcaline vise également les liaisons β -O-4. Le mécanisme de rupture de cette liaison fait intervenir a priori le groupement hydroxyle en position alpha. Il est contrôlé par la vitesse d'ionisation et le pouvoir nucléophile de ce groupement hydroxyle. [63, 64]

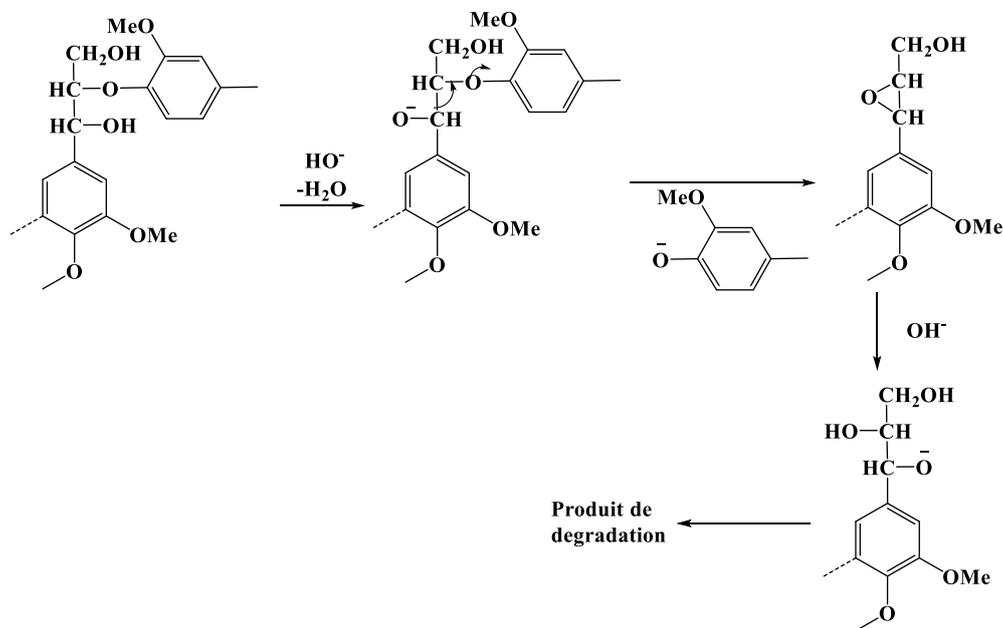


Fig.23. Mécanisme de rupture de la liaison β -O-4 en milieu alcalin.

Malgré les performances de cette technique, la solvolysse des lignines en produits de faible masse fait néanmoins plus souvent appel à une hydrolyse acide.

6.3.3. Hydrolyse acide

Des solvants comme les alcools aliphatiques, les cétones, les acides aliphatiques, certaines amines, en mélange avec de l'eau ont été utilisés pour dégrader les lignines. Cependant, l'utilisation de catalyseurs acides a reçu une attention particulière mais reste généralement limitée. Pourtant, l'utilisation des catalyseurs acides permet d'obtenir des degrés de délignification satisfaisants à des températures relativement basses. [65] Pendant les années 70, *Lundquist et Ericsson* ont mis au point une méthode de dégradation des lignines dans un mélange dioxane / eau en présence d'acide chlorhydrique en quantité catalytique. [66]

Plus tard des auteurs ont montré que la vitesse et le rendement d'acidolyse dépendraient de la température, de la nature du solvant mais surtout de la nature et de la concentration de l'acide.

[67] L'hydrolyse des lignines en présence d'acide de Lewis (généralement de sels métalliques) a fait aussi l'objet de plusieurs études et a montré des belles performances. [68]

Par exemple, la montmorillonite qui est connue par son caractère acide a été utilisée avec succès comme catalyseurs pour dégrader des lignines. [69, 70] Dans les processus

d'acidolyse, c'est surtout les liaisons β -O-4 qui sont ciblées, conduisant à la libération de phénols et des composés carboxyliques comme les cétones de Hibbert. [71] Le schéma ci-

dessous est le mécanisme de rupture de la liaison β -O-4 en milieu acide proposé par Wallis.

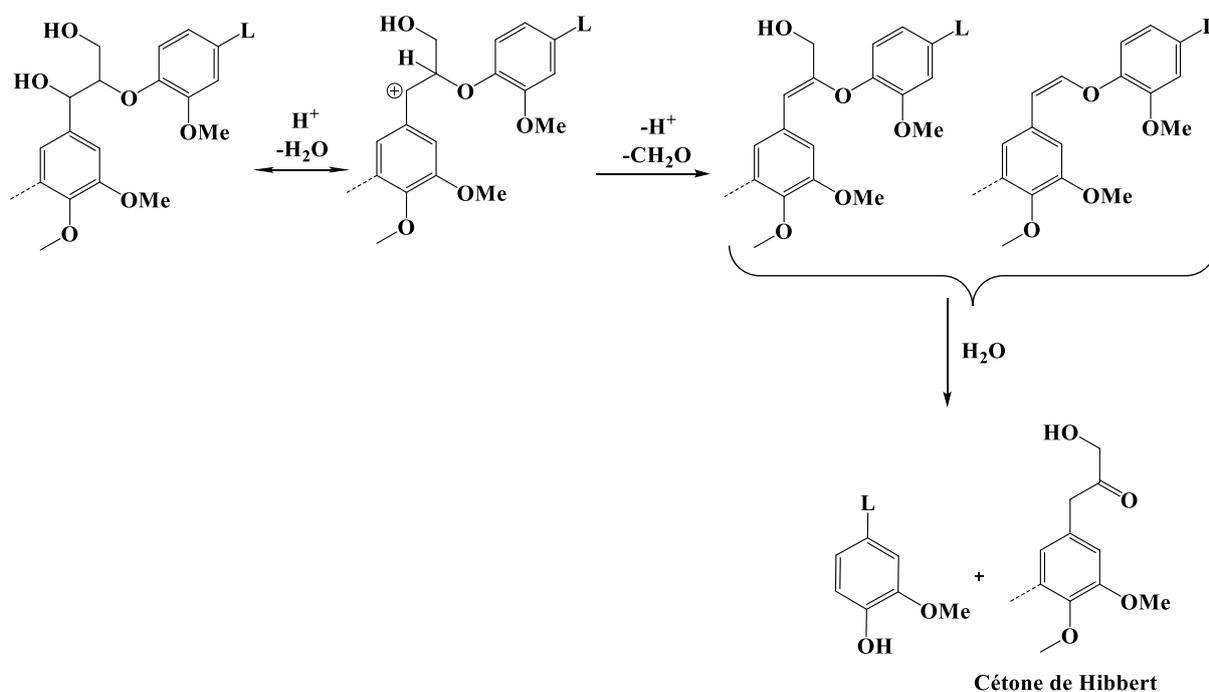


Fig.24. Mécanisme de rupture de la liaison β -O-4 en milieu acide.

Selon le schéma, la rupture de la liaison β -O-4 passe d'abord par la formation d'un carbocation. Cette espèce est très réactive et peut être l'origine des réactions de condensation pour donner des substrats réticulés. Ensuite, cet intermédiaire évolue en éthers énols avec ou sans perte d'une molécule de formaldéhyde.

Ces composés présentent une stabilité qui dépend des conditions du milieu réactionnel. Considérés comme des intermédiaires pour la rupture de la liaison β -O-4, les éthers d'énols sont difficilement détectables en milieu acide. L'hydratation de la double liaison peut générer un intermédiaire hémiacétalique qui engendre enfin la rupture de la liaison β -O-4. Il est tout de même à noter que la libération de molécule de formaldéhyde permet d'obtenir un éther énol dans le cas d'une liaison β -O-4 et d'un stilbène pour des liaisons condensé (β -5, β -1).

6.3.4. La thioacidolyse

La thioacidolyse est à la base une variante des techniques d'acidolyse des lignines. Mise au point en 1985 par C. Lapierre, la thioacidolyse a surpassé les autres techniques d'acidolyse en termes d'efficacité. En effet, l'utilisation de l'éthanthiol (**EtSH**) à la place de l'eau et le trifluorure de bore (**BF₃**) à la place des acides permettent de rompre les liaisons alkyl-aryl-éther d'une manière très sélective. [68] Dans ces conditions, les réactions de condensation sont limitées et les produits de la dégradation sont stables sous forme de thioéthylé.

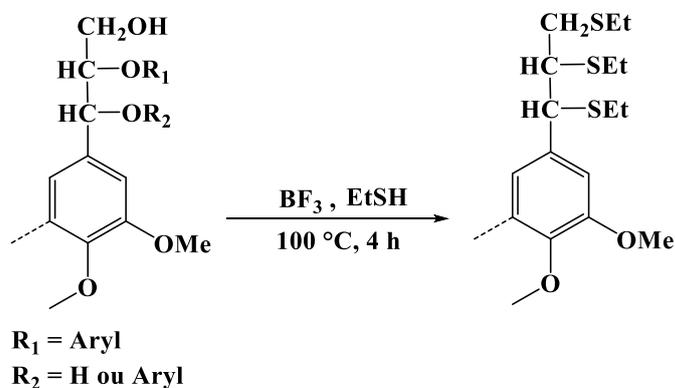


Fig.25. Schéma de la réaction de thioacidolyse des lignines.

Le mécanisme de formation des produits de thioacidolyse s'explique par une succession de substitution nucléophile des alcools et éthers aliphatiques par des unités thioethyles. Ces réactions de substitution sont catalysées par le **BF₃** qui joue le rôle d'un acide de Lewis. D'abord une première substitution a eu lieu en position alpha. Ensuite, en position bêta par assistance du groupement thioéthylé en alpha à travers un intermédiaire thio époxyde.

L'intermédiaire thio époxyde est ouvert par attaque nucléophile d'une unité éthanthiol sur le carbone en béta. Cette étape conduit à la rupture de la liaison β -O-4.

Enfin, la substitution en position gamma se fait de la même manière que celle en alpha. La thioacidolyse est généralement utilisée pour des fins analytiques. Elle permet de quantifier indirectement la teneur en liaison β -alkyl-aryl éther. Elle constitue un outil pour la détermination de la structure chimique des lignines.

7. Réactions de condensation

Dans le cas d'une coupure des liaisons β -O-4 comme en acidolyse, on distingue deux classes de réactions de condensation : les réactions de condensation primaires qui ont lieu entre sous-structures de lignines et les réactions de condensation secondaires qui se produisent entre les produits de dégradation des lignines.

7.1. Les réactions de condensation primaires

Dans le processus d'acidolyse, des carbocations macromoléculaires peuvent interagir avec d'autres fragments présents dans le milieu. Ces réactions conduisent à la formation d'autres liaisons et ainsi augmenter les masses moléculaires des chaînes de lignines. Il s'agit des réactions de condensation primaires. Ces réactions sont l'un des inconvénients majeurs de cette méthode limitant son développement dans l'industrie papetière. Selon *Yasuda et al*, la condensation primaire implique le carbone en position para par rapport à des structures quinoniques par attaque nucléophile sur le carbocation. [72]

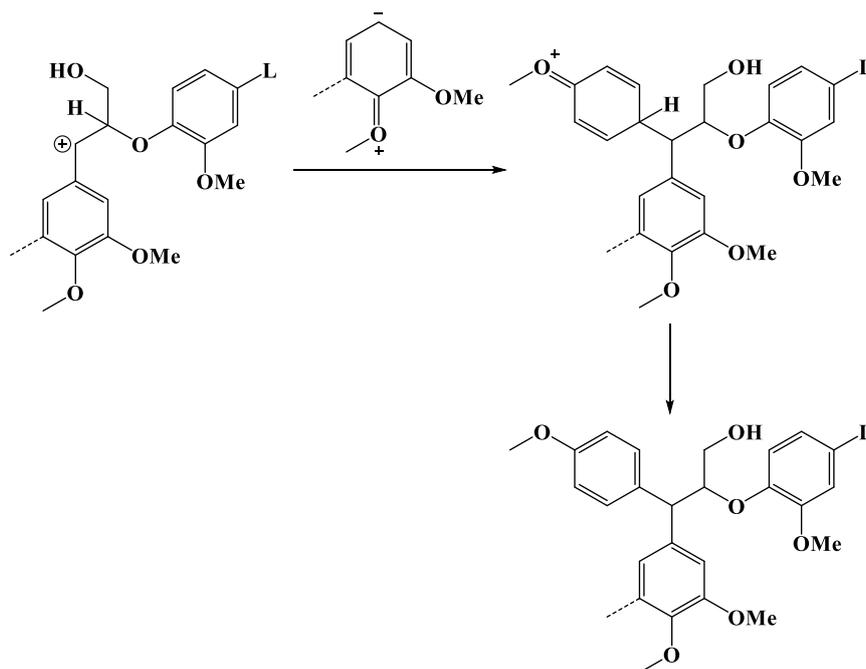


Fig.26. Mécanisme de réaction de condensation primaire des lignines

Il a été montré aussi que le formaldéhyde généré par rupture de la chaîne latérale conduisant à la formation d'un éther d'énol peut condenser deux noyaux aromatiques des chaînes de macromolécules. [73]

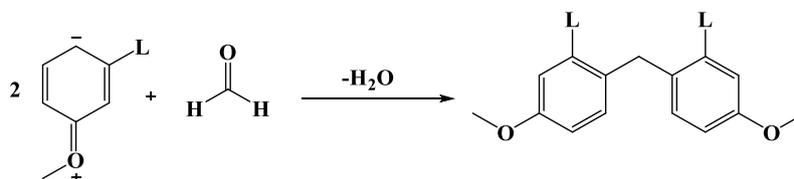


Fig.27. Réaction de condensation de deux noyaux aromatiques par le formaldéhyde

7.2. Les réactions de condensation secondaires

Selon les conditions réactionnelles, l'hydrolyse acide des lignines peut parfois conduire à la formation de produits instables. Fonctionnalisés, les produits d'hydrolyse peuvent réagir entre eux pour donner des nouveaux oligomères. Ce sont les réactions de condensation secondaires. Définir des conditions dans lesquelles les produits de délignification sont stables et facilement extractibles constitue un défi à relever. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de notre thèse.

Il consiste à définir des conditions de délignification permettant d'obtenir des fragments de molécules de faible masse, fonctionnalisées et stables tout en limitant les réactions de condensation.

8. Conclusion

Ce chapitre a permis d'introduire une vision globale sur la composition de la biomasse lignocellulosique. Une attention particulière a été portée sur les lignines. D'un point de vue structural, les lignines se présentent comme des polymères complexes dont la chimie est peu connue. Elles sont tout de même formées par un enchaînement d'unités phénylpropanes. Ces monomères sont liés entre eux par deux types de liaisons qui se distinguent par leur comportement dans des conditions d'hydrolyse. D'une part les liaisons labiles de type alkyle-aryle-éther, facile à hydrolyser et d'autre part les liaisons condensées très résistantes. Sur le plan étude des lignines, nous avons montré que vu la complexité de sa structure chimique, il serait judicieux d'utiliser des composés modèles afin de mimer le comportement des lignines natives dans les conditions opératoires. Plusieurs types de molécules modèles ont été présentés. L'avantage d'une telle démarche est de s'affranchir des impuretés, faciliter les analyses afin de mieux comprendre la réactivité des lignines natives. En ce qui concerne la conversion des lignines, deux approches ont été présentées dans ce chapitre. D'un part les méthodes thermochimiques qui ne sont rien d'autre que le cracking des lignines par la température. Ces méthodes ne font pas de différence de liaison en termes de rupture. Cette approche a comme inconvénient, la perte de fonctionnalité au niveau des produits de conversion. Bien que ces produits soient stables, leur nombre rend difficile les moyens de purification. D'autre part les méthodes de solvolysse des lignines qui consistent à les convertir en synthons aromatiques. Cette approche permettrait de cibler particulièrement les liaisons labiles. L'inconvénient de cette approche se trouve sur la présence de réactions de condensation. Vu l'état de l'art des méthodes de conversion des lignines, nous avons privilégié la seconde approche.

Références bibliographiques.

- [1] PlasticsEurope. An analysis of european plastics production, demande and wast data **2014/2015**.
- [2] Chris, E. T.; Anderson, J. M. A.; Sergio, N. K.; Julia, A. T.; Frederick, S. v. S. *Phil. Trans. R. Soc. B* **2009**, *369*, 2079-2096.
- [3] Olsen, C. M.; Meussen-Elholm, E. T. M.; Samuelson, M.; Holme, J. A.; Hongso, J. K. *Pharmacol. Toxicol.* **2003**, *92*, 180-188.
- [4] Claire, V. ; Dominique, M. ; Christian, J. ; Jérôme, G. ; Danie, I. N. *Trends Biotechnol* **2009**, *27*, 307-314.
- [5] Goring, D. A. I. A speculative picture of the delignification process. In *Cellulose Chemistry and Technology*, volume 48 of *ACS Symposium Series*, chapter 19, pages 273–277. American Chemical Society, August 2011.
- [6] Salmen, L., Olsson, A. M. *J. Pulp Pap. Sci.* **1998**, *24*, 99-103.
- [7] Hafren, J.; Fujino, T.; Itoh, T. *Plant Cell Physiol.* **1999**, *40*, 532-541.
- [8] Bidlack J.; Malone M.; Benson R. *Proc. Okla. Acad. Sel.* **1992**, *72*, 51-56.
- [9] Montie, B.; *éd Gauthier-Villars*; Paris; **1980**.
- [10] Sjöström, E.; Wood chemistry: fundamentals and applications; *Ed. Academic Press, London, 2nd Ed.* **1993**.
- [11] Robert, D., Roland J.; organization vegetative; *Ed. Doin, Paris*, **1998**.
- [12] Marx-Figini M. *J. polym. sci.* **1969**, *28*, 57-67.
- [13] Sugiyama, J.; Persson, J.; Chanzy, H. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2461-2466.
- [14] Nishiyama, Y.; Langan, P.; Chanzy, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9074-9082.
- [15] Atalla, R. H.; Vanderhart, D.; *Science* **1984**, *223*, 283-285.
- [16] Yamamoto, H.; Horii, F.; Hirai, A. *Cellulose* **1996**, *3*, 229-242.
- [17] Wenzl, H.F.; The chemical technology of wood, *Academic Press, New York*, **1970**.
- [18] Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Bidy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M.F.; Davison, B.H.; Dixon, R.A.; Gilna, P.; Keller, M.; Langan, P.; Naskar, A.K.; Saddler, J.N.; Tschaplinski, T.J.; Tuskan, G.A.; Wyman, C.E. Review, *Science* **2014**; *344*.
- [19] Sjöström E; Lignin. In wood chemistry. Fundamentals and applications, *Ed 2nd. Academic Press*; **1993**; pp 71-89.
- [20] Kuang, Q. L., Zhao, J. C., Niu, Y. H., Zhang, J., Wang, Z. G. *J Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 10234-10240.

- [21] Peng, F.; Ren, J.L.; Xu, F.; Bian, J.; Peng, P.; Sun, R.C. *Food Res. Int.* **2010**, *43*, 683-693.
- [22] Joseleau, J-P.; Comtat, J.; Ruel, K. *Elsevier science publishers* **1992**, *7*; 1-15.
- [23] Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M.; *Annu Rev Plant Biol* **2003**, *54*, 519-546.
- [24] Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P.F.; Marita, J.M.; Hatfield, R.D.; Ralph, S.A.; Christensen, J.H. *Phytochem Rev.* **2004**, *3*, 9-60.
- [25] Jouanin, L.; Biologie moléculaire de la lignification, l'art de faire des lignines à façon, *Académie d'Agriculture de France*, **2010**.
- [26] Boudet, A.-M.; *Plant Physiol. Biochem.* **2000**, *38*, 81-96.
- [27] Van Parijs, F. R. D.; Moreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W.; Merks, R. M. H. *Plant Physiol.* **2010**, *153*, 1332-1344.
- [28] Sarkanen KV; Lignin: precursors and their polymerization, in: occurrence, formation, structure and reactions, *Wiley-Interscience* **1971**, New York, 95-164.
- [29] Morot-Gaudry, J. F. Les lignines, *Académie d'Agriculture de France*; **2010**.
- [30] Freudenberg, K., Neish, A. constitution and biosynthesis of lignin, *Springer ed*; **1968**, Berlin.
- [31] Chen, J.N.; *Springer-Verlag*; **1992**.
- [32] Filley, T.R.; Minard, R.D.; Hatcher, P.G. *Organic Geochemistry* **1999**, *30*, 607-621.
- [33] Sixta, H.; Handbook of pulp. *WILEY-VCH*, **2006**, 2-19.
- [34] EL Mansouri, N.; Pizzi, A.; Salvado, J.; *Holz Roh Werks.* **2007**, *65*, 65-70
- [35] McDonnough, J. the chemistry of organosolv delignification, *IPST Technical Paper Series Number 455*; **1992**.
- [36] Takaaki, I.; Tomoya, Y.; Yuji, M. *J Wood Sci.* **2011**, *57*, 219-225.
- [37] Ciaran, W. L.; Peter, J. D.; Christopher, S. L.; Zhuohua, S.; David, B. C.; Claire, M. Y., Fanny, T.; Alexandra, M. Z. S.; Johannes, G. d. V.; Paul, C. J. K.; Nicholas, J. W.; Katalin, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8900-8911.
- [38] Thèse ; Abdus Samad JAUFURALLY; oligomérisation enzymatique d'alcools p-hydroxycinnamiques: Production de synthons et additifs pour la chimie des polymères ; N° **2016IAVFF**.
- [39] Ruel, K.; Faix, O.; Joseleau, J-P. *J. Trace Microprobe T.* **1994**, *12*, 247-265.
- [40] Faix, O. *Holzforschung* **1986**, *40*, 273-280.
- [41] Betty, C.; Albert, K.; Pierre, W-T.; Ducrot, P.H. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7282-7287.
- [42] Rezaian, J.; Cheremisinoff N. P. Gazification technologies: A primer for engineeris and scientists, *ed. Heinemann, by CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton*, **2005**.

- [43] Ferdous, D.; Dalai, A. K.; Bej, S. K.; Thring, R. W. Bakhshi N.N. *Fuel Processing Technology* **2001**, 70, 9-26.
- [44] Caballero, J. A.; Font, R.; Marcilla, A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; **1996**, 36, 159-178.
- [45] Caballero, J. A.; Font R.; Marcilla A. Garcia, A.N. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1993**, 27, 221-244.
- [46] Sharma, R. K.; Wooten, J. B.; Baliga, V. L.; Lin, X.; Chan, W. G.; Hajaligol M. R. *Fuel* **2004**, 83, 1468-1482.
- [47] Ferdous, D.; Dalai, A. K.; Bej, S. K.; Thring, R. W. *Energy & Fuels* **2002**, 16, 1405-1412.
- [48] del Río, J.C., Gutiérrez, A.; Rodríguez, I.M.; Ibarra, D.; Martínez, Á.T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, 79, 39-46.
- [49] Dorrestijn, E.; Laarhoven, L. J. J.; Arends, I. W. C. E.; Mulder, P. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2000**, 54, 153-192.
- [50] Michael, W.; Dietrich, M.; Jan Henk, M.; Hero Jan, H.; Sjaak, d. K.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 85, 38-46.
- [51] Meier, D.; Ante R.; Faix O. *Bioresour. Technol.* **1992**, 40, 171-177.
- [52] Thring, R. W.; Chornet, E.; Overend, R. P. *Can. J. Chem. Eng.* **1993**, 71, 779-789.
- [53] Zakzeski, J.; Bruijninx, P.C.A.; Jongorius, A.L.; Weckhuysen, B.M.; *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3552-3599.
- [54] Yan, N.; Zhao, C.; Dyson, P. J.; Wang, C.; Liu, L.-t.; Kou, Y.; *ChemSusChem.* **2008**, 1, 626-629.
- [55] Ekman, K.H.; Lindberg, J.J.; *Suomen Kemistitehti* **1966**, B, 1-8.
- [56] Lu, F.; Ralph, J. *Plant J.* **2003**, 35, 535-544.
- [57] Pu, Y.; Jiang, N.; Ragauskas, A. J. *J. Wood Chem. Technol.* **2007**, 27, 23-33.
- [58] Ikka, K.; Haibo, X.; Alstair, K.; Mari, G.; Sami, H.; Dimitris S. A. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 9142-9148.
- [59] Villar, J.C.; Caperos, A.; García-Ochoa, F. *Wood Science and Technology*, **2001**, 35, 245-255.
- [60] Tarabanko, V.E.; Petukhov, D.V.; Selyutin G.E. *Kinetics and Catalysis* **2004**, 45, 569-577.
- [61] Dardelet, S. ; Froment, P. ; Lacoste, N. ; Robert, A. *Revue A.T.I.P* **1985**, 39, 269-276.
- [62] Gierer, J.; *Wood Science and Technology* **1986**, 20; 1-33.
- [63] Gierer, J.; Wallin, N.-H. *Tappi* **1965**, 48, 402-404

- [64] Gierer, J.; Isa, N. *Holzforschung* **1982**, *36*, 123-130.
- [65] Freudenberg, K.; Neish, A.C. *Molecular Biology Biochemistry and Biophysics; Series Ed.: Solioz, Marc*, Berlin; **1968**; 7.
- [66] Lundquist, K.; Ericsson, E. *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 36-81-3686.
- [67] Yokoyama, T.; Matsumoto, Y.; *Holzforschung* **2008**, *62*, 164-168.
- [68] Lapierre, C.; Monties, B.; Rolando, C.; *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1985**, *5*, 277-292.
- [69] Frenkel, M. *Clays and Clay Minerals* **1974**, *22*, 435-441.
- [70] Florent, B.; Stéphanie, B.; Brigitte, P.; Arnaud, H.; Jean-Hugues, R.; Patrice, D. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 736-774.
- [71] Takaaki, I.; Tomoya, Y.; Yuji, M. *J Wood Sci.* **2011**, *57*, 229-225.
- [72] Yasuda, S.; Terashima, N.; Kaneko, H.; *Mokuzai Gakkaishi.* **1982**, *28*, 570-576.
- [73] Funoaka, M.; Shibata, M.; Abe, I. *Holzforschung* **1990**, *44*, 357-366.

Chapitre 2.

**Généralités sur les Liquides
ioniques (ILS)**

Table des matières

Chapitre 2. Généralités sur les Liquides Ioniques (ILs)

1. Introduction.....	85
2. Historique.....	85
3. Définition.....	86
4. Synthèse des ILs.....	88
5. Nomenclature des ILs.....	90
6. Propriétés physicochimiques des ILs.....	90
6.1.Température de fusion (T_f).....	91
6.2.Température de décomposition (T_d).....	91
6.3.Densité et viscosité.....	92
6.4.Conductivité ionique.....	93
6.5.Stabilité chimique.....	94
6.6.Solubilité et solvation.....	95
7. Application et contraintes des ILs.....	96
8. Conclusion.....	98
Références bibliographiques.....	99

Chapitre 2. Généralités sur les Liquides Ioniques (ILs)

1. Introduction

En chimie, les solvants se différencient entre autre par la nature des liaisons mis en jeux. Les solvants organiques usuels dans lesquels seulement des liaisons covalentes sont engagées font partie de la catégorie des liquides moléculaires. Une autre catégorie de solvants appelée les liquides atomiques, regroupe les composés dans lesquels seulement des liaisons datives sont mises en jeu. C'est le cas par exemple du Mercure ou des alliages d'alcalins liquides (amalgame Na-K liquide à Température ambiante (**Ta**)). La dernière catégorie de solvants, celle qui nous intéresse dans le cadre de ce travail, est appelée les liquides ioniques (**ILs**). Il s'agit des composés qui présentent des liaisons ioniques que nous allons détailler dans les prochains paragraphes.

2. Historique

La réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane utilisant $AlCl_3$ comme catalyseur génère un autre composé d'aspect huileux non identifié jusque-là. Il a fallu attendre l'arrivée de la RMN pour que le *Pr. Jerry Atwood* de l'Université de Missouri arrive à identifier la structure chimique de ce composé. Il s'agissait d'un sel d'heptadichloroaluminate, un complexe intermédiaire qui se forme lors de la réaction de Friedel et Craft qui était défini comme le premier IL.

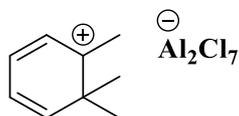


Fig. 1. Structure chimique du sel d'heptadichloroaluminate.

A partir du 20^{ème} siècle, d'autres sels liquides ont vu le jour en particulier le nitrate d'éthylammonium dont le point de fusion est de 12°C. Cette période fut le début de l'ère des ILs tel que nous les connaissons aujourd'hui. De vastes programmes pour développer des composés de ce type pour des fins militaires ont abouti au dépôt de nombreux brevets. [1]

Il a fallu attendre le début des années 1990 pour voir les ILs utilisés comme solvants dans de nombreux domaines comme la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie, l'extraction ou encore la préparation de nombreux matériaux. [2, 3, 4] L'engouement que suscitent les ILs va au-delà de la curiosité scientifique et a fait que le nombre de publications ne cesse d'augmenter depuis les années 70. [4]

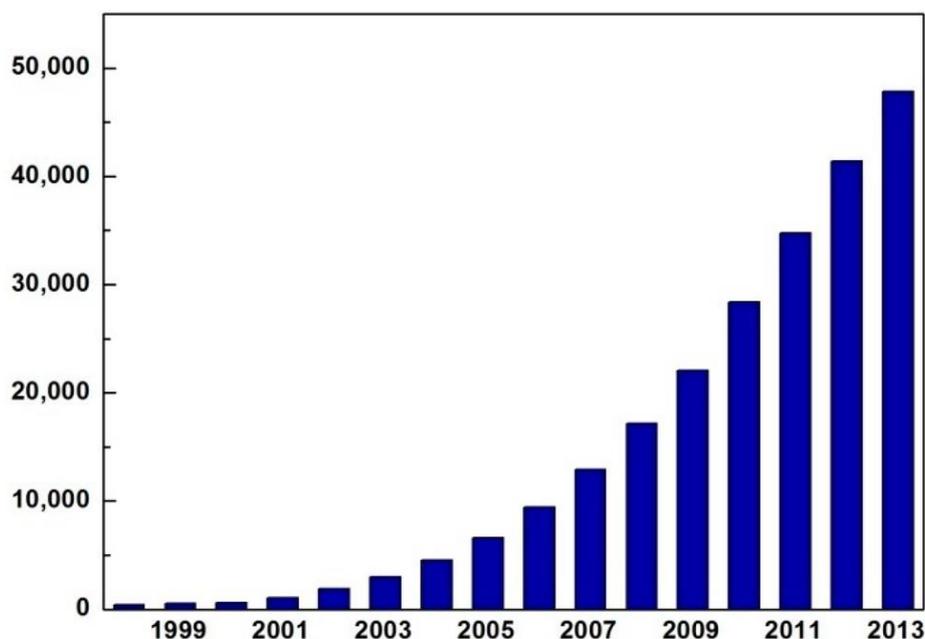


Fig. 2. Evolution du nombre de publication sur les ILs avec le temps. [4]

3. Définition

Les ILs sont par définition des sels généralement liquides qui se différencient des sels fondus par leur point de fusion qui reste inférieur à 100 °C. Ils sont formés par l'association d'un cation dont la plus grande majorité des cas est organique et d'un anion organique ou inorganique. Un grand nombre d'entre eux présentent un point de fusion proche de la température ambiante (T_a). Le nombre élevé de combinaison cation-anion permet d'obtenir beaucoup de types de sel ayant une telle propriété. Les cations les plus classiques sont généralement des ammoniums ou des phosphoniums quaternaires. On rencontre également des nombreux ILs à base d'autres systèmes hétéroatomiques.

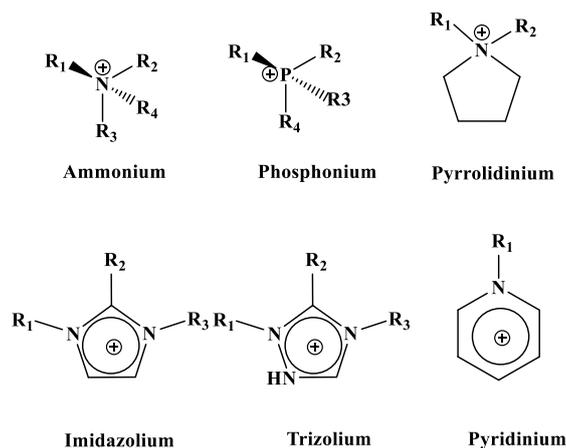


Fig. 3. Quelques cations fréquemment rencontrés dans les ILs.

Dans certains cas, les cations peuvent être fonctionnalisés, ce qui permet d'obtenir une série de cations. [5] En 2001, une équipe de chercheurs est arrivée à fonctionnaliser des ILs par une molécule de thiourée afin de la rendre hydrophobe et l'utiliser pour l'extraction de métaux lourds en solution aqueuse. [6]

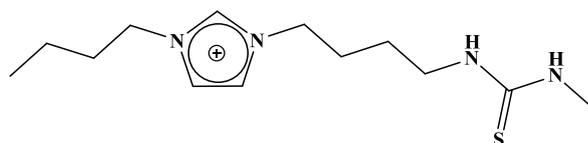


Fig.4. Structure d'un cation dialkylimidazolium fonctionnalisé par une molécule de thiourée.

Les anions peuvent être inorganiques polynucléaires (Al_2Cl_7^- , Fe_2Cl_7^- ...) ou mononucléaires (Cl^- , Br^- ...). Ils sont responsables de certaines propriétés des ILs. Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) confèrent des bonnes propriétés de solubilité. *Jiayi Wang et al*, ont montré que l'anion BH_4^- garde les propriétés réductrices lorsqu'il est engagé dans une paire d'ion avec un cation imidazolium. [7] D'autres anions organiques comme les dérivés sulfoniques CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ sont utilisés pour leur stabilité thermique. La figure 5 regroupe quelques anions très souvent rencontrés dans la littérature.

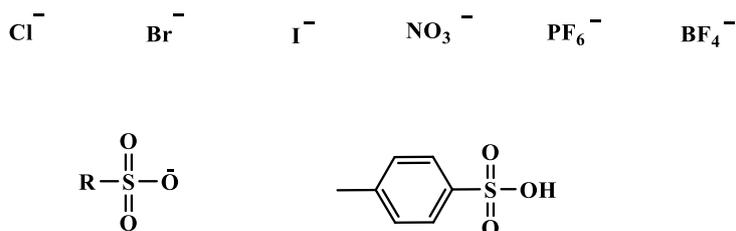


Fig.5. Quelques anions fréquemment rencontrés dans les ILs.

4. Synthèse des ILs

Les ILs peuvent être classés en deux catégories et sont synthétisés selon deux principales étapes. Dans le cas des cations azotés, la première consiste à former le cation par quaternisation. Dans cette partie, nous nous consacrerons particulièrement aux cations de type dialkylimidazolium qui sont les plus rencontrés et utilisés. Une des méthodes de quaternisation consiste à utiliser un acide de Brönsted. [8]

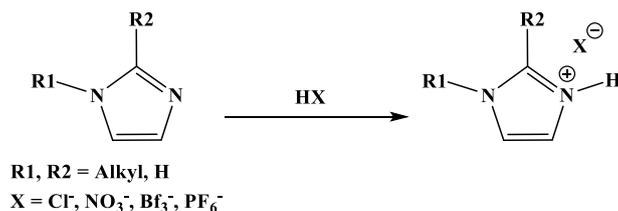


Fig.6. Réaction de quaternisation par un acide de Brönsted.

Une autre méthode consiste à utiliser un agent alkylant pour quaternariser une amine et ainsi obtenir la forme cationique. Les agents d'alkylation sont généralement des halogénoalcanes. Cette réaction de substitution permet d'obtenir des halogénures d'imidazolium avec des bons rendements.

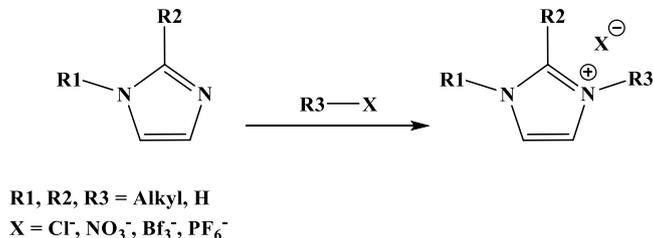


Fig.7. Réaction de quaternisation par un agent d'alkylation.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'utiliser des réactifs peu coûteux et de travailler dans des conditions relativement douces.

Cette méthode en une seule étape permet de s'affranchir d'impuretés. Il a été montré que les conditions de la réaction (température et le temps de la réaction) sont en partie liées à la longueur de la chaîne alkyle de l'halogénoalcane. [9] La seconde étape permet d'obtenir le IL souhaité par un échange d'anion. Deux techniques sont généralement employées. La première consiste à utiliser un acide de Lewis sous atmosphère inerte pour éviter la décomposition du IL par hydrolyse. Cette technique qui est la méthode précurseur dans ce domaine de la chimie, se base sur le traitement directement du sel d'imidazolium par des acides de Lewis (AlCl_3 est le plus utilisé). Cette réaction exothermique conduit à la formation d'un anion métallique. [6, 10]

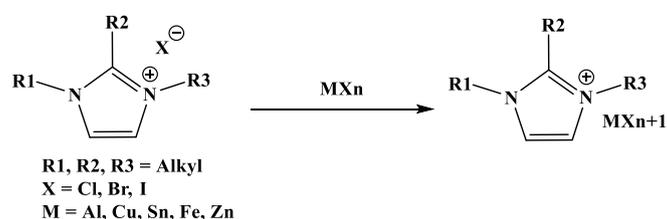


Fig.8. Réaction de formation de IL par utilisation d'un acide de Lewis.

La seconde se base sur un échange d'ion par métathèse d'anions. Cette technique consiste à faire réagir le cation imidazolium avec un sel organique. [8, 10, 11]

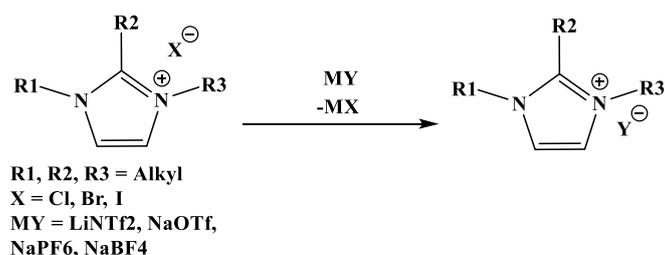
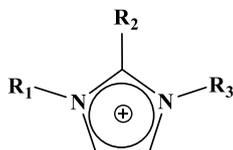


Fig.9. Réaction de formation de IL par métathèse d'anion.

Cette méthode de synthèse conduit à des ILs avec de hauts rendements et une bonne pureté. Toutefois l'échange d'anions peut être incomplet et peut conduire à une contamination. Les ILs obtenus par ces étapes de synthèse doivent être purifiés, lavés et caractérisés avant usage. [12]

5. Nomenclature des ILs

Dans le cadre de notre travail, nous allons utiliser la dénomination des cations imidazolium présentée dans le tableau suivant.



Nom du cation	Acronyme	R1	R2	R3
1-éthyl-méthylimidazolium	EMIM	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH ₃	H	C ₄ H ₉
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1-butyl-2,3-deméthylimidazolium	BMMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

Tableau1. Nomenclature utilisée pour les cations imidazolium.

6. Propriétés physicochimiques des ILs

La notoriété des ILs n'est pas seulement liée à leur facilité de production mais aussi par leurs propriétés physicochimiques extrêmement intéressantes en tant que sels. Les ILs peuvent être classés dans la gamme des composés utilisables comme solvants pour faire de la chimie verte grâce à leurs propriétés physicochimiques particulières. En effet, leur large plage de stabilité thermique et chimique, leur faible tension de vapeur ainsi que leur conductivité élevée font des ILs des composés intéressants d'un point de vue de l'ingénierie des procédés.

Faut-il rappeler aussi que les ILs présentent un pouvoir de solvation très élevé. Un des atouts majeurs des ILs reste la possibilité d'ajuster ces propriétés en modifiant la nature des anions ou les groupements alkyles portés par le cation.

6.1. Températures de fusion (Tf)

Les ILs sont, à titre de rappel, caractérisés par des points de fusion inférieurs à 100 °C. La température de fusion des liquides ioniques est généralement déterminée avec une grande incertitude. Cette incertitude est en partie la conséquence de l'existence d'un phénomène de surfusion (possèdent une zone de température où ils passent par une phase vitreuse) mise en évidence par *Ngo et al* sur les liquides ioniques à base de cation imidazolium mais aussi de pureté du composé. Il est donc difficile d'établir une corrélation entre la structure chimique de ces composés et leur point de fusion. [13] Dans la littérature par exemple, on trouve que les ILs à base d'imidazolium et de Tf₂N comme anions fondent entre -30 et -50 °C. Ces faibles températures sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion et à la faible interaction par liaison hydrogène. [6] [14] Cependant, des études avancent que la température de fusion dépend de plusieurs facteurs notamment la symétrie des cations et des anions, la nature des anions mais aussi des interactions de type *Van der Waalls*. [15] [16]

6.2. Température de décomposition (Td)

Pour des raisons d'application, il est nécessaire d'évaluer au mieux la stabilité thermique des ILs. Leur Td est un paramètre fondamental pour connaître dans quelle gamme de température le composé peut être utilisé. Pour les mêmes raisons que nous avons évoquées précédemment pour la Tf, peu de travaux consacrés à l'étude de la stabilité thermique des ILs sont disponibles dans la littérature. La structure chimique ainsi que la nature des cations et d'anions sembleraient être des éléments qui peuvent affecter la Td. *Ngo et al* ont montré que la Td des ILs constitués de cation imidazolium dépend fortement des interactions entre anion et cation. Plus elles sont fortes, plus la Td est élevée. [13] Quelques tendances précisent que les ILs se décomposent à températures très élevées (200-400 °C). [17] Au-delà de cette température, une décomposition thermique peut être observée par analyse calorimétrique différentielle. [18]

6.3. Densité et viscosité.

Pour des applications comme l'ingénierie des procédés, la densité et la viscosité des ILs constituent des paramètres très importants. La densité de tout corps chimique dépend de plusieurs facteurs comme la température, la pression mais aussi le taux d'impuretés. La grande majorité des ILs ont des densités supérieures à celle de l'eau et sont comprises entre 1 et 1.6g.cm⁻³. La densité des ILs a fait l'objet de plusieurs études dont les résultats montrent bien que la chimie des ILs a un effet sur sa valeur. *Endres et al* ont montré que pour les ILs à base de cation imidazolium, la densité diminue quand la longueur des chaînes alkyles portées par le cation augmente. [15] L'alkylation du cation imidazolium en position 2 diminue les liaisons hydrogènes et peut avoir comme effet la diminution de la densité. Certains auteurs parlent de la nature de l'anion notamment de son poids moléculaire qui peut avoir un effet sur la densité des ILs sans donner plus d'explications. [19, 20] Les densités de quelques ILs mesurées à 25 °C sont résumées dans le tableau suivant. [15, 4]

	M (g/mol)	Densité (g/cm ³)
BMIMPF ₆	284	1.365
BMIMIMPF ₆	298	1.363
BMIMBF ₄	226	1.12
BMIMIMBF ₄	240	X
EMIMNTf ₂	391	1.519
BMIMNTf ₂	419	1.436
HMIMNTf ₂	447	1.372
OMIMNTf ₂	475	1.32
DMIMNTf ₂	453	1.271
BBIMNTf ₂	461	X
BMMIMNTf ₂	433	1.421

Tableau 2. Valeurs de la densité de quelques ILs à base de cation imidazolium.

Pour ce qui est de la viscosité, comparant à celle de l'eau et des autres solvants moléculaires, celle des ILs est nettement supérieure. La viscosité des ILs dépend de plusieurs facteurs notamment la température et la structure chimique du composé. [21]

Il est aujourd'hui difficile d'établir avec précision une classification des ILs en fonction de la viscosité vue la disparité des valeurs observées par différents groupes de recherche. Cette disparité ne peut s'expliquer que par la présence de contaminant (Eau, impuretés...) [22]. Il faut souligner ici que la méthode de synthèse utilisée ou la méthode de mesure peuvent avoir des effets sur la précision de la valeur de la viscosité. La possibilité de formation de liaisons hydrogène, les interactions intramoléculaires et la distribution de charge ont un effet direct sur la valeur de viscosité des ILs. Bien qu'il ne soit pas facile de déterminer avec précision la viscosité d'un IL, certains travaux ont permis de dégager une tendance pour des ILs à base de cation imidazolium. Il a été observé que pour un cation dialkyl-imidazolium, la viscosité diminue avec la nature de l'anion selon l'ordre suivante. [17, 18, 6]



6.4. Conductivité ionique

La conductivité d'un électrolyte mesure le nombre d'espèces porteuses de charges ainsi que leur mobilité et s'exprime en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Les ILs étant des composés formés par des ions, on peut imaginer qu'ils possèdent une haute conductivité. En réalité, comparés aux électrolytes aqueux, les ILs sont moins conducteurs à cause de leur viscosité élevée. En effet, la conductivité est inversement proportionnelle à la viscosité, mais cette corrélation seule ne peut expliquer la disparité des valeurs de conductivité. Le [EMIM] OTf et [BMIM] NTf₂ possèdent par exemple des viscosités et densité similaires mais des conductivités complètement différentes. Ceci montre bien qu'il y'a encore d'autres facteurs qui agissent sur les valeurs de la conductivité.

Des travaux ont montré que la taille des ions [17, 23, 24], la délocalisation des charges et l'agrégation des espèces contribuent aussi à la fluctuation de la conductivité des ILs. [17, 24, 25, 26] *MacFarlan et al* ont essayé de dégager une tendance en tenant compte de ces facteurs qui dépendent directement de la nature et de la structure du cation et de l'anion. Ils ont observé que pour le même anion [NTf₂⁻], la conductivité diminue selon l'ordre suivant. [25]

1-alkyl-3-methyl-imidazolium > N,N dialkyl-pyrrolidinium > Tetraalkyl – ammonium.

Cette tendance s'explique par la diminution de la planéité du cœur cationique. En effet, la configuration plane du cation imidazolium semble conférer une plus grande conductivité par rapport à la structure tétraédrique des sels d'ammonium. Par ailleurs, les sels de pyrrolinium qui adoptent une géométrie intermédiaire, ont une conductivité intermédiaire.

6.5. Stabilité chimique

Les ILs à cation imidazolium peuvent dans certaines conditions subir des échanges d'anions. C'est d'ailleurs un point positif pour ces électrolytes car cela permet l'obtention de plusieurs types de ILs. D'autres réactions parasites intramoléculaires peuvent avoir lieu au sein des ILs. Les ions AlCl₄, par exemple, sensibles à l'hydrolyse, peuvent générer l'acide chlorhydrique (HCl). Pour les ions PF₆, une hydrolyse permet la formation de l'acide fluoridrique et des oxydes de type O₂PF₂⁻ in situ. [27, 28] Certains ILs de type imidazolium peuvent se comporter comme des acides capables de catalyser des réactions chimiques. [29] En effet, le proton en position 2 du cation imidazolium est relativement acide. [30, 31] En milieu basique ou en présence de métaux de transition riche en électrons, le cation imidazolium peut former un carbène. [31] La substitution en position 2 rend donc le cation imidazolium chimiquement plus stable. [14] Des récents travaux de *Blair et al* ont fortifiés ces résultats en montrant que les interactions cation-anions ont effet sur l'acidité des ILs. [32]

6.6. Solubilité et solvation

Pour étudier et comprendre le pouvoir solvatant des ILs, il est important d'évaluer leur caractère hydrophile et hydrophobe. Il est connu que la grande majorité des ILs à base de cation imidazolium sont miscibles avec l'eau. Cette miscibilité prouve qu'il y'a une affinité entre les ILs et les molécules d'eau. Cette affinité est particulièrement contrôlée par les anions qui sont responsables de la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau mais aussi par le degré de substitution du cation. [33] Le caractère hydrophile de cette catégorie d'ILs est une propriété très intéressante car, il permet de séparer les ILs et d'autres composés organiques par simple extraction. Ce qui permet de pouvoir recycler les ILs. Il est toutefois à noter que les ILs sont également totalement ou partiellement solubles dans d'autres solvants organiques. Plus le solvant est polaire, plus les ILs y sont solubles. D'une manière classique, la polarité et les interactions entre solvant et substrat sont deux paramètres importants pour évaluer le pouvoir de solvation d'un solvant. Beaucoup d'études s'accordent sur le caractère polaire des ILs, comparable à la polarité des alcools à courtes chaînes. [24, 34, 35] Pour ce qui est des interactions entre solvant et substrat, celles-ci dépendent de la structure du milieu. *Hardacre et al* ont montré dans un de leurs travaux que les ILs à base de cation imidazolium se présentent comme un milieu très organisé. [36] Enormément de travaux mettent en évidence ces dernières années l'avantage de l'utilisation des ILs comme solvants notamment dans les procédés d'extraction, la synthèse organique et la catalyse. D'ailleurs avec une pression de vapeur très faible, une bonne stabilité thermique, un pouvoir de solubilisation important pour une large gamme de composés organiques, inorganiques et organométalliques, les ILs sont considérés comme des solvants verts et suscitent un grand intérêt pour la mise en place des méthodes de valorisation de la biomasse lignocellulosique.

7. Application et contraintes des Ils

Les Ils ne suscitent pas seulement une curiosité scientifique mais constitue une véritable voie pour le développement de la chimie verte. Le principal avantage de l'utilisation des ILs en tant que solvants dans les réactions catalytiques vient d'une part de leur capacité à pouvoir mobiliser les catalyseurs et d'autre part de la séparation aisée des produits de réaction. Au-delà des perspectives qu'ils offrent dans le domaine de la recherche, les Ils ont déjà montré leur utilité dans certains secteurs industriels comme le domaine des batteries, des piles à combustible et des supraconducteurs. [37] Aujourd'hui, certains processus utilisant les Ils ont vu le jour au stade pilote voire même industriel. En synthèse organique, on peut citer par exemple le procédé BASIL (biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquid). Ce nouveau procédé permet de synthétiser des alkoxyphénylphosphines, des photoinitiateurs que l'on retrouve dans certaines encres d'impression. [38, 39]

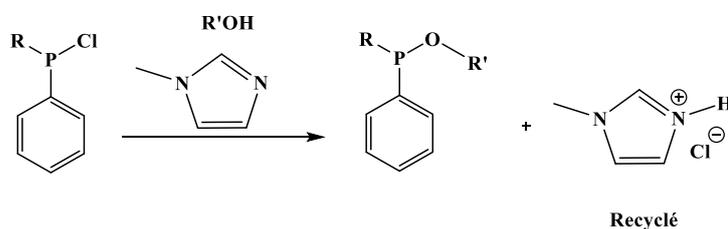


Fig.10. Schéma du procédé BASIL

Le nouveau procédé s'appuie sur une ancienne méthode qui permettait de préparer ces types de molécules mais générant de l'acide chlorhydrique. L'utilisation du méthyle imidazole permet d'éviter cette étape, en obtenant les mêmes produits avec des bons rendements en formant le chlorure de méthyle imidazolium. L'utilisation des Ils soulève néanmoins quelques contraintes notamment le manque de données sur les aspects toxicologiques. Il est à noter aussi que leur prix est également un facteur handicapant leur développement à l'échelle industrielle. Certaines propriétés comme la viscosité et le pouvoir solubilisant élevé peuvent aussi être une problématique pour une utilisation spécifique.

Enfin, la pureté est probablement un des principaux freins à l'utilisation des ILs car la présence d'impuretés peut affecter leurs propriétés physicochimiques voire les dégrader totalement. Bien qu'il reste beaucoup de travail à faire notamment sur les méthodes de purification, sur l'étude de la toxicologie, de l'effet des interactions entre cation et anion sur les propriétés physicochimiques des ILs, il est légitime de penser que les ILs ont un avenir prometteur dans beaucoup de domaines. La figure 11 résume les possibles champs d'application des ILs.

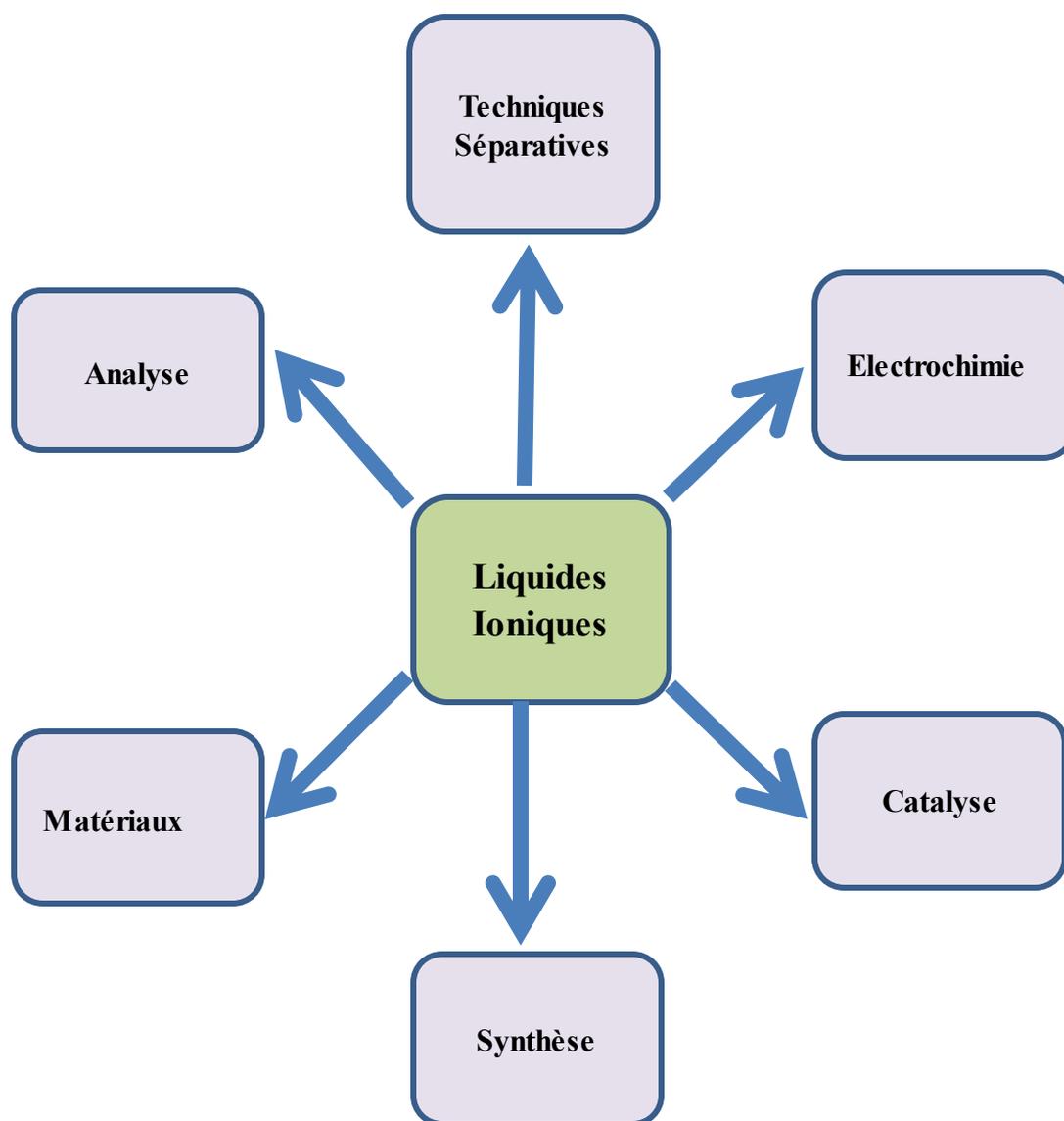


Fig.11. Principaux domaines d'application des ILs

8. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les ILs. Ces composés formés par l'association de cations et d'anions se distinguent des sels fondus uniquement par la température de fusion. Nous avons aussi décrit les techniques habituellement utilisées pour synthétiser ces composés chimiques. Les propriétés physicochimiques de ces électrolytes ont été également décrites et ce qui est à retenir, c'est que beaucoup reste à faire pour dégager des tendances de chaque propriété en fonction de chaque paramètre. Au-delà de l'engouement que suscitent ces électrolytes vis-à-vis de la communauté scientifique, nous avons montré que ces composés ont un avenir promoteur dans le domaine industriel mais aussi dans le développement de la chimie verte. Les limites et contraintes de l'utilisation de ces composés ont été discutées dans ce chapitre. Par ailleurs, certaines propriétés des ILs particulièrement la faible pression de vapeur, la bonne stabilité thermique et le pouvoir solvatant élevé permettent d'envisager leur utilisation dans des procédés chimiques respectueux de l'environnement. C'est d'ailleurs dans cette optique là que nous avons choisi de les utiliser comme solvant pour étudier la réactivité des molécules modèles de la lignine en vue d'une valorisation de la biomasse lignocellulosique d'une manière générale et la lignine native en particulier.

Références bibliographiques.

- [1] Wilkes, J. S.; *Green Chem.* **2002**, *4*, 73-80.
- [2] Falling, S. N.; Godleski, S. A.; McGarry, L. W. *U.S. Pat.* **1993**, *5*, 238-889.
- [3] Cole-Hamilton, D. J.; Tooze, R. P. Catalysis by metal complex, catalyst separation and recycling. *Chemistry and Process Design*, **2006**, *30*.
- [4] Jesik, P.; Yeojin, J.; Priyandi, K.; Jinyoung, L.; Kyungjung, K.; Churl, K. L. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 15320-15343.
- [5] Olivier, N. V. B.; Audrey, A.; Giang, V-T. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2260–2265.
- [6] Huddeleston, J.; Visser, A.; Reichert, W.; Willauer, H.; Broker, G.; Rogers, R. *Green Chem.* **2001**, *3*, 156-164.
- [7] Jiayi, W.; Gonghua, S.; Yanqing, P.; Yidong, Z. *Tetrahedron Lett* **2008**, *49*, 6518–6520.
- [8] Wasserscheid, P.; Welton, T.; Chapter 9; (eds P. Wasserscheid and T. Welton), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG; **2003**.
- [9] J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers and P.; Chapter 2; (eds P. Wasserscheid and T. Welton), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG; **2003**.
- [10] Lecocq, V.; Graille, A.; Santini, C. C.; Baudouin, A.; Chauvin Y.; Basset, J.-M.; Bouchu, D.; Fenet, B. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 700–706.
- [11] Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083.
- [12] Abbott, A.; *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 435-440.
- [13] Ngo, H.; Lecompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. *Thermochim. Acta.* **2000**, *97*, 357-358.
- [14] Hunt, P. A. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 4844-4853.
- [15] Endres, F.; Zein El Abedin, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101-2116.
- [16] Messadi, A. ; Thèse de doctorat: Coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand polydenté azoté et Synthèse de liquides ioniques dérivés de la bétaïne : Application à l'extraction liquide-liquide de métaux, **2013**, Université de Reims champagne-ardenne, France.
- [17] Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1168-1178.
- [18] Dzyuba, S.V.; Bartsch Richard, A. *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2002**, *3*, 161-166.
- [19] Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *8*, 2133-2139.
- [20] Ohno, H.; Chapter 3 (eds F. Endres, D. MacFarlane and A. Abbott), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany; **2008**.

- [21] Jesik, P.; Yeojin, J.; Priyandi, K.; Jinyoung, L.; Kyungjung, K.; Churl, K. L. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 15320-15343.
- [22] Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. **2000**, *72*, 2275-2287.
- [23] McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146*, 1687-1695.
- [24] Sun, J.; Forsyth, M. and D. R. *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 8858-8864.
- [25] Noda, A.; Hayamizu, K. Watanabe, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4603-4610.
- [26] Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Abu Bin Hasan Susan, M.; Watanabe M. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 16593-16600.
- [27] Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Gregory, A. C.; Gooden, N. G. *Polyhedron* **1982**, *1*, 97-103.
- [28] Webb, P. B.; Sellin, M. F.; Kunene, T. E.; Williamson, S.; Slawin, A. M. Z.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15577-15588.
- [29] Smith, G. P.; Dworkin, A. S.; Pagni, R. M.; Zingg, S. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5075-5077.
- [30] Thomazeau, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Luts, S.; Gilbert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5264-5265.
- [31] Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366-4374.
- [32] Blair, J. C.; Songyan, J.; Conrad Zhang, Z.; John G. E. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 426-431.
- [33] Cammarata, L.; Kazarian, S.; Salter, P.; Welton, T. *Phys.chem.Chem.Phys.* **2001**, *3*, 5192-5200.
- [34] Carmichael, A. J.; Seddon, K. R. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2000**, *13*, 591-595.
- [35] Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F.; Samanta, A. *Chemical Communications* **2001**, 413-414.
- [36] Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; McMath, S. E. J.; Bowron, D. T.; Soper, A. K. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 273-278.
- [37] Andrzej L.; Agnieszka S.-M. *Journal of Power Sources*, **2009**, *194*, 601-609.
- [38] Freemantle, M. *Chem. Eng. News* **2003**, *81*; 9.
- [39] Seddon, K. R. *Nature Materials* **2003**, *2*, 363-365.

Chapitre 3.

**Synthèse des composés modèles
et des liquides ioniques**

Table des matières

Chapitre 3. Synthèse de composés modèles et de liquide ionique

1. Introduction.....	105
2. Approche méthodologique pour la synthèse de DR et DRBn	106
3. Synthèse de 2-méthoxy-4-méthylphénol (1).....	108
3.1.Démarche.....	108
3.2.Résultats et discussion.....	109
4. Synthèse de 4-formyl-2-méthoxy acétate (2).....	111
4.1.Démarche.....	111
4.2.Résultats et discussion.....	112
5. Synthèse de l'éthyl 3-(4-acétoxy-3-méthoxyphényl)-3-hydroxy-2-(2-méthoxy-4-méthylphénoxy) propanoate (3).....	115
5.1.Démarche.....	115
5.2.Résultats et discussion.....	116
6. Synthèse de 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-2-(2-méthoxy-4-méthylphénoxy) propane-1,3-diol (DR).....	118
6.1.Démarche.....	118
6.2.Résultats et discussion.....	119
7. Synthèse du 4-(benzyloxy)-3-méthoxybenzaldehyd (5).....	122
7.1.Démarche.....	122
7.2.Résultats expérimentale.....	123
8. Synthèse du 1-(4-(benzyloxy)-3-méthoxyphényl)-2-(2-méthoxy-4-méthylphénoxy) propane-1,3-dio (DRBn).....	125
8.1.Démarche.....	125
8.2.Résultat et discussions.....	126
9. Synthèse du liquide ionique [BMIM]BH ₄	128
9.1.Démarche.....	128
9.2.Résultats et discussion.....	129
10. Conclusion et perspectives.....	132
11. Partie expérimentale.....	133
Références bibliographiques.....	139

Chapitre 3 : Synthèse de composés modèles et de liquide ionique.

1. Introduction.

Les composés modèles de lignines sont largement utilisés parce qu'ils facilitent la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des processus de délignification. En effet, les données recueillies grâce aux processus mis en place pour dégrader les lignines ne donnent pas une vue d'ensemble sur les mécanismes mis en jeu. L'utilisation de composés modèles présente beaucoup d'avantages notamment sur la pureté du substrat mais également sur la nature des liaisons et le nombre monomère qui sont bien connus. Les **DHPs** qui ont permis de comprendre les mécanismes de lignification du bois sont utilisés aujourd'hui pour étudier le comportement des lignines dans les procédés de conversion. [1] Une des contraintes liées à l'utilisation des **DHPs** provient principalement du mode de polymérisation qui présente des répercussions sur le taux de liaison β -O-4. [2] Les lignines pures formées essentiellement par de liaisons β -O-4 sont très difficiles à synthétiser et donc moins utilisées dans les études d'hydrolyse des liaisons β -O-4. [3] Les dimères β -O-4 sont donc les plus couramment utilisés. Formés seulement de deux unités monomériques liées par une liaison β -O-4, les dimères modèles sont simples à étudier. Il suffit de suivre une des unités pour évaluer l'efficacité de la rupture de la liaison β -O-4 et analyser les produits de dégradation pour comprendre les mécanismes mis en jeu. [4] C'est pourquoi dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour une stratégie qui consiste à synthétiser des molécules modèles qui seront utilisées comme standards pour étudier la dégradation de la lignine dans les prochains chapitres. La présence d'uniquement une liaison β -O-4 dans les molécules modèles constitue le principal atout car elle nous permettra de suivre facilement la réactivité de cette liaison vis-à-vis des conditions expérimentales. Ce chapitre est composé de deux grandes parties. La première est consacrée à la synthèse des deux composés modèles β -O-4 (**DR** et **DRBn**) présentés sur la figure 1 alors que la seconde est consacrée à la synthèse du [BMIM]BH₄.

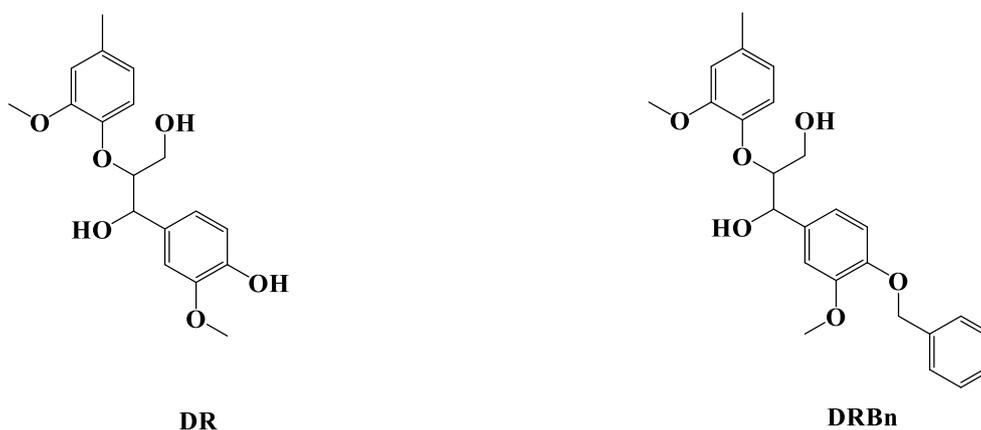


Fig.1. Structures chimiques des dimères modèles

2. Approche méthodologique pour la synthèse de DR et DRBn

Deux méthodes sont souvent utilisées pour synthétiser les dimères β -aryle éther utilisés comme modèles des lignines. La première développée par Adler est une synthèse linéaire qui consiste à une bromation de l'acétovanilline suivit d'un couplage avec une unité guaiacol. [6] Cette méthode reste à améliorer car elle met en jeu plus d'étapes intermédiaires et donne de faibles rendements. La seconde proposée par Nakatsubo est une synthèse convergente dont l'étape clé est une réaction d'aldolisation. Cette méthode est caractérisée par moins d'étapes et conduit à des rendements élevés. [7] Dans les deux cas, deux diastéréoisomères *érythro et thréo* peuvent se former, une conséquence de la présence de deux centres asymétriques. Nous avons donc adapté la méthode développée par Nakatsoubo pour préparer les deux modèles **DR** et **DRBn**. Ces deux dimères sont formés de deux unités monomériques (une unité créosol et une unité phénylpropane) liées entre eux par une liaison β -O-4. Le premier (**DR**) porte un phénol libre alors que le second (**DRBn**) porte un groupement phénolique protégé par un groupement benzyle. La figure 2 présente le schéma de la synthèse totale du premier dimère (**DR**).

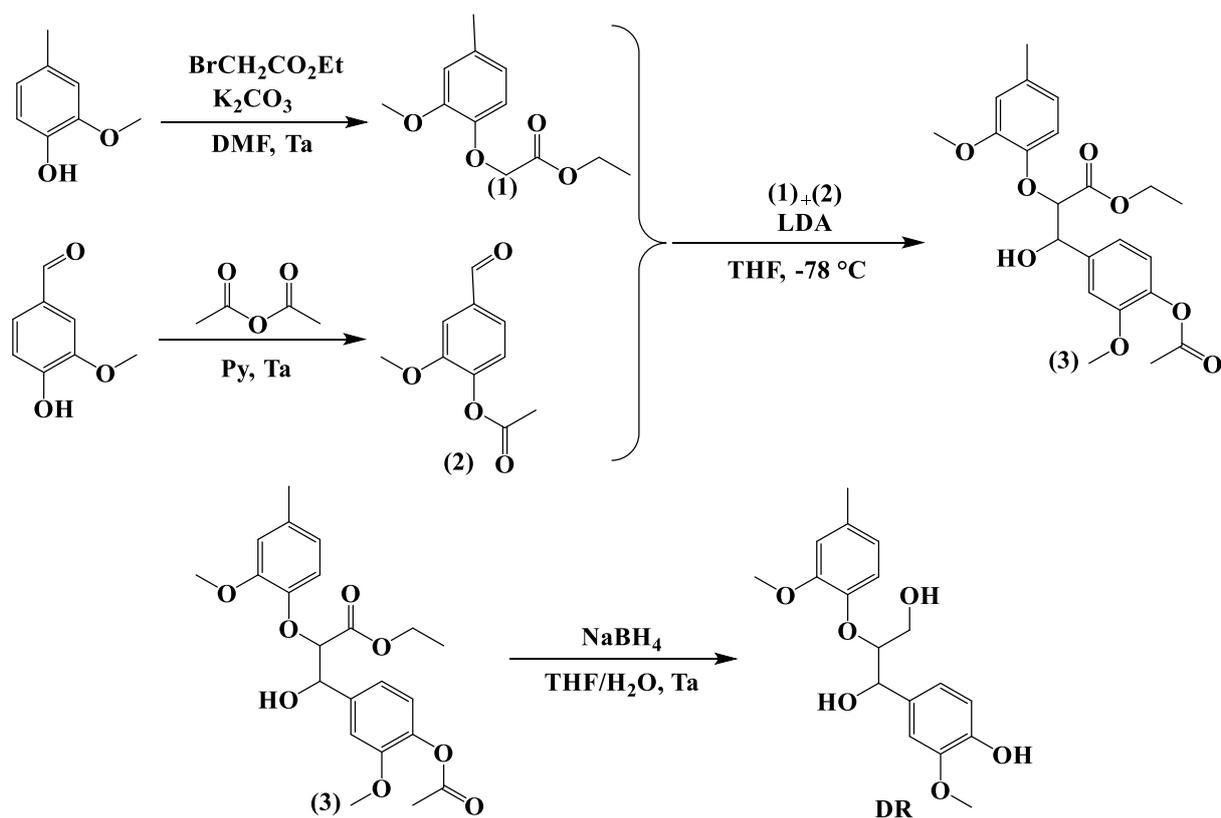


Fig.2. Schéma de la synthèse totale du **DR**

La synthèse du premier composé modèle se fait en quatre étapes. La première consiste à fonctionnaliser l'unité phénolique, qui est dans notre cas le créosol commercial, par le bromoacétate d'éthyle afin d'obtenir le composé (1). La seconde consiste à protéger le groupement phénolique de la vanilline par une unité acétate pour obtenir le composé (2). Dans la troisième étape, les composés (1) et (2) sont couplés par réaction d'aldolisation en présence du diisopropylamide de lithium (**LDA**) pour obtenir le composé (3). Le **DR** est obtenu ensuite par réduction du composé (3). Sachant que dans les lignines natives, tous les phénols ne sont pas libres, nous avons décidé de synthétiser le **DRBn**. Ce second modèle se différencie du premier (**DR**) par la protection du groupement phénolique par une unité benzyle. Ce composé est obtenu selon un processus similaire à celui utilisé pour synthétiser le **DR**. Seulement l'étape d'acétylation de la vanilline est remplacée par une étape de benzylation comme le montre la figure 3.

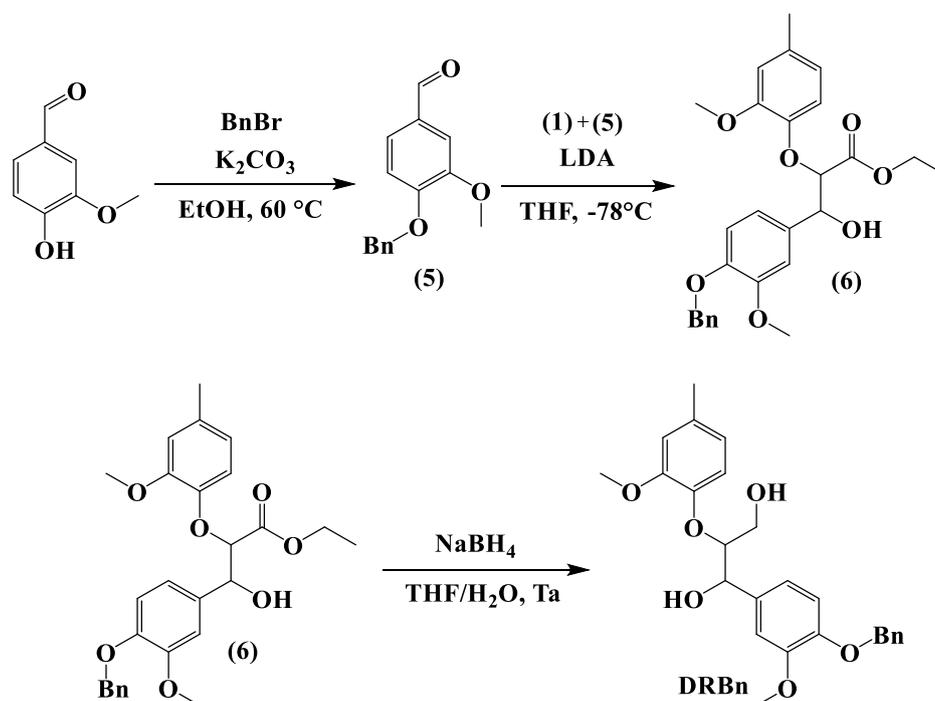


Fig.3. Schéma de synthèse du DRBn

3. Synthèse de 2-methoxy-4-methylphenol (1)

3.1.Démarche

Le composé (1) est synthétisé par une réaction d'addition nucléophile. Le carbonate de potassium (K_2CO_3) est un composé basique ($pK_a=10.25$) très utilisé en synthèse organique pour déprotoner des carbones portant des protons légèrement acides comme les phénols. [8] Nous l'avons utilisé à Ta pour déprotoner le groupement phénolique du créosol dans le N,N-diméthylformamide (DMF). En présence de l'iodure de potassium (KI) le phénolate ainsi formé réagit avec le bromoacétate par addition nucléophile pour former le composé (1) avec un rendement de 80 %. La figure 4, résume le schéma des mécanismes mis en jeu lors de la synthèse de (1).

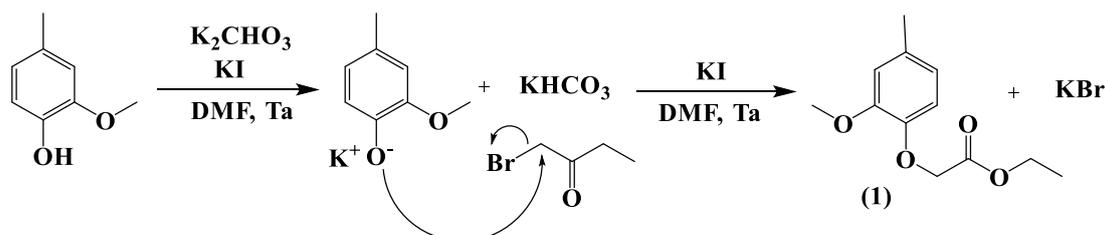


Fig.4. Mécanismes de formation du composé (1)

3.2.Résultat et discussions

La réaction est suivie par des analyses CCM afin de s'assurer de la consommation totale du produit de départ. La purification du composé **(1)** par chromatographie flash a donné une huile blanchâtre visqueuse. Afin de confirmer la structure chimique du composé **(1)**, des analyses IR ont été effectuées. Les résultats devraient nous permettre d'identifier les modifications fonctionnelles entre le créosol et le produit de synthèse. La figure ci-dessous montre la superposition des deux spectres du produit de départ en bleu et celui du produit de synthèse en rouge.

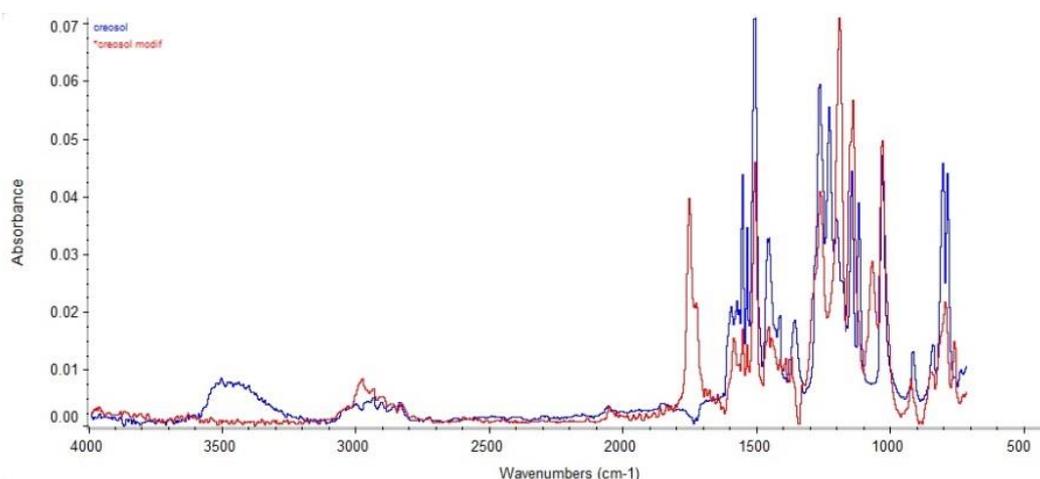


Fig.5. Superposition des spectres IR du créosol (bleu) et du composé **(1)** (rouge)

Sur le spectre du produit de départ, une large bande sort vers 3520 cm^{-1} . Il s'agit d'un signal caractéristique d'une élongation du groupement OH porté par le noyau aromatique. Sur le spectre du produit de synthèse, nous constatons la disparition de cette bande. Cette disparition montre bien que le produit de synthèse ne porte pas un phénol libre. Par ailleurs, une bande d'intensité forte apparaît vers 1725 cm^{-1} au niveau du spectre rouge. Cette bande est typique à une élongation d'un groupement carbonyle qui prouve le greffage du groupement carbonyle sur le phénol. Maintenant que nous connaissons les modifications fonctionnelles entre le créosol et le produit de synthèse, nous avons effectué des analyses RMN ^1H et ^{13}C dans chloroforme deutéré (CDCl_3) afin de confirmer la structure chimique de **(1)**.

La figure 6 montre la superposition des spectres RMN ^1H du crésol en bleu et du produit de la réaction en rouge.

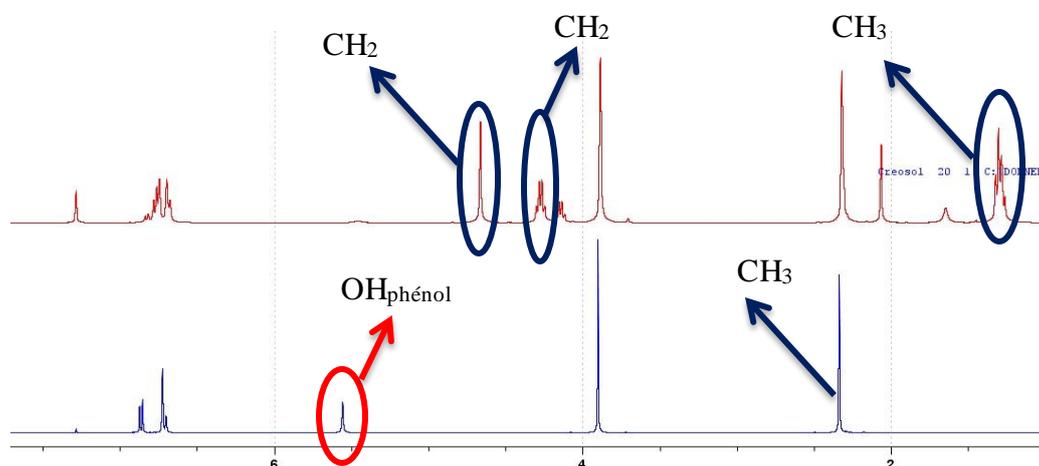


Fig.6. Superposition des spectres RMN ^1H du crésol (bleu) et produit de la réaction (rouge)

L'analyse du spectre du crésol montre des signaux qui sortent entre 6.5 et 7.5 ppm qui caractérisent des protons portés par le noyau aromatique. Un signal moins intense qui apparaît vers 5.6 ppm sous forme d'un singulet intégrant pour un proton est typique au proton phénolique. Les deux autres pics (singulets) qui sortent à 3.8 et 2.3 ppm sont respectivement attribués aux protons porté par les groupements méthoxy et méthyle. Nous constatons que le pic attribué au proton phénolique n'apparaît pas sur le spectre du produit de la réaction. Ceci nous permet de confirmer que le produit d'arrivée ne porte pas un groupement phénolique. Cependant, le nouveau pic qui sort à 4.7 ppm intègre pour 2 protons et sa sortie sous forme de singulet nous permet de l'attribuer à un CH_2 . Un quadruplet apparaissant également à 4.2 ppm est caractéristique de proton porté par un CH_2 couplé avec trois protons d'un groupement méthyle. Les protons de ce groupement méthyle sortent sous forme d'un triplet à 1.2 ppm. Les résultats des analyses RMN ^{13}C montre clairement l'enchainement des signaux carbones du composé (1). La figure 7 montre une superposition des spectres ^{13}C du crésol en bleu et du produit de la réaction en rouge ainsi que sa séquence DEPT135 en vert.

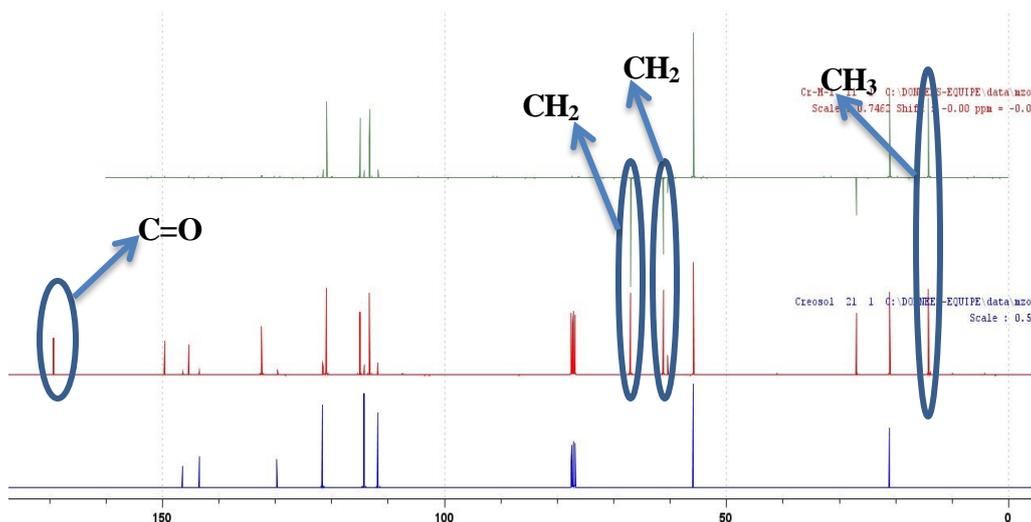


Fig.7. Superposition des spectres ^{13}C du créosol et du produit de la réaction ainsi que sa séquence DEPT135.

Sur le spectre carbone du produit de la réaction, nous constatons l'apparition de nouveaux pics et le plus marquant est celui qui sort vers 169,22 ppm qui est typique d'un groupement carbonyle d'une fonction ester. Ce carbone quaternaire n'est pas visible au niveau de la séquence DEPT135. Deux autres pics sortent à 66,63 et 60,92 ppm et sont caractéristiques aux deux CH_2 car ils sortent en mode négatif au niveau de la séquence DEPT135. Le signal à 12 ppm est attribué au CH_3 du groupement éthyle. Ces résultats confirment bien les modifications fonctionnelles observées par les analyses IR et l'enchaînement est en parfait accord avec la structure chimique du composé (1).

4. Synthèse 4-formyl-2-methoxyphenyl acetate (2)

4.1.Démarche

La synthèse du composé (2) se fait à partir de la réaction entre la vanilline et l'anhydride acétique dans la pyridine. L'avantage de travailler dans la pyridine est qu'elle sert à la fois de solvant et réactif bien qu'elle reste comme un produit toujours contesté. [9] En effet, La présence de l'atome d'azote confère à la pyridine des propriétés basiques. [10] Le proton du groupement phénol de la vanilline est donc déprotoné par la pyridine à température ambiante et conduit à la formation d'un phénolate.

Ce dernier réagit avec l'anhydride acétique par attaque nucléophile pour former le composé (2) entraînant la formation de sel d'acétate de pyridinium soluble dans l'eau. L'excès de pyridine est neutralisé par une solution molaire d'acide chlorhydrique. Après extraction et purification du mélange réactionnel le composé (2) est obtenu sous forme de poudre avec un rendement de 96 %. Le schéma de la figure 8 résume les mécanismes de formation de ce composé.

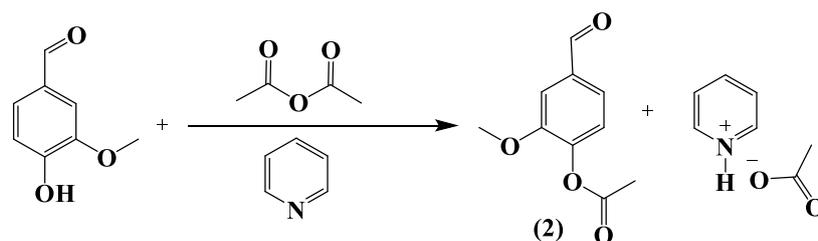


Fig.8. Mécanismes de formation du composé (2)

4.2.Résultat et discussions

L'avancement de la réaction est suivi par des analyses CCM. Le produit de la réaction présente un R_f plus faible que celui de la vanilline. Ce résultat s'explique par le greffage du groupement acétate sur la vanilline qui augmente ainsi sa polarité. La caractérisation et la détermination de la structure du composé (2) se fait selon la même démarche que le composé (1). Un échantillon du produit de la réaction est soumis à une analyse IR pour déterminer les modifications des groupements fonctionnels. La figure 9 représente une superposition des spectres IR de la vanilline (rouge) et celui du produit de la réaction (en bleu).

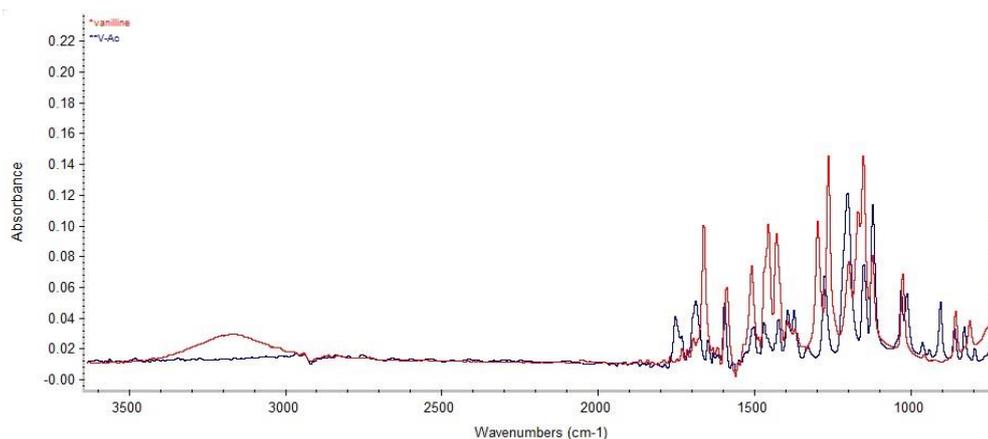


Fig.9. Superposition des spectres IR de la vanilline (rouge) et du composé **(2)** (bleu)

Au niveau du spectre de la vanilline, une large bande sortant vers 3025 cm^{-1} caractérise l'élongation d'un groupement OH phénolique. Ce signal disparaît sur le spectre du produit de la réaction. Ces résultats montrent que le produit de la réaction ne porte pas de phénol libre. Par ailleurs, sur le spectre du produit obtenu, une nouvelle bande intense apparaît vers 1760 cm^{-1} . Ce signal est attribué à une vibration d'un groupement C=O d'une fonction ester qui proviendrait de la réaction d'acétylation. Après avoir identifié les groupements fonctionnels présents sur le produit de la réaction, nous avons effectué des analyses RMN afin de confirmer la structure chimique de ce produit. La figure 10 représente une superposition du spectre RMN ^1H de la vanilline (en bleu) et celui du composé **(2)** (en rouge).

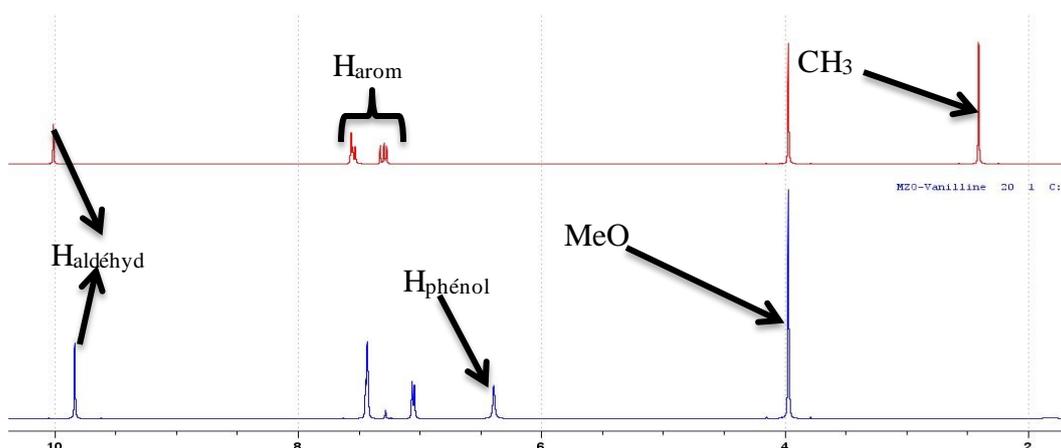


Fig.10. Superposition des spectres RMN ^1H de la vanilline (bleu) et produit **(2)** (rouge)

Sur le spectre de la vanilline, le signal qui sort à 6,39 ppm sous forme d'un singulet intégrant pour 1 proton est typique d'un proton phénolique. Ce signal disparaît sur le spectre du produit de la réaction alors qu'un nouveau signal sort à 2,44 ppm sous forme d'un singulet et intègre pour 3 protons. Ce résultat confirme la protection du groupement phénolique du produit de la réaction par une fonction acétate. On remarque également une variation du déplacement chimique du proton porté par le groupement aldéhyde sur le produit de départ (9,83 ppm) et sur le produit (2) (10,03 ppm). Il s'agit d'une conséquence de la réaction d'acétylation qui a comme conséquence l'appauvrissement en charge de ce proton et qui sort donc dans des déplacements chimiques plus grands par rapport au produit de départ. Afin d'identifier l'enchaînement en terme de carbone, nous avons enregistré les spectres RMN du ^{13}C . La figure 11 montre une superposition des spectres carbone du produit de la vanilline (en bleu) et celui d'arrivée (en rouge) ainsi que la séquence DEPT135 (en vert).

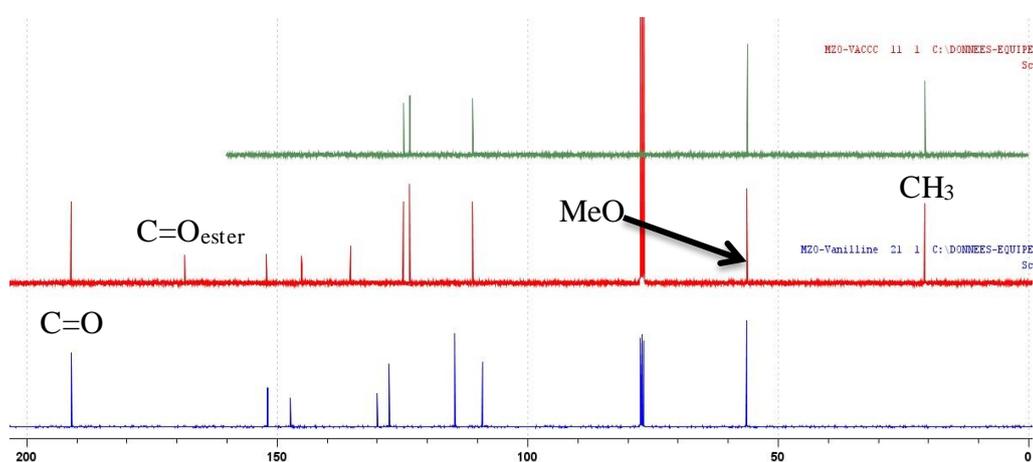


Fig.11. Superposition des spectres RMN du ^{13}C de la vanilline et du produit (2) ainsi que sa séquence DEPT135.

Le spectre RMN du ^{13}C de la vanilline montre un signal vers 190,96 ppm caractéristique à un groupement C=O d'un aldéhyde. Ce signal subit une très légère variation de déplacement chimique sur le spectre du produit de la réaction. Au niveau de la séquence DEPT135 du produit (2), ce signal qui correspond à un carbone quaternaire n'apparaît plus.

Par ailleurs, le spectre carbone du produit (2) montre la présence de deux signaux à 168,5 ppm et 20,3 ppm. La séquence DEPT135 montre que le premier qui est typique d'un groupement carboxylique d'une fonction ester n'apparaît. La présence du second signal à 20,3 ppm sur le spectre ^{13}C du produit de la réaction et qui sort en mode positif sur la séquence DEPT135 confirme bien le greffage de l'unité acétate sur le phénol de la vanilline. Ces enchainements sont en parfait accord avec la structure chimique du produit (2). Les attributions de tous les signaux sont dans la partie expérimentale avec le calcul des constantes de couplage des différents massifs.

5. Synthèse de ethyl 3-(4-acetoxy-3-methoxyphenyl)-3-hydroxy-2-(2-methoxy-4-methylphenoxy) propanoate (3)

5.1.Démarche

Le composé (3) est obtenu à partir du composé (1) et (2) via une réaction d'aldolisation selon la méthode mise en place par Nakatsoubo. [7] Il s'agit en principe d'une réaction de condensation entre un aldéhyde et une cétone ou des esters. [11] En effet, le LDA est un composé qui a un caractère basique. Nous l'avons utilisé pour déprotoner le carbone (9) du composé (2) dont les protons sont relativement acides et créer ainsi un site nucléophile. L'intermédiaire ainsi formé est condensé avec le monomère (2) par attaque nucléophile sur son carbonyle pour donner le composé (3) créant ainsi la liaison β -O-4 et deux centres asymétriques. Cette réaction de dimérisation se déroule dans le THF à basse température sous une atmosphère d'argon. Le milieu est neutralisé par une solution saturée de NH_4Cl . La figure suivante représente le schéma et les mécanismes de formation du composé (3).

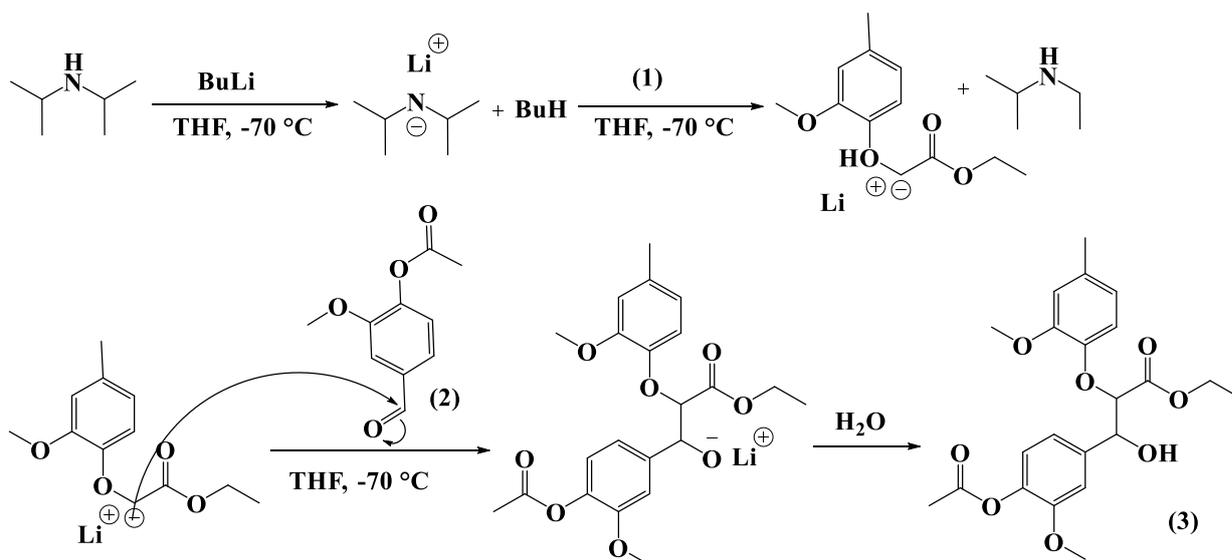


Fig.12. Mécanismes de formation du composé (3)

5.2.Résultat et discussions

Des analyses CCM très fréquentes sont effectuées afin de suivre l'avancement de la réaction de dimérisation. La création de la liaison β-O-4 devrait permettre d'obtenir deux diastéréoisomères suite à la création de deux centres asymétriques en position alpha et bêta. Ni les analyses CCM, ni la chromatographie flash ne nous ont permis de séparer ces deux dimères (3). Des analyses RMN ont été effectuées pour confirmer la structure du dimère (3) formé. La figure 13 représente le spectre RMN ¹H du produit de la réaction.

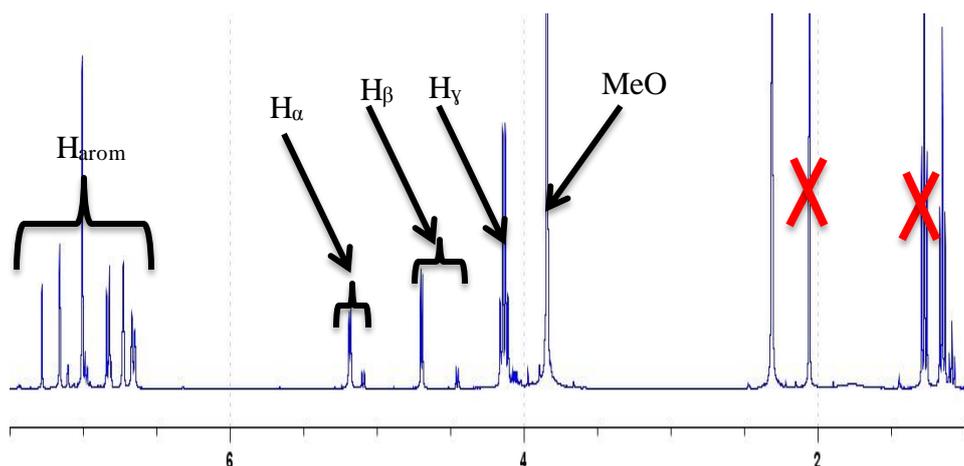


Fig.13. Spectre RMN ¹H du composé (3)

Le spectre RMN ^1H enregistré pour le produit de la réaction montre la présence des deux isomères érythro et thréo dont un est majoritaire. Ce résultat s'explique par la présence de signaux qui se dédoublent. Entre 6.5 et 7.5 ppm sortent les pics correspondant aux protons portés par les noyaux aromatiques. A 5.18 et 4.7 ppm, deux signaux apparaissent sous forme de doublet et intègrent chacun pour 1 proton avec la même constante de couplage $J=5$ Hz. Ils correspondent respectivement aux protons en alpha et en bêta. Ces signaux se dédoublent avec des intensités très faibles et une constante de couplage $J=7$ Hz et correspondent à l'autre isomère minoritaire. Le quadruplet qui sort à 4,13 ppm avec une constante de couplage $J=7$ Hz intègre pour 2 protons. Il s'agit du CH_2 en position gamma. A 1,15 ppm le triplet apparait avec une constante de couplage égale à $J=7$ Hz correspond au CH_3 proche de la position gamma. Ce signal qui se dédouble confirme la présence de deux isomères. Par ailleurs le calcul des intégrations a montré que les CH_3 du créosol et de l'acétate sortent aux mêmes déplacements chimiques 2.31 ppm. Afin de compléter les interprétations du spectre RMN ^1H , nous avons enregistré les spectres RMN au ^{13}C . La figure 14 est une superposition du spectre RMN au ^{13}C (en bleu) et la séquence DEPT135 (en rouge) du produit (3).

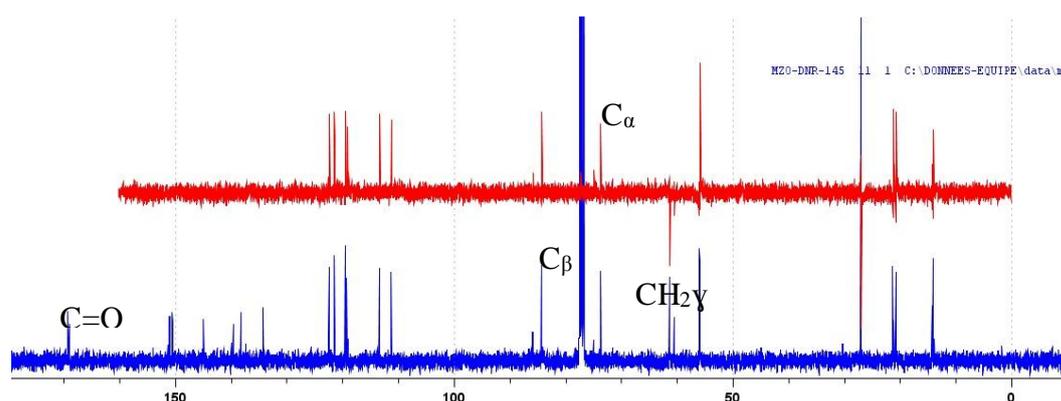


Fig.14. Superposition des spectres RMN au ^{13}C du composé (3) en bleu ainsi que sa séquence DEPT135 en rouge

Sur le spectre RMN au ^{13}C , 12 signaux apparaissent dans la zone 110 – 150 ppm et correspondent aux 12 carbones des deux noyaux aromatiques.

Six d'entre eux sont quaternaires et n'apparaissent plus au niveau du spectre DEPT135. Les deux signaux à 73,7 et 84,1 ppm correspondent respectivement aux deux CH en alpha et en béta. Ils apparaissent aussi en mode positif sur la séquence DEPT135. Deux signaux à 170,6 et 169,4 ppm apparaissent sur le spectre carbone et ne sont pas visibles sur la séquence DEPT135. Ces signaux sont attribués aux carbones des groupements carbonyles des deux fonctions esters. Cet enchainement est en parfait accord avec la structure moléculaire du composé (3). Les attributions de tous les signaux sont dans la partie expérimentale avec le calcul des constantes de couplage des différents massifs spectrales.

6. Synthèse de 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxy-4-methylphenoxy)propane-1,3-diol (DR)

6.1.Démarche

Le DR est obtenu par une réaction de réduction du composé (3) selon le schéma présenté sur la figure 15. Tenant compte de la structure chimique du produit de départ, trois agents réducteurs ont été testés. Le but est d'avoir un protocole simple permettant de réduire les deux fonctions esters avec des rendements élevés.

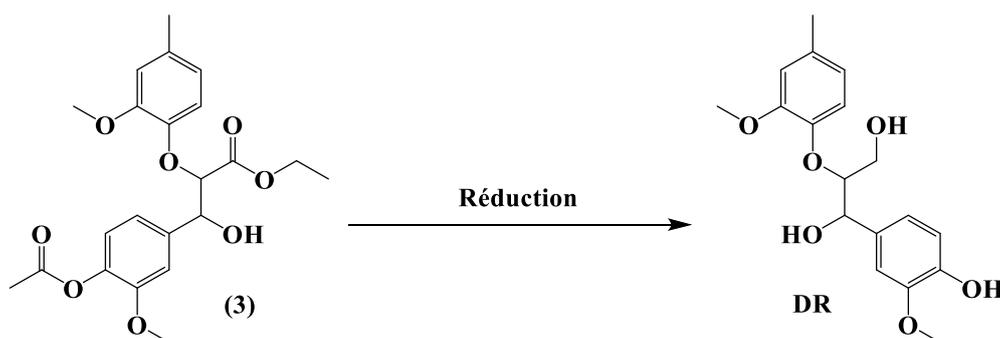


Fig.15. Schéma de formation du DR

D'abord, nous avons testé l'aluminohydruure de lithium (LiAlH_4). L'avantage de l'utilisation du LiAlH_4 , c'est sa capacité de réduire un ester en son alcool correspondant contrairement au DIBAL souvent employé et qui peut s'arrêter souvent au stade d'aldéhyde.

Ensuite, nous avons mené des essais de réduction des fonctions ester du composé (3) à partir d'un mélange NaBH₄ et CaCl₂. Le but est de préparer in situ le Ca(BH₄)₂ qui sera en réalité l'agent réducteur selon le schéma de la figure 16.

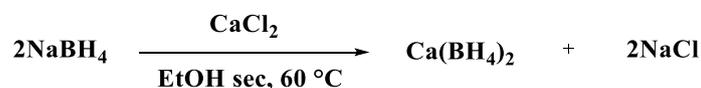


Fig.16. Schéma de préparation in situ de Ca(BH₄)₂

La réduction se fait selon le mécanisme défini précédemment. Nous avons enfin procédé à une manipulation biphasique qui consiste à réduire le produit (3) dans un mélange THF-Eau. Le principe consiste à rajouter progressivement à température ambiante du NaBH₄ dans le mélange THF-Eau contenant le composé (3) avec une agitation modérée. La réaction se fait à l'interface THF-Eau. Cette manipulation rend facile l'étape d'extraction et donne les meilleurs rendements. Le tableau suivant résume les conditions utilisées pour chaque méthode de réduction ainsi que les rendements obtenus.

Conditions	Rendements (%)	Aspect
LiAlH ₄ /THF/Ar/Ta	25	Poudre
NaBH ₄ / CaCl ₂ /EtOH sec/Ar/60°C	56	Poudre
NaBH ₄ /THF/H ₂ O/Ta	83	Poudre

Tableau .1. Conditions expérimentales et rendement de la réduction du composé (3)

6.2.Résultat et discussions

Les résultats de ce tableau montrent que le LiAlH₄ a permis de réduire en alcools les deux fonctions esters portées par le composé (3) mais avec des rendements moins significatifs. Le Ca(BH₄)₂ a donné de bons rendements mais nécessite un chauffage.

L'utilisation de NaBH_4 en milieu biphasique ne nécessite pas de chauffage et conduit à des rendements de réductions très élevés probablement dus à la facilitation de l'étape d'extraction. Le produit de réduction obtenu est analysé par spectroscopie IR afin d'identifier ses groupements fonctionnels. Le spectre enregistré est représenté sur la figure 17.

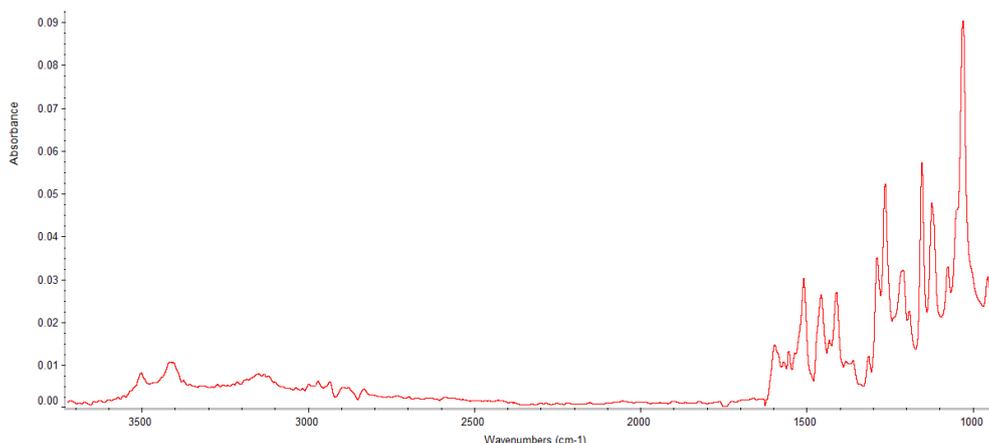


Fig.17. Spectre IR du **DR**

Nous constatons l'absence d'absorption vers 1720 cm^{-1} qui correspondant au groupement $\text{C}=\text{O}$ présent dans le composé **(3)**. En revanche, une large bande vers 3500 cm^{-1} est attribuée à une vibration d'un OH phénolique. Ces résultats nous permettent de confirmer qu'il y'a eu bien une réduction du composé **(3)**. Après avoir constaté l'absence de groupement carbonyle et la présence d'une unité phénolique, nous avons fait des analyses RMN pour confirmer la structure chimique de ce composé. Afin de faciliter l'interprétation des spectres nous procédons dans un premier temps à une comparaison des spectres RMN ^1H du produit de départ **(3)** et celui du produit à caractériser. La figure 18 représente une superposition des spectres RMN ^1H du composé **(3)** en bleu et du **DR** en rouge.

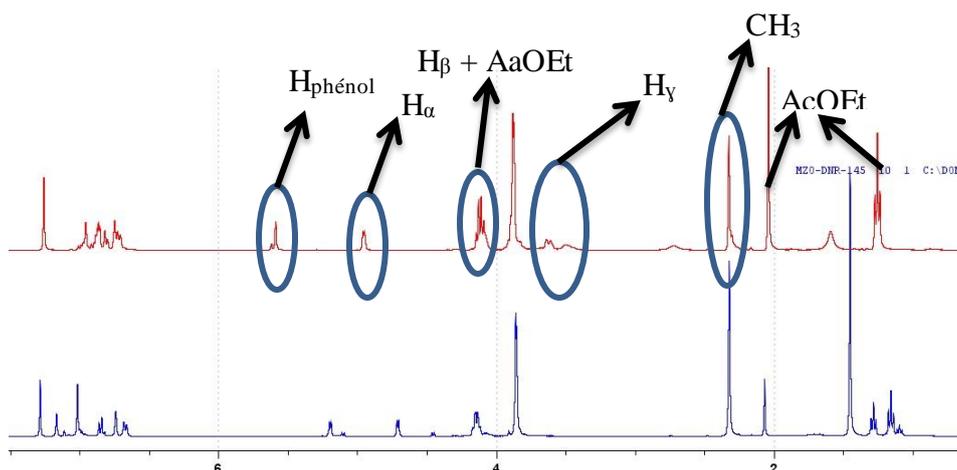


Fig.18. Superposition des spectres ^1H du produit (3) en bleu et le DR en rouge

Les signaux qui sortent entre 6,5 et 7,5 ppm sont attribués aux protons portés par les deux noyaux aromatiques. Le doublet à 4,88 ppm qui intègre pour 1 proton correspond au CH en position alpha. Il est légèrement décalé vers des déplacements chimiques plus faibles par rapport au produit de départ car il est moins déblindé. Le signal du proton en position bêta sort à 4,13 ppm sous forme de massif. Quant aux protons portés par le carbone en gamma, ils sortent à 3,56 ppm sous forme de doublet dédoublé. Ces deux protons voisins d'un centre asymétrique en position bêta ne sont pas chimiquement identiques. En plus du couplage avec le proton en position bêta, ces deux protons se couplent entre eux ($J=12$ Hz). Le singulet qui sort 5,50 ppm est caractéristique du proton phénolique. L'analyse des spectres carbone est également faite afin de déterminer l'enchaînement de la chaîne carbonée. La figure 19 représente la superposition du spectre RMN au ^{13}C et la séquence DEPT135 du produit de la réaction.

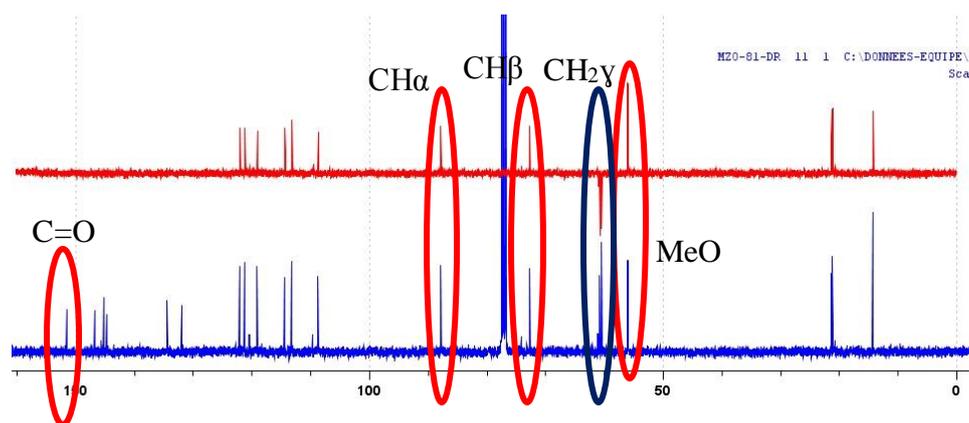


Fig.19. Superposition des spectres RMN au ^{13}C et de la séquence DEPT135 du **DR**

Sur le spectre carbone, nous constatons la disparition des signaux qui caractérisent les groupements C=O des fonctions esters et l'apparition d'autres nouveaux signaux. Ceci confirme encore une fois qu'il y'a eu réaction de réduction. Dans la zone située entre 153 et 108 ppm se trouvent les 12 signaux qui caractérisent les 12 atomes de carbones des deux noyaux aromatiques. Nous remarquons que 6 carbones ne donnent pas de signaux dans la séquence DEPT135. Ces carbones correspondent aux carbones quaternaires. Le signal du carbone en alpha sort vers 88,2 ppm et celui de la position bêta à 73 ppm. A 60,70 ppm sort le signal attribué au CH₂ en position gamma qui sort négativement au niveau de la séquence DEPT135. Cet enchainement est en parfait accord avec la structure chimique du composé modèle **DR**. Nous donnons les attributions de tous les pics avec le calcul des constantes de couplage dans la partie expérimentale.

7. Synthèse de 4-(benzyloxy)-3-methoxybenzaldehyde (**5**)

7.1.Démarche

Afin d'avoir un modèle un peu plus complexe que le **DR** et évaluer l'effet d'un phénol libre dans le processus de délignification, nous avons décidé de protéger le groupement phénolique de la vanilline par une unité benzylique pour obtenir le monomère (**5**) qui sera ensuite condensé avec le monomère (**1**).

Ce choix est justifié par le fait qu'on trouve très peu de phénols libres au sein des lignines. Par son aspect basique, le carbonate de potassium est utilisé pour déprotoner le phénol dans l'éthanol. [7] L'intermédiaire ainsi formé (phénolate) réagit avec le bromure de benzyle pour former le monomère (5). Ce produit est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 83 %. La figure 20 représente le mécanisme de sa formation.

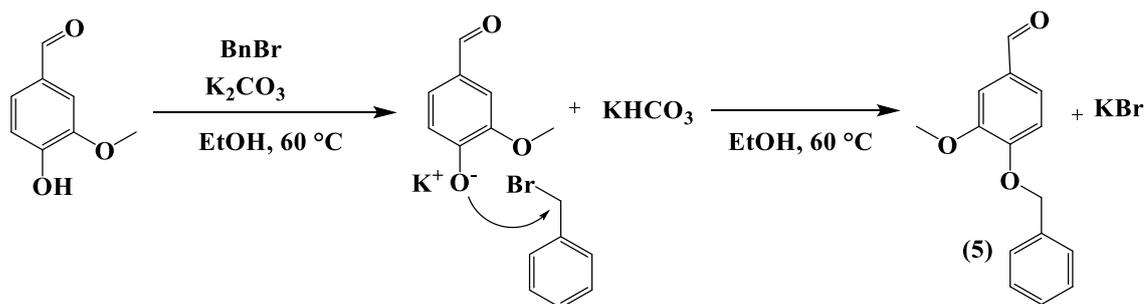


Fig.20. Mécanismes de formation du composé (5)

7.2.Résultat et discussions

La poudre obtenue après extraction et purification est analysée par spectroscopie IR. Cette technique permet de voir les modifications fonctionnelles entre la vanilline et le produit de la réaction. La figure 21 représente la superposition des spectres IR de la vanilline en violet et le produit de la réaction en rouge.

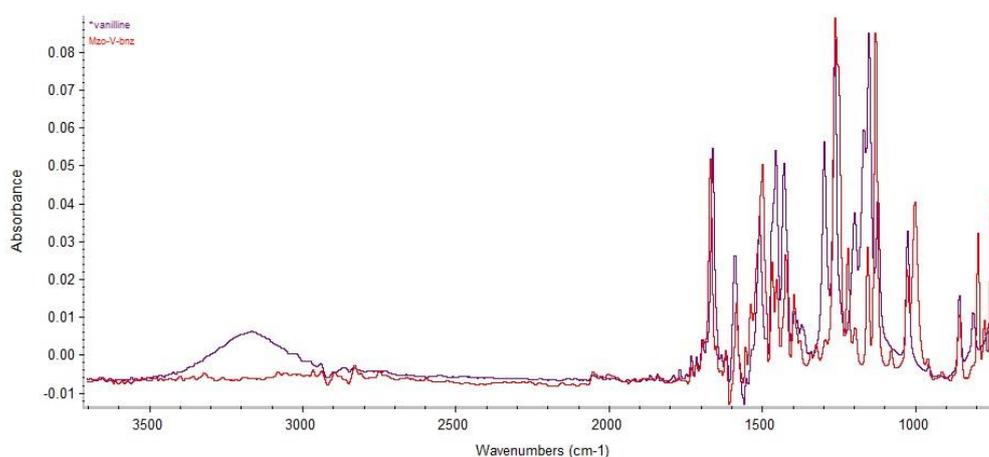


Fig.21. Superposition des spectres IR de vanilline (violet) et composé (5) en rouge

Les deux spectres ne présentent pas de différences significatives à part la disparition au niveau du spectre du produit (5) de la large bande présente sur le spectre de la vanilline vers 3200 cm^{-1} caractéristique à une vibration d'une fonction $-\text{OH}$ d'un noyau aromatique. Ce résultat montre que le produit de synthèse ne porte pas de phénol libre. Afin de confirmer le greffage de l'unité benzylique sur la vanilline et ainsi confirmer la structure chimique du produit (5), nous avons fait des analyses RMN. La figure ci-dessous est une superposition des spectres RMN ^1H de la vanilline en bleu et le produit (5) en rouge.

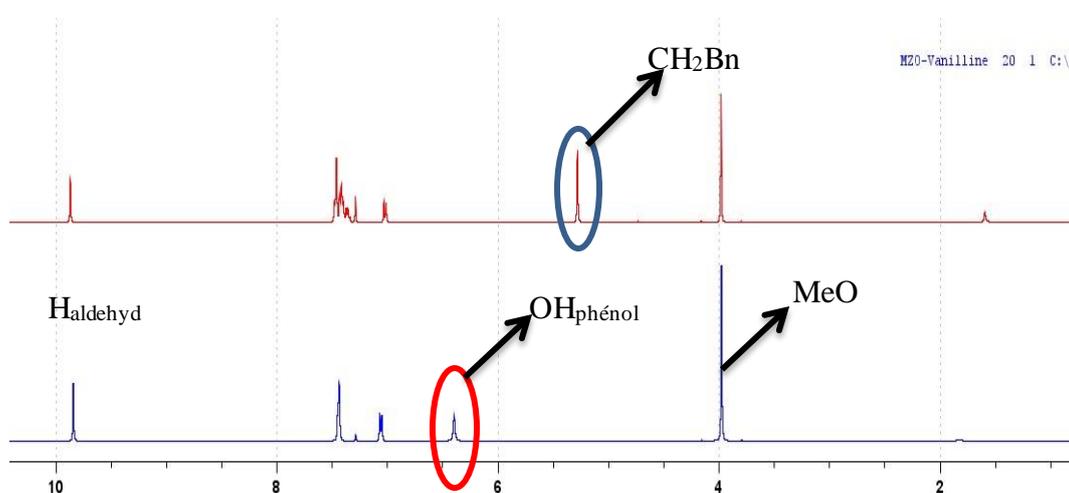


Fig. 22. Superposition des spectres RMN ^1H de la vanilline (bleu) et le produit (5) (Rouge)

Ce qu'on constate sur les spectres de la figure 27, c'est l'apparition d'un nouveau pic qui sort à 5,5 ppm sous forme d'un singulet intégrant pour 2 protons et la disparition du signal à 6,49 ppm caractéristique au proton phénolique de la vanilline. Ces résultats permettent de dire que le produit (5) ne porte pas de phénol libre. Le singulet qui sort à 9,8 ppm subit un léger déplacement qui peut être une conséquence de la fixation de l'unité benzylique sur la vanilline. Pour déterminer l'enchaînement du squelette carboné de cette molécule, nous avons enregistré et comparé les spectres RMN au ^{13}C de la vanilline en bleu et du produit (5) en rouge présentés sur la figure 23.

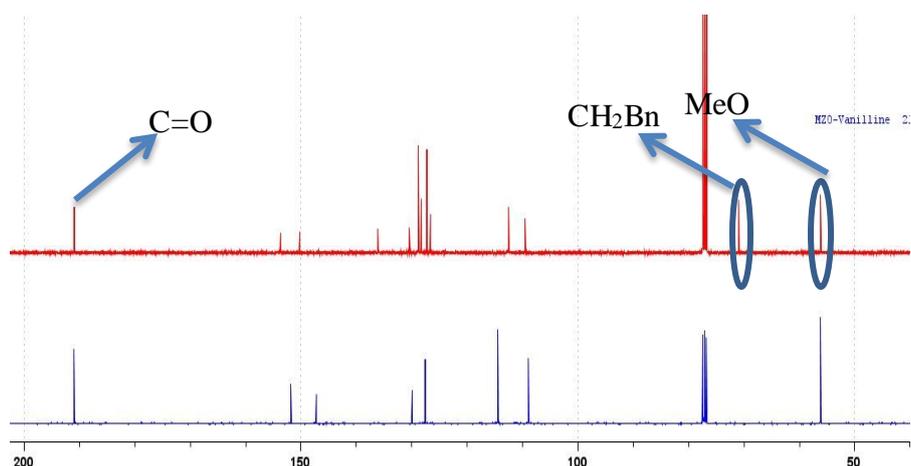


Fig.23. Superposition des spectres RMN au ^{13}C de la vanilline (bleu) et du composé **(5)** (rouge)

A 73 ppm, un nouveau signal typique d'un CH_2 apparaît sur le spectre du produit de la réaction. Cette attribution a été vérifiée au niveau de la séquence DEPT135. Dans la zone des carbones aromatiques, nous comptons seulement 10 carbones pour le produit de la réaction au lieu de 12. Ceci s'explique par le fait que, le noyau benzylique possède 4 carbones équivalents deux à deux. Cet enchainement permet donc de confirmer la structure chimique du monomère **(5)**.

8. Synthèse de 1-(4-(benzyloxy)-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxy-4-methylphenoxy)propane-1,3-diol (**DRBn**)

8.1.Démarche

La synthèse du **DRBn** a été faite en utilisant le protocole utilisé pour le **DR**. Les produits **(1)** et **(5)** sont condensés via un mécanisme d'aldolisation et conduit à la formation du composé **(6)**. Ce dernier est réduit par le NaBH_4 pour donner le **DRBn** sous forme d'une poudre avec un rendement de 89 %. La figure suivante rappelle le schéma de synthèse du **DRBn**.

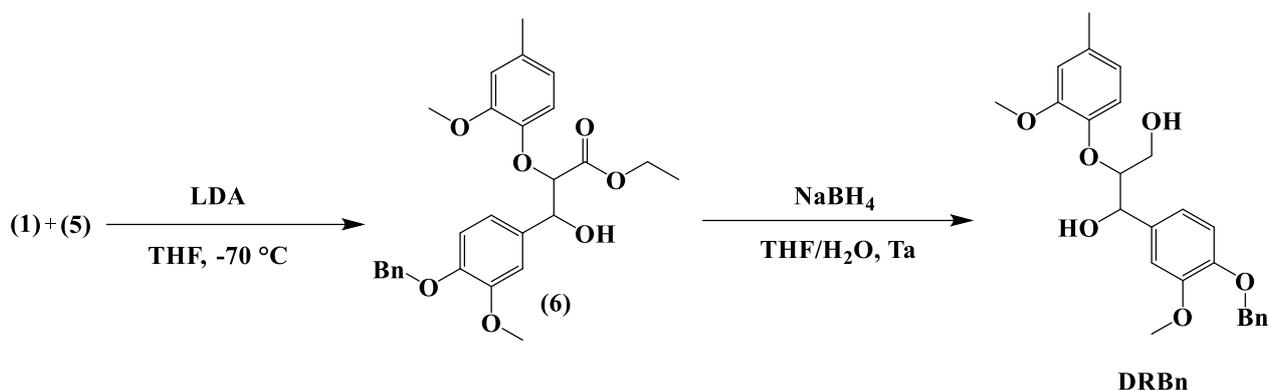


Fig.24. Schéma de synthèse du **DRBn**

8.2.Résultat et discussions

Ce dimère (**DRBn**) est obtenu avec des rendements légèrement supérieurs à son homologue non benzylé (**DR**). La protection du groupement phénolique ne semble pas avoir un impact sur la réduction de la fonction ester de la molécule (6). Afin de confirmer la structure chimique de **DRBn**, nous avons effectué des analyses RMN. La figure ci-dessous représente la superposition du spectre RMN au ^{13}C (bleu) et de la séquence DEPT135 (Rouge) du produit purifié par chromatographie flash.

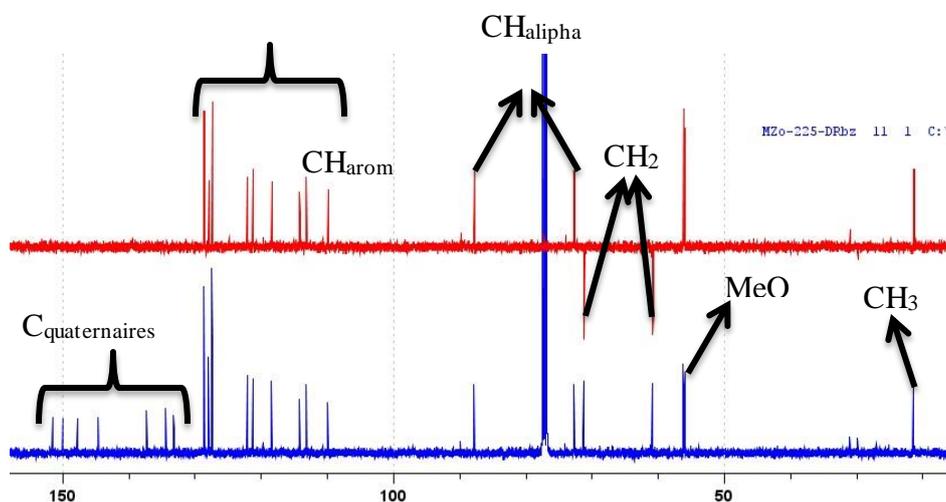


Fig.24. Superposition des spectres RMN au ^{13}C (bleu) et DEPT135 (rouge) de **DRBn**

On remarque que dans la zone des carbones aromatiques, le spectre ^{13}C présente 16 signaux au lieu de 18 correspondants aux trois noyaux aromatiques. Ceci s'explique par le fait que les deux carbones en position ortho du groupement benzyle sont chimiquement équivalents et sortent donc au même déplacement chimique.

Ce phénomène aussi valable pour les deux carbones en position méta est déjà décrit lors de la synthèse de (5). Au niveau de la séquence DEPT135, ceci se traduit par l'absence de 7 signaux correspondants aux carbones quaternaires et la présence de 9 signaux attribués aux CH des trois noyaux aromatiques. Deux signaux sortent à 87,9 et 72,7 ppm sur spectre ^{13}C apparaissent en mode positif sur la séquence DEPT135. Une vérification sur le calcul des intégrations sur le spectre proton confirme bien qu'il s'agit de deux CH. Par ailleurs, les deux pics qui sortent à 71,13 et 60,7 ppm correspondent bien à deux CH_2 alors que les deux signaux qui sortent vers 57 et 22 ppm sont attribués aux OMe et au groupement méthyle. Afin d'attribuer les positions des CH et CH_2 , nous avons superposé sur la figure suivante les spectres HSQC (rouge) et HMBC (bleu).

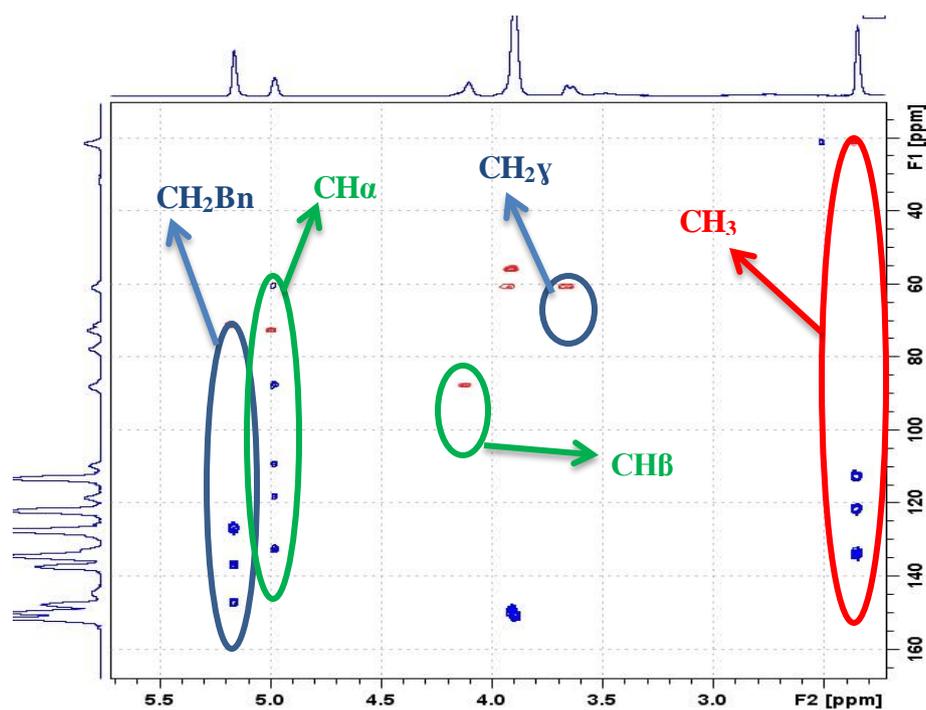


Fig. 25. Superposition des spectres HSQC (rouge) et HMBC (bleu) de **DRBn**

Comme le montre la figure 25, on distingue trois systèmes entourés en bleu, vert et rouge. En rapportant les déplacements chimiques obtenus à partir de l'interprétation des spectres RMN au ^{13}C , on constate que le système entouré en bleu caractérise les deux CH_2 du **DRBn**.

Le premier qui sort à 71,13 ppm présente une tache de corrélation sur le spectre HSQC avec un proton qui sort à 5,16 ppm sous forme d'un singulet. Au niveau du spectre HMBC, ce proton couple des carbones aromatiques. L'autre carbone à 60,7 ppm couple avec deux protons chimiquement non équivalents qui sortent à 3,66 ppm sous forme d'un doublet dédoublet. Il s'agit de la conséquence de la présence du centre asymétrique en position alpha. Aucun couplage entre ces deux protons et les carbones aromatiques n'est observé en HMBC. Ce résultat confirme bien que le premier CH est en position benzylique et le second ne peut être qu'en position gamma. Pour le système entouré en vert, les taches de corrélations sur le spectre HSQC montrent qu'il s'agit des deux CH. Le premier qui sort à 72,7 ppm porte un proton qui présente des taches de corrélation avec des carbones aromatiques alors que ce n'est pas le cas pour le second qui sort à 87,9 ppm. Ceci revient à dire que le premier carbone est en position benzylique et le second en position bêta. Tenant compte de ces enchainements et la présence du troisième système en rouge correspondant au CH₃ benzylique, nous confirmons la structure chimique de **DRBn** ainsi obtenu. L'attribution des spectres RMN ¹H et ¹³C avec le calcul des constantes de couplages des différents massifs spectrales sera présenté dans la partie expérimentale.

9. Synthèse du liquide ionique ([BMIM]BH₄)

9.1.Démarche

Dans le cadre de notre étude, nous avons travaillé avec deux ILs qui se différencient uniquement par la nature de l'anion: le [BMIM]Br et le [BMIM]BH₄. Le premier est acheté chez Aldrich et n'a subi aucun traitement avant utilisation. Le second est synthétisé à partir du premier. En effet le [BMIM]BH₄ est obtenu par échange d'anion entre le IL commercial et le NaBH₄. La réaction entre le [BMIM]Br et NaBH₄ est réalisée à température ambiante dans l'acétonitrile anhydre. Afin d'éviter une dégradation du produit de la réaction, nous avons mené la réaction sous atmosphère inerte.

La durée de la réaction est de 4h. Le produit est obtenu sous forme d'un liquide visqueux avec un rendement de 97 %. Contrairement au [BMIM]Br, le nouveau IL est totalement soluble dans l'eau et très peu soluble dans des solvants organiques comme l'acétate d'éthyle. Ceci peut s'expliquer par la présence de l'unité BH_4^- qui favorise la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. L'objectif de travailler avec ces deux liquides est de voir l'effet de l'anion dans le processus de dépolymérisation de lignines et notamment l'effet réducteur du BH_4^- quand celui-ci est engagé dans une paire d'ion.

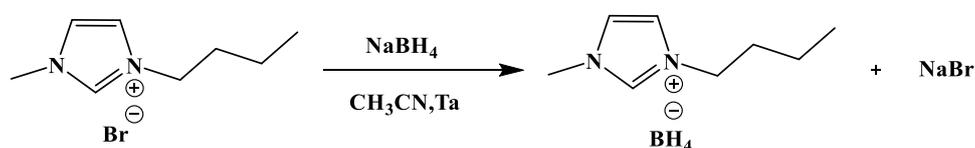


Fig.26. Réaction de formation du [BMIM]BH₄

9.2.Résultat et discussions

Le produit obtenu est caractérisé uniquement par RMN. Les spectres sont enregistrés dans le CDCl_3 . La figure ci-dessous représente une superposition des spectres proton du [BMIM]Br en rouge et le [BMIM]BH₄ en bleu.

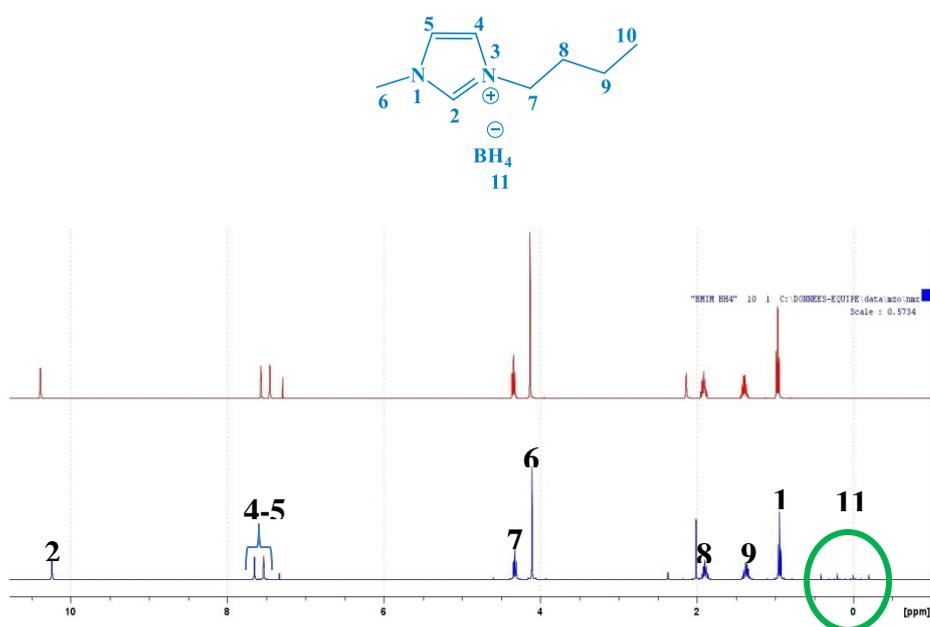


Fig.27. Superposition des spectres ^1H de [BMIM]BH₄ (bleu) et [BMIM]Br (rouge)

On constate un signal qui sort à 10.40 ppm sous forme de singulet dans le spectre du produit de départ (en rouge) qui correspond au proton en position 2 du cation imidazolium. Ce proton est connu par son aspect acide. Au niveau du spectre du produit d'arrivé en bleu, ce signal sort à 10.21 ppm. Cette variation de déplacement chimique est le résultat de l'échange d'anion entre BH_4^- et le Br^- . En effet le BH_4^- est un anion volumineux, ses interactions avec le cation imidazolium sont moins fortes à cause de gênes stériques. Ces interactions cation-anion ont un effet sur l'acidité du proton en position 2 et sont donc la cause de cette variation de déplacement chimique. Tenant compte des résultats de *Blair et al*, nous pouvons dire que le $[\text{BMIM}]\text{BH}_4$ est moins acide que le $[\text{BMIM}]\text{Br}$. [11] Dans la zone proche de 0 ppm se trouvent deux systèmes formés par un quadruplet et un septuplet comme montre un zoom présenté sur la figure ci-dessous. Les signaux présents dans cette zone correspondent aux protons du BH_4^- .

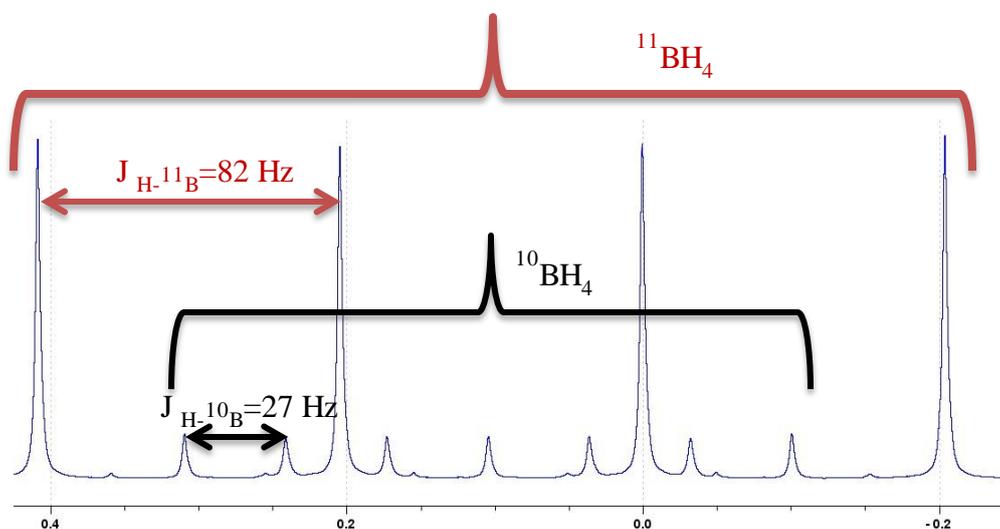


Fig.28. Zoom du spectre proton du $[\text{BMIM}]\text{BH}_4$

Ces protons sont portés par le bore (B) qui se présente sous forme de deux isotopes stables de spin non nul. Le ^{10}B de spin 3 avec une abondance 19,9% et le ^{11}B de spin 3/2 d'abondance 80,1%.

Le ^{10}B de spin 3 est caractérisé par 7 niveaux d'énergie (3, 2, 1, 0, -1, -2, -3) correspondent donc aux signaux de couplage H- ^{10}B qui sortent sous forme de septuplet (systeme1).

L'autre isotope ^{11}B de spin 3/2 présente quant à lui quatre niveaux d'énergie (3/2, 1/2, -1/2, -3/2) qui se traduit par 4 types couplages H- ^{11}B et donc un quadruplet. L'attribution des spectres proton et carbone sera présentée dans la partie expérimentale avec calcul des constantes de couplage pour chaque massif spectral.

10. Conclusion et perspectives

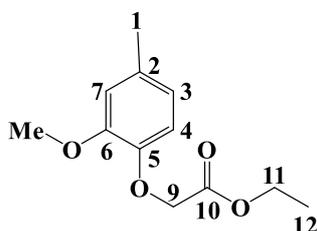
Dans ce chapitre, nous avons utilisé une approche linéaire composée de 7 étapes pour synthétiser deux dimères modèles des lignines. Cette approche a été basée sur des réactions d'attaque nucléophile. Après avoir été préparé à partir de deux produits commerciaux (Créosol et vanilline), les deux monomères **(1)** et **(2)** ont été condensés via un mécanisme d'aldolisation pour obtenir un dimer **(3)** portant ainsi la liaison β -O-4. Ce dimère **(3)** est utilisé comme précurseur pour l'obtention du premier composé modèle (**DR**) à partir d'une réaction de réduction avec un rendement de 83 % pour le procédé diphasique utilisant le NaBH_4 comme agent réducteur. Le second modèle (**DRBn**) qui se différencie du premier par la sa fonction phénol protégé par une unité benzylique a été obtenu par le même schéma que le premier (**DR**). Seulement le monomère **(2)** a vu son phénol protégé (**(5)**) par un groupement benzyle. 88 % de rendement ont été obtenus lors de la synthèse de ce dimère. Chaque étape de synthèse, une caractérisation structurale a été faite par des analyses RMN (^1H , ^{13}C , 2D) et /ou IR. Cette stratégie mise en place présente des perspectives dans la synthèse des molécules modèles des lignines. Elle peut permettre l'obtention d'une variété de dimères ou trimères impliquant par exemple d'autres types d'unités monomériques (syringyl). D'autres réactions peuvent être associées à cette stratégie afin de créer d'autres types de liaisons pour obtenir ainsi une grande variété de composés modèles des lignines.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse du $[\text{BMIM}]\text{BH}_4$ à partir du $[\text{BMIM}]\text{Br}$ commercial. Ce composé obtenu avec un rendement de 97 % est caractérisé par des analyses RMN.

11. Partie expérimentale

✓ Synthèse de (1)

Dans un ballon sec, le créosol (5 g, 36, 2 mmol, 1 éq) est dissout dans 80 ml de DMF anhydre. L'iodure de potassium (6,6 g, 39,8 mmol, 1,1 eq) et le carbonate de potassium (5,5 g, 39,8 mmol, 1,1 éq) préalablement séchés à l'étuve est introduit. Le mélange est agité pendant 10 min à température ambiante et sous une atmosphère d'argon. Ensuite, le bromoacétate d'éthyle (6,6 g, 39,8 mmol, 1,1 éq) est rajouté goutte à goutte. La réaction est agitée à température ambiante pendant 6 h. Les sels sont éliminés par filtration avec un lavage à l'acétate d'éthyle. Après une extraction à l'AcOEt (3 fois) la phase organique est lavée par une solution saturée de NaCl, séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. Une purification par chromatographie flash (7/3 cyclohexane/Acétate d'éthyle) donne le produit (1) (7,68 g, 95,5 %).



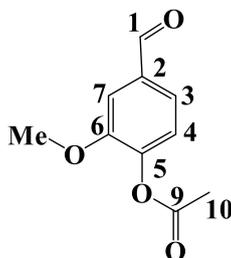
RMN ¹H (CDCl₃): 6,87 (s, 1H, H₇); 6,84 (d, 1H, H₃, J=8 Hz); 6,77 (d, 1H, H₄, J=7 Hz), 4,89 (s, 2H, H₉); 4,19 (q, 2H, H₁₁, J=7 Hz); 3,89 (s, MeO); 2,30 (s, 3H, H₁), 1,19 (t, 3H, H₁₂, J=7 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃): 169,22 (C₁₀); 149,51 (C₆); 145,20 (C_{MeO}); 132,33 (C₂); 121,47 (C₃); 114,91 (C₇); 114,15 (C₄); 66,63 (C₉); 60,92 (C₁₁); 55,81 (C_{MeO}); 21,002 (C₁); 14,16 (C₁₂).

✓ Synthèse de (2)

La vanilline (10 g, 65,72 mmol, 1 éq) est dissoute dans un ballon contenant 17,4 ml de pyridine. Goutte à goutte, l'anhydride acétique (6,7 g, 65, 72 mmol, 1éq) est ajouté. Sous atmosphère d'argon, le mélange réactionnel est agité pendant 4 h à température ambiante.

A 0°C 25 ml de HCl 1M sont rajoutés pour neutraliser le milieu. Le mélange est extrait 3 fois à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont collectées et lavées 3 fois avec de l'eau puis avec une solution saturée de NaCl. Elles sont ensuite séchées sur MgSO₄ avant d'être évaporées sous vide. Le composé **(2)** est obtenu sous forme de poudre blanche (12,2 g, 96 %).



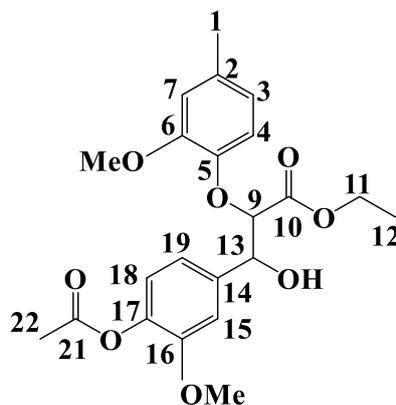
RMN ¹H (CDCl₃): 10,03 (s, 1H, H₁); 7,55 (d, 1H, H₃, J=8 Hz) ; 7,34 (s, 1H, H₇); 7,32 (d, 1H, H₄, J=8 Hz); 3,90 (s, MeO); 2,30 (s, 3H, H₁₀).

RMN ¹³C (CDCl₃): 190,96 (C₁), 168,5 (C₉), 152,00 (C₆), 144,98 (C₅), 135,25 (C₂), 124,72 (C₄), 123,42 (C₃), 56,10 (C_{MeO}), 20,9 (C₁₀).

✓ Synthèse de **(3)**

Dans un ballon de 250 mL, 1,76 mL (12,5 mmol, 1,2 éq) de diisopropylamine sont dissout dans 14 mL de THF distillé. A 0 °C, 7,8 mL de n-butyl lithium en solution dans l'hexane (12,5 mmol, 1,2 éq) sont rajoutés goutte à goutte pendant 20 min. Le mélange vire au jaune une fois que le LDA s'est formé. La température du mélange réactionnel est baissée à -78 °C. Pendant ce temps, dans un ballon séché, 3,5 g du composé **(1)** (10,4 mmol, 1 éq) sont dissous dans 27,7 mL de THF. La solution ainsi préparée est ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel pendant 45 min. Pendant ce temps, dans un ballon bien séché, 2,02 g du composé **(2)** (10,04 mmol, 1 éq) sont dissouts dans 27,7 mL de THF. Cette solution est à son tour rajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel pendant 45 min. Après ce rajout, le mélange réactionnel est porté à -70 °C pendant 4h sous une atmosphère d'argon. Le milieu réactionnel est neutralisé par ajout d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium (10 mL).

La fraction aqueuse est extraite 3 fois à l'AcOEt et les fractions organiques sont collectées, séchées sur MgSO₄ avant d'être évaporées sous vide. Une purification par chromatographie flash avec comme éluant cyclohexane/Acétate d'éthyle (7/3) permet d'obtenir le composé **(3)** sous forme d'une huile visqueuse avec un rendement de 65 %.

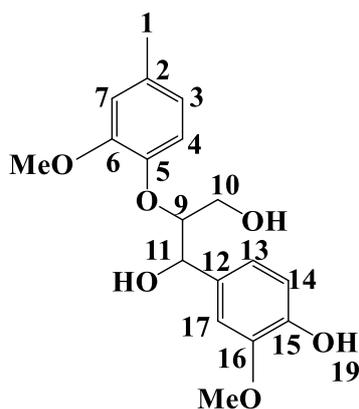


RMN ¹H (CDCl₃): 2,31 (s, 6H, H₁₋₂₂) ; 2,02 (s, 3H, H₂₂), 3,86 (s, MeO); 4,7 (d, 1H, H₉, J=5 Hz); 5,18 (d, 1H, H₁₃, J=5 Hz); 4, 13 (q, 2H, H₁₁, J=7 Hz); 1,16 (t, 3H, H₁₂, J=7 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃): 20,4 (C₁) ; 20,08 (C₂₂) ; 170,6 (C₂₁) ; 55,8 (C_{MeO}) ; 169,4 (C₁₀) ; 84,1 (C₉) ; 73,7 (C₁₃) ; 61,2 (C₁₁) ; 13,7 (C₁₂) ; 125-110 (C_{Haromatiques}) ; 150,4-130,2 (C_{quaternaires}).

✓ Synthèse de DR

Dans un ballon de 250 mL, 4,55 g (10,88 mmol ; 1 éq) du composé **(3)** sont dissouts dans 150ml d'un mélange THF/Eau (3/1). 1, 65 g (54,4 mmol, 5 éq) de NaBH₄ sont introduits et le mélange est agité pendant 2 h de temps à température ambiante sous une atmosphère d'argon. Après ce temps, la même quantité de NaBH₄ est progressivement rajoutée 3 fois à une heure d'intervalle. La réaction est suivie par CCM jusqu'à la disparition totale du composé **(3)**. La phase aqueuse est extraite 3 fois à l'acétate d'éthyle (25 ml) et les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution saturée de NaCl et séchées sur MgSO₄ puis évaporées sous vide. Après purification par chromatographie flash utilisant comme éluant un mélange Cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) le **DR** est obtenu (3,5 g, 83 %).

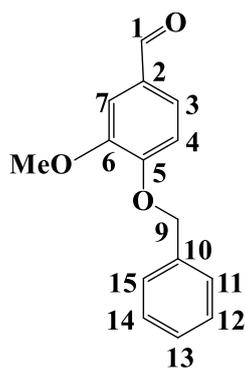


RMN ^1H (CDCl_3): 2,34 (s, 3H, H_1); 4, 97 (d, 1H, H_{11} , $J=5$ Hz); 3,56 (dd, 2H, H_{10} , $J=12$ Hz) ; 4,11 (m, 1H, H_9) ; 3,88-3,89 (MeO) ; 5,65 (s, 1H, $\text{H}_{\text{phénol}}$) ; 6,5-7,5 ($\text{H}_{\text{aromatiques}}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 21,2 (C_1); 72,4 (C_{11}); 60,8 (C_{10}); 87,8 (C_9); 56-55,8 (C_{MeO}); 151,5-146,7-145,4-144,7-134,5-131,9 ($\text{C}_{\text{quaternaires}}$); 122,1-121,2-119-114,4-113,1-108,7 ($\text{C}_{\text{H}_{\text{aromatiques}}}$).

✓ Synthèse de (5)

La vanilline (10 g, 65,72 mmol, 1 éq) est d'abord dissoute dans de l'éthanol (50 mL) à température ambiante sous une atmosphère d'argon. Ensuite, 9,98 g de K_2CO_3 (72,36 mmol, 1,1 éq) sont rajoutés dans le mélange réactionnel. Après dix minutes d'agitation, le bromure de benzyle (7,82 mL, 65, 72 mmol, 1éq) est ajouté goutte par goutte pendant 20min. La réaction est agitée pendant 4 h. Le mélange réactionnel est filtré et la phase organique est évaporée sous vide. Le produit obtenu est enfin repris au dichlorométhane, filtré à nouveau pour éliminer les sels résiduels puis concentré sous vide. Une purification sur chromatographie flash (cyclohexane/acétate d'éthyle ; 7/3) donne le produit (5) sous forme de poudre blanche (13,16 g, 83 %).

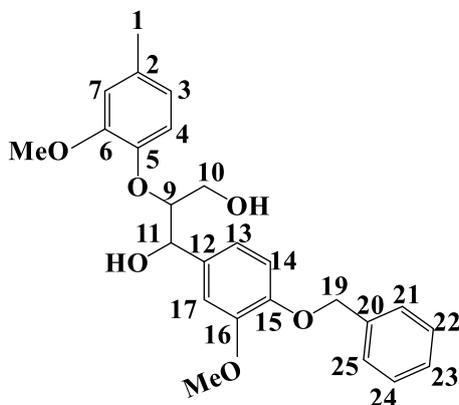


RMN ¹H (CDCl₃): 9,87 (s, 1H, H₁); 7,47-7,57 (H_{aromatiques}); 5,27 (s, 2H, H₉); 3,96 (s, MeO).

RMN ¹³C (CDCl₃): 190,87 (C₁); 153,64 (C₆); 150,14 (C₅); 136,05 (C₁₀); 128,21 (C₁₂₋₁₄); 127,21 (C₁₁₋₁₅); 126-127 (C₃₋₄); 112-109 (C₇); 70,91 (C₉); 56,08 (C_{MeO}).

✓ Synthèse de DRBn

Dans un ballon de 250 mL, 4,2 g du composé **(6)** sont dissouts dans 150 ml d'un mélange THF/Eau (3/1). Le mélange est soumis sous une douce agitation à Température ambiante jusqu'à la dissolution totale du composé **(6)**. L'ajout de NaBH₄ (1,41 g, 46,4 mmol, 5éq) se fait progressivement comme dans le cas de la réduction du composé **(3)** pour l'obtention de **DR**. La réaction est suivie par CCM jusqu'à disparition totale de **(6)**. La phase aqueuse est extraite 3 fois par l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution saturée de NaCl, séchées sur MgSO₄ et évaporées sous vide. Une purification sur chromatographie flash (Cyclohexane/acétate d'éthyle ; 7/3) permet d'obtenir le **DRBn** (3,5 g ; 88 %).

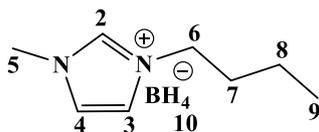


RMN ¹H (CDCl₃): 2,34 (s, 3H, H₁) ; 4,13 (m, 1H, H₉) ; 3,66 (dd, 2H, H₁₀, J=12 Hz); 5,18 (s, 2H, H₁₉) ; 3,79-3,5 (MeO) ; 5 (d, 1H, H₁₁, J=5 Hz) ; 6,5-7,5 (H_{aromatiques}).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 21,2 (C_1) ; 87,4 (C_9) ; 71,2 (C_{19}) ; 60,8 (C_{10}) ; 72,8 (C_{11}) ; 56, 07-55,86 (C_{MeO}) ; 137,4 (C_{19}) ; 151,3-150-147,8-144,7-134,5-133,3 ($\text{C}_{\text{quaternaires}}$) ; 127,4 (C_{23}) ; 128 (C_{22-24}) ; 128,5 (C_{21-25}) ; 118,3-121,2-122,1-109,8-113,2-114,3 ($\text{CH}_{\text{aromatiques}}$)

✓ **Synthèse de $[\text{BMIM}]\text{BH}_4$**

5g de $[\text{BMIM}]\text{Br}$ (1éq, 22.8mmol) sont dissouts dans l'acétonitrile à température ambiante sous un atmosphère d'argon. Ensuite, le NaBH_4 (1.04g, 1.2éq, 27.3 mmol) est introduit. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 h. Après ce temps, le mélange devient blanchâtre et un précipité blanc de NaBr se forme. Les sels sont éliminés par filtration sur verre fritté. Enfin la phase organique est récupérée, séchée sur MgSO_4 puis évaporé sous vide. Le $[\text{BMIM}]\text{BH}_4$ est obtenu sous forme d'un liquide visqueux avec un rendement de 98 %.



RMN ^1H (CDCl_3): 10,21 (s, 1H, H_2) ; 7,65 (d, 1H, H_3) ; 7,35 (d, 1H, H_4) ; 4,32 (t, 2H, H_6 , $J=7$ Hz) ; 4,10 (s, 3H, H_5) ; 1,89 (td, 2H, H_7 , $J=7$ Hz) ; 1,37 (m, 2H, H_8) ; 0,93 (t, 3H, H_9 , $J=7$ Hz) ; 0,1 (q, H_{10} , $J_{\text{H}-10\text{B}}=27$ Hz ; spt, H_{10} , $J_{\text{H}-11\text{B}}=82$ Hz)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 135,35 (C_2) ; 121,82 (C_3) ; 120,25 (C_4) ; 47,86 (C_6) ; 34,73 (C_5) ; 30,21 (C_7) ; 17,21 (C_8) ; 11,48 (C_9).

Références bibliographiques

- [1] Jaime, B.; Henrik, S.; Irene, G.; Edouard, P.; *Annals of Botany* **2015**, *7*, 1053-1074.
- [2] Frederik, R. D.; van, P.; Kris, M.; Ralph, J.; Boerjan, W.; Roeland M. H. M. *Plant Physiology* **2010**, *153*, 1332–1344.
- [3] Kishimoto T.; Uraki Y.; Ubukata M. *Org. Biomol. Chem* **2006**, *4*, 1343-1347.
- [4] Songyan, J.; Blair, J. C.; Xinwen, G.; Conrad Zhang, Z.; John G. E. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1078-1084.
- [5] Adler, E.; Erikson, E.; *Acta Chem. Scand* **1955**, *9*, 341-342.
- [6] Nakatsubo, F.; Sato, K.; Higuchi, T. *Holzforschung*, **1975**, *29*, 165-168.
- [7] Garcia A. L. L.; Carpes M. J. S.; de Oca A. C. B. M. dos Santos M. A. G.; Santana C. C.; Correia C. R. D. J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1050–1053.
- [8] Agency for Toxic Substances and Disease Registry; *U.S. Public Health Service*; **1992**.
- [9] Bonner, T. G.; Gabb, E. G.; McNamara, P. *Recl. Trav. Chim.* **1965**, *84*, 1253-1256.
- [10] Galiano-Roth, A. S.; Collum D. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6772-6778.
- [11] Blair, J. C.; Songyan, J.; Z. Conrad, Z.; John G. E. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 426-431.

Chapitre 4.

**Coupure en deux étapes de la
liaison β -O-4 d'un composé
modèle : vers une nouvelle stratégie
de dégradation des lignines.**

Table des matières

Chapitre 4. Coupure en deux étapes de la liaison β -O-4 d'un composé modèle : vers une nouvelle stratégie de dégradation des lignines.

1.	Introduction.....	145
2.	Matériel et méthodes.....	146
3.	Résultats et discussion.....	147
3.1.	Réactivité de DR dans le [BMIM]Br.....	147
3.2.	Réactivité de DR dans le [BMIM]BH ₄	156
3.2.1.	Evaluation du taux de conversion de DR en fonction de la température.....	160
3.2.2.	Evaluation des proportions des éthers d'énols et de EER en fonction de la température.....	161
3.2.3.	Effets de promoteurs acides et basiques.....	163
4.	Traitement des éthers d'énols par m-CPBA.....	168
5.	Saponification des produits issus du traitement de EE par m-CPBA.....	172
6.	Conclusion et perspectives.....	175
7.	Partie expérimentale.....	177
	Références bibliographiques.....	186

Chapitre 4. Coupure en deux étapes de la liaison β -O-4 d'un composé

modèle : vers une nouvelle stratégie de dégradation des lignines.

1. Introduction.

La dépolymérisation des lignines est connue comme un processus très complexe et difficile à contrôler. Quelques soient les conditions et le milieu réactionnel, la solubilité et la réactivité des lignines constituent les principaux paramètres à maîtriser dans les études de délignification en vue de la mise en place d'une méthode de valorisation de ces macromolécules. Dans ce chapitre, nous allons présenter des résultats obtenus sur l'étude de la délignification en deux étapes à partir d'une molécule modèle (**DR**). L'objectif est d'optimiser des conditions permettant la rupture de la liaison β -O-4 et d'identifier chimiquement les produits de dégradation afin de comprendre les mécanismes mis en jeu. L'avantage de cette approche est de s'affranchir de tous systèmes réactifs qui peuvent interférer dans le processus. Cette démarche basée sur deux étapes va nous permettre de simplifier les analyses et l'interprétation des résultats. Elle consiste dans un premier temps à mettre en place des conditions optimales de déshydratation du dimère **DR** en utilisant le [BMIM]Br ou le [BMIM]BH₄ comme milieux réactionnels afin de produire des éthers d'énols. Ces composés sont en effet connus comme des intermédiaires pour la rupture de la liaison β -O-4 dans les processus d'acidolyse. [1] Cependant, dans les études de délignification dans les liquides ioniques, une fois formés, ces éthers énols sont stables et stoppent donc le processus de rupture de la liaison β -O-4. [2] Dans les lignines industrielles, ces éthers d'énols sont présents. [3] Leur taux et leur répartition dans les lignines traitées dépendent sont liés à ceux des liaisons β -O-4 dans les lignines natives. *Stéphanie et al* en ont évalué environ 31,3 $\mu\text{mol/g}$ de lignine de pin obtenue par un procédé Kraft. [4] Pour cela, une seconde étape consistera à rompre cette liaison à partir d'une réaction d'oxydation des éthers d'énols.

2. Matériel et méthodes.

Dans cette partie un composé modèle a été choisi pour étudier la délignification. Il s'agit d'un dimère formé par une unité phénylpropane liée avec une unité créosol par une liaison de type β -O-4. Ce modèle simple va nous permet de comprendre la réactivité de la chaîne aliphatique et l'effet d'un phénol libre dans le processus de délignification. Elle permettra aussi d'étudier la réactivité des sites non substitués des noyaux aromatiques vis-à-vis des réactions de recondensation. Ce composé modèle a été synthétisé et caractérisé au laboratoire (voir chapitre 3). Le [BMIM]Br et [BMIM]BH₄ ont été utilisés comme milieux réactionnels. Le [BMIM]Br est acheté chez Aldrich et n'a subi aucun traitement avant utilisation alors que le [BMIM]BH₄ a été synthétisé et caractérisé au laboratoire (voir chapitre 3).

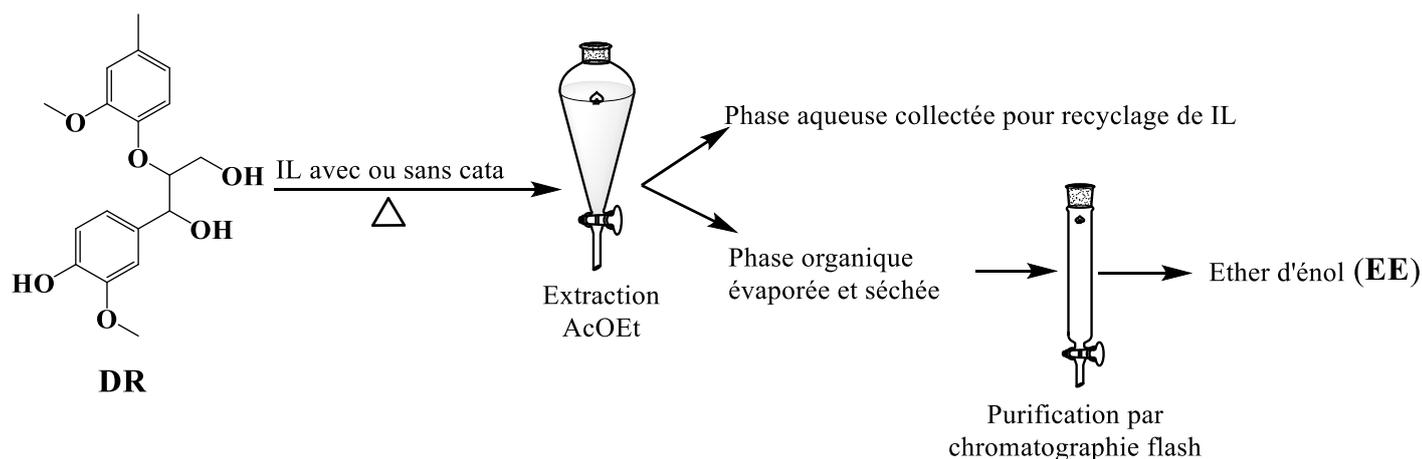


Fig.1. Description schématique de la production des éthers d'énols.

➤ Analyses RMN

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été obtenus sur Bruker Ascend 400 respectivement à 400 MHz et 100,6 MHz dans le CDCl₃ à 20°C. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au pic résiduel du CHCl₃ en ¹H (7.26 ppm) et la raie centrale du CDCl₃ en ¹³C (77.16 ppm).

➤ Conditions d'analyses GC-MS

• Silylation des échantillons

L'échantillon à analyser est dissout en AcOEt/CH₂Cl₂ (1/1, v/v), à la concentration d'environ 1 mg/ml. La solution est séchée sur sulfate de sodium anhydre. La silylation est réalisée à température ambiante en mélangeant 10 µl de solution échantillon avec 100 µl de N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA, Aldrich) et 10 µl de pyridine (GC grade). L'échantillon silylé est injecté au bout d'une heure dans un ensemble de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM).

• Analyse CPG-SM

L'échantillon triméthylsilylé (TMS) est injecté (1 µl) dans un ensemble CPG-SM Varian 4000, équipé d'un passeur automatique (combipal), d'un injecteur fonctionnant en mode splitless (280°C) et d'une trappe ionique fonctionnant en impact électronique (70 eV), avec la source à 220°C, l'interface à 280°C et explorant la plage de m/z 50 à 800. La colonne employée est une colonne capillaire VF-1ms 15 m x 0.25 mm d.i. (épaisseur de film 0.25 µm) (Agilent Technologies, les Ulis, France) et fonctionnant en gradient de température (de 45°C à 110°C à + 30°C/min, puis de 110 à 280 à + 3°C/min), avec l'hélium comme gaz vecteur (débit 1.5 ml/min). Les dérivés TMS sont identifiés à partir de leur spectre de masse.

3. Résultat et discussion

3.1. Réactivité du DR dans le [BMIM]Br

Nous avons démarré par l'étude de la réactivité du **DR** dans le [BMIM]Br. La réaction se déroule à 130 °C pendant 4 h, conditions qui nous permettent d'avoir une excellente solubilisation du dimère. Le suivi de la réaction par CCM a montré que seule une faible quantité de **DR** a été convertie. Après extraction à l'acétate d'éthyle du mélange réactionnel, nous avons constaté la formation d'une fraction insoluble. Il s'agirait de produits issus de réactions de recondensation.

Nous n'avons pas cherché à aller plus loin dans l'étude analytique sur cette fraction mais l'optimisation de la réaction prendra en compte la nécessité de minimiser la masse de cette fraction insoluble. La fraction soluble a été analysée par RMN après séparation des produits correspondants aux fractions principales par chromatographie flash avec comme éluant, un mélange Cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3). La figure ci-dessous montre le spectre RMN ^1H (CDCl_3) de la première fraction contenant l'éther d'énol **EE'**.

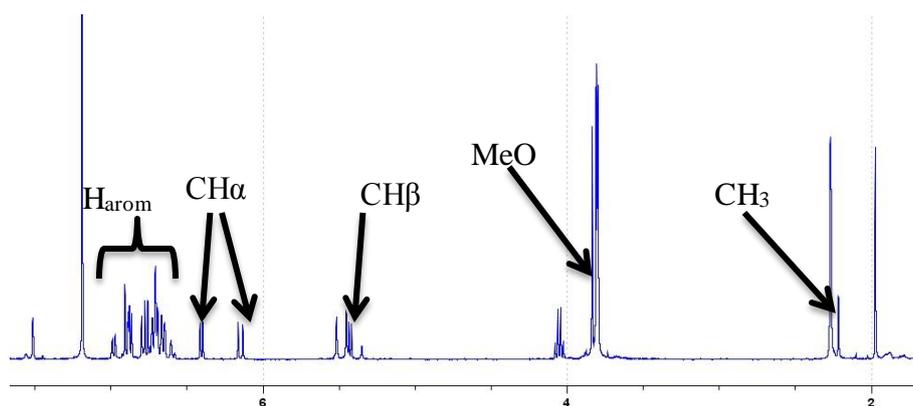


Fig.2. Spectre RMN ^1H de **EE'**

La première fraction est constituée de deux produits isomères conduisant à l'observation de deux séries de signaux en RMN proton. Le spectre RMN ^1H de **EE'** montre deux singulets à 2,4 ppm intégrant pour 3 protons. Il s'agit d'un signal associé aux protons du groupement méthyle du crésol. Ce signal montre bien que le produit porte toujours la liaison $\beta\text{-O-4}$. Ceci se confirme par la présence des singulets vers 3,7 ppm qui caractérisent la présence des MeO. Par ailleurs, les deux doublets qui sortent à 6,15 et 6,24 ppm avec respectivement 12 et 7 Hz comme constantes de couplage sont typiques à des protons portés par un carbone sp^2 . Afin de déterminer la structure de ces deux isomères, nous avons réalisé une analyse RMN 2D de cette fraction.

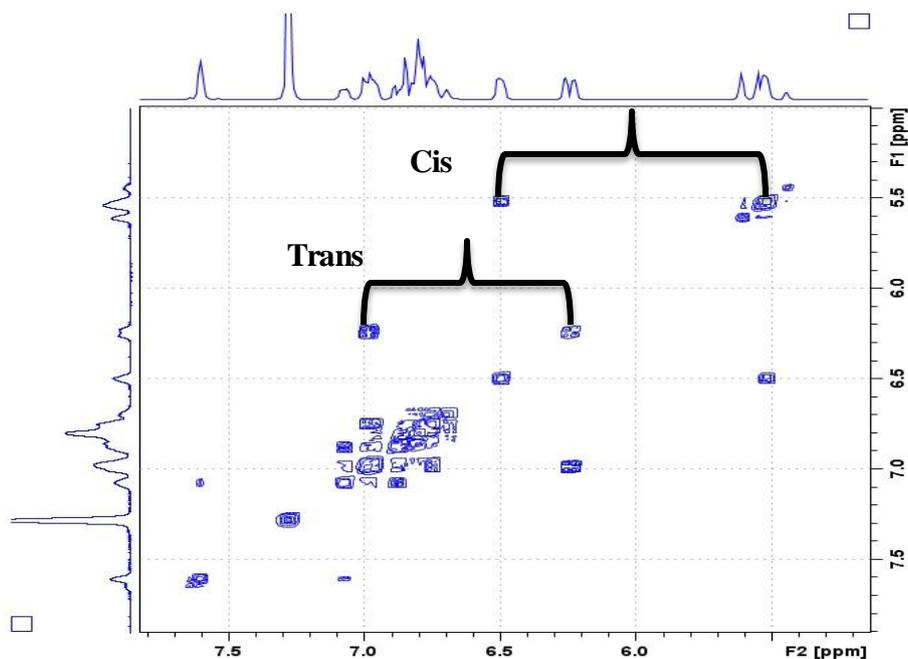


Fig.3. Spectre RMN COSY de EE'

L'analyse du spectre RMN COSY montre que chacun de ces protons éthyléniques est couplé avec un proton éthylénique dont les signaux sortent aussi sous forme de doublet avec les mêmes constantes de couplage. Ce résultat montre que ces deux produits sont bien des isomères. Ces produits sont issus non de la déshydratation de DR mais de la perte d'une molécule de formaldéhyde avec en RMN ^1H disparition du signal correspondant du CH_2 en position gamma. Cet enchainement est en parfait accord avec structures isomères présentées sur la figure 4. La différence de constante de couplage observée pour les protons de la double liaison est attribuable aux deux isomères de géométrie de la double liaison. Les attributions de tous les signaux sont dans la partie expérimentale avec le calcul des constantes de couplage des différents massifs spectraux.

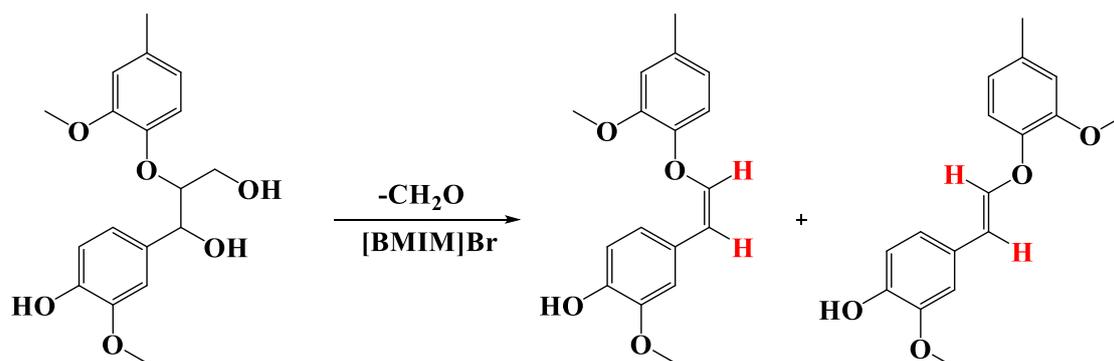


Fig.4. Structures chimiques des deux isomères cis et trans de **EE'** dans le [BMIM]Br

Ces éthers d'énols (**EE'**) formés se trouvent en mélange sous forme d'isomère cis et trans. L'isomère trans correspond à celui qui a la plus grande constante de couplage et le cis la plus petite. L'analyse RMN de la deuxième fraction correspondant au produit de conversion (**EE**) est aussi faite dans le CDCl_3 . Le spectre RMN ^1H enregistré est représenté sur la figure ci-dessous.

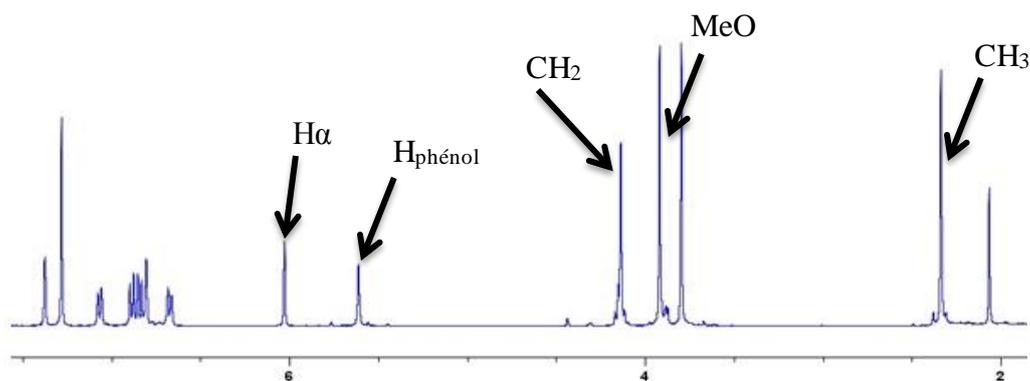


Fig. 5. Spectre RMN ^1H de **EE**

Contrairement à **EE'**, le spectre RMN ^1H de **EE** correspond à un seul produit. Le spectre montre deux singulets à 6,11 et 5,60 ppm. Ces signaux intégrant chacun pour 1 proton correspondent respectivement à un proton porté par un carbone en alpha et un proton phénolique. La présence en plus d'un signal à 2,4 ppm associé au méthyle du créosol montre bien que le produit porte aussi la liaison $\beta\text{-O-4}$. L'analyse de la zone correspondant aux protons des noyaux aromatiques confirme que cette fraction ne contient qu'un seul produit. A rajouter à cela, un signal typique d'un CH_2 sort à 4.20 ppm sous forme d'un singulet.

Afin de déterminer l'enchaînement de la chaîne carbonée, nous avons enregistré les spectres RMN au ^{13}C . Sur la figure 6, nous avons superposé le spectre RMN au ^{13}C (en bleu) et la séquence DEPT135 (en rouge).

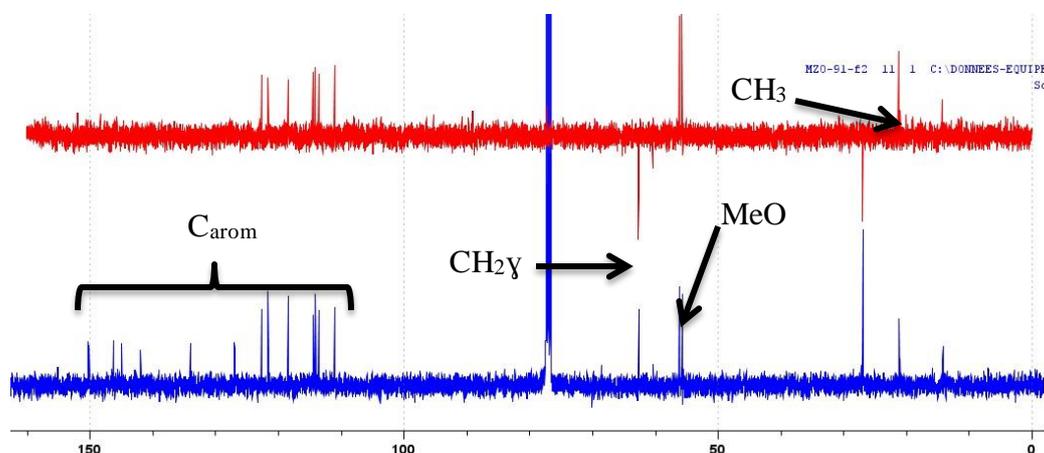


Fig.6. Superposition des spectres RMN au ^{13}C et de la séquence DEPT135 de **EE**

Sur le spectre bleu, on compte 14 signaux entre 110 et 150 ppm. Douze signaux correspondent aux carbones des deux noyaux aromatiques et deux associés à des carbones sp^2 . Sur la séquence DEPT135, 7 signaux apparaissent en mode positif dont 6 attribués au CH aromatiques et à 1 CH sp^2 . Les 7 autres carbones qui n'apparaissent plus sur la séquence DEPT135 correspondent donc à des carbones quaternaires dont 6 attribués aux deux noyaux aromatiques et 1 correspondant à un autre carbone sp^2 . A 62, 9 ppm, un signal qui sort en mode négatif sur la séquence DEPT135 est attribué CH_2 en position gamma. Les deux signaux qui sortent vers 55 ppm sont typiques 2 OMe des deux noyaux aromatiques. D'après ces interprétations, on peut dire que le produit majoritaire a subi une déshydratation sans perdre la chaîne latérale. La figure 7 représente une partie de la superposition des séquences HSQC en bleu et HMBC en rouge. L'interprétation de ces spectres va nous permettre d'identifier l'environnement chimique des protons et des carbones observés dans les spectres classiques en se basant sur les corrélations entre carbones et protons.

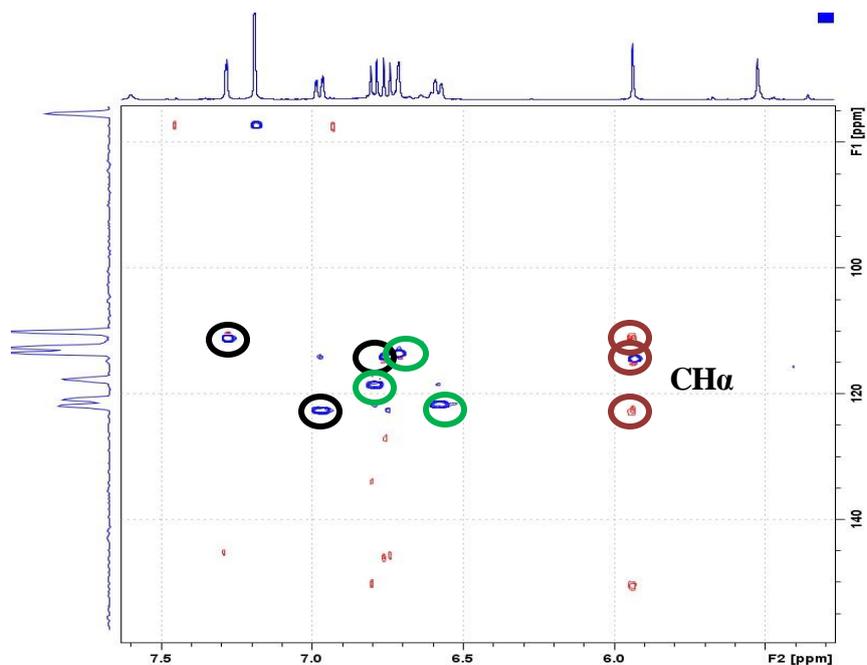


Fig.7. Superposition des spectres HSQC (bleu) et HMBC (rouge) de **EE**

Parmi les informations importantes à tirer de l'analyse de ces spectres est l'existence de deux systèmes caractéristiques de noyaux aromatiques tri substitués (en vert et en noir). Les corrélations HMBC observées pour le signal du proton à 5, 7 ppm confirment bien la position benzylique de ce proton. Ces données RMN permettent de confirmer la structure chimique de **EE** présentée sur la figure 8.

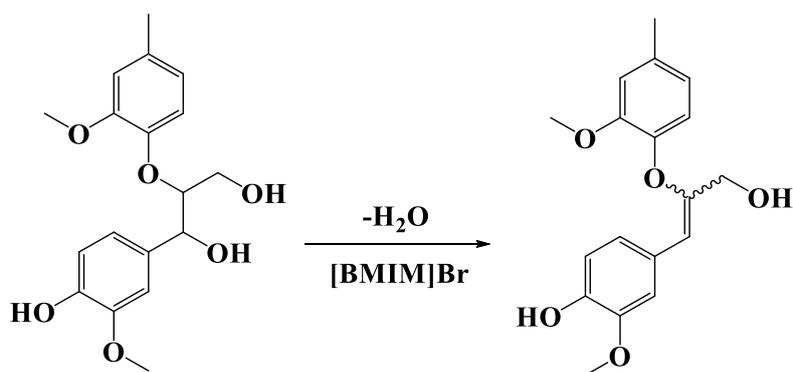


Fig.8. Schéma de formation de **EE** sans le [BMIM]Br

Les attributions de tous les signaux sont dans la partie expérimentale avec le calcul des constantes de couplage. Les résultats RMN ont été confirmés par des analyses de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) après silylation.

Ces derniers ont permis d'une part de confirmer les structures moléculaires des éthers d'énols, mais aussi de les séparer et de les quantifier. La figure ci-dessous représente le chromatogramme GC enregistré après silylation d'un échantillon.

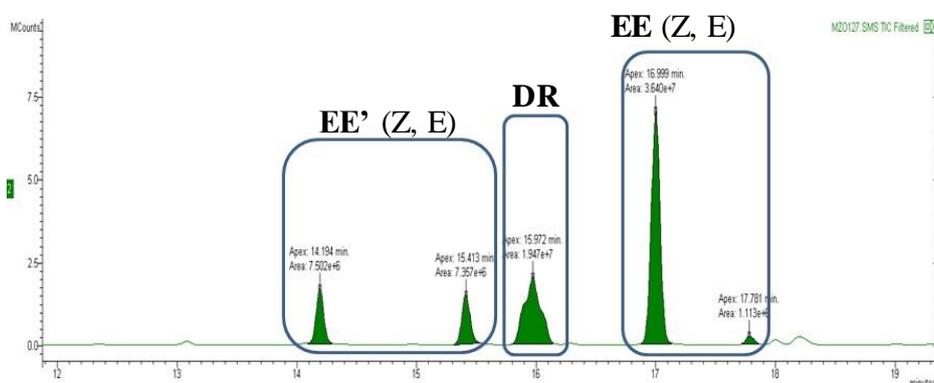


Fig.9. Chromatogramme GC du milieu réactionnel.

Cinq signaux bien séparés sont observés dont celui à 15 min est mal résolu. Il s'agit en fait d'un chevauchement de deux signaux qui sortent plus précisément à 15, 92 et 16,0 min correspondant chacun à un produit. Pour en savoir plus sur la nature de ces deux composés, nous avons extrait leurs spectres de masse afin de les analyser. La figure 10 représente une superposition des deux spectres.

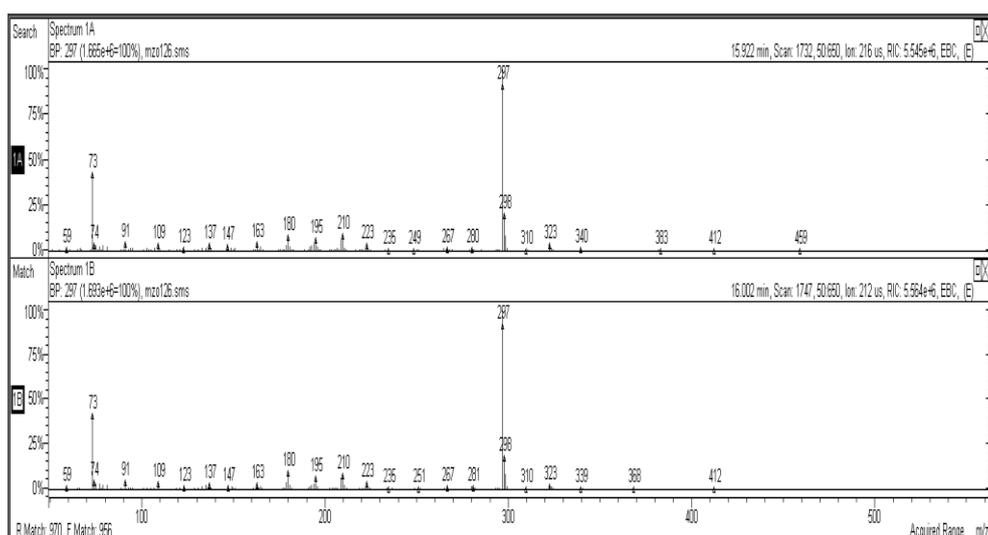


Fig.10. Superposition des spectres des masses des deux isomères de DR (érythro/Thréo)

Nous constatons que les deux spectres présentent exactement la même fragmentation. Le pic de l'ion moléculaire qui devrait sortir à 550 m/z n'est plus visible sur le spectre. Le pic de base à 297 m/z correspond à l'ion benzylique G-CHOTMS. Le créosolOTMS présente un pic moins intense qui sort à 210 m/z. Ces résultats montrent bien que le produit de départ se présente sous ses deux formes isomères érythro/thréo.

Pour les pics qui sortent respectivement à 14, 21 min et 15, 44 min, nous avons extrait leurs spectres pour les analyser. La figure 11 est une superposition des deux spectres des masses correspondant aux deux produits séparés.

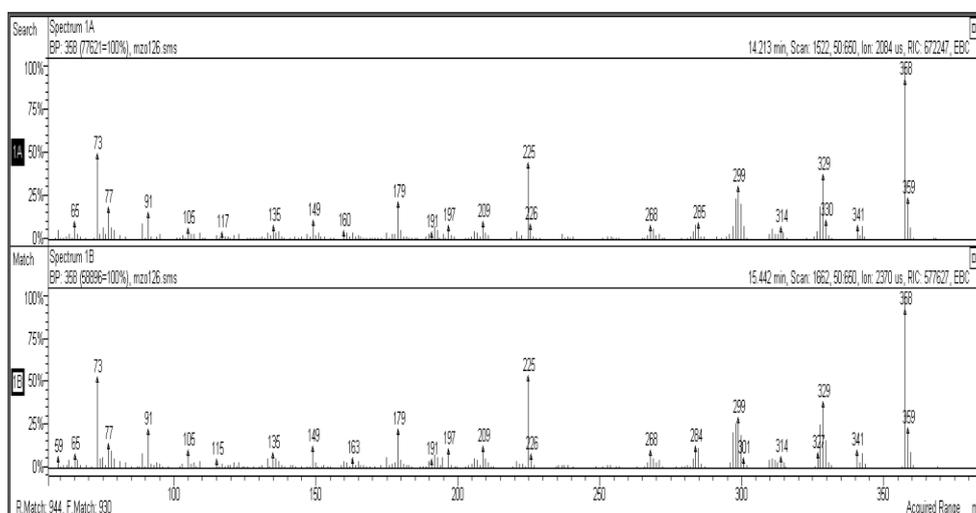


Fig.11. Superposition des spectres de masses des deux isomères (Z, E) de EE'

Pareillement, on constate que les deux spectres présentent la même fragmentation. Le pic de l'ion moléculaire qui est aussi le pic de base sort à 358 m/z correspond au dimère de départ ayant perdu une molécule de formaldéhyde. Le pic à 329 et 299 m/z correspondent respectivement à une perte de 30 et 60 unités m/z par rapport au produit de départ. Il s'agit de la déméthylation successive des noyaux aromatiques. Les masses et la fragmentation fournies par ces spectres confirment bien les structures chimiques des deux isomères Cis et Trans des deux isomères de EE'.

Pour finir l'interprétation, nous avons extrait les spectres des masses des deux composés qui sortent à 16,99 et 17,79 min. la figure 12 représente la superposition de ces deux spectres de masse.

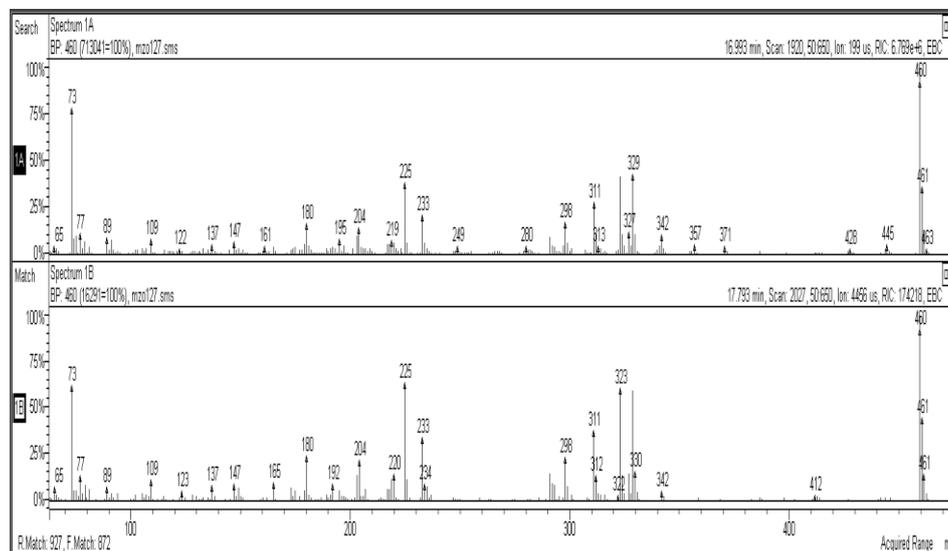


Fig.12. Superposition des spectres des masses de deux isomères (Z, E) de **EE**

Comme les cas précédents, les deux spectres de la figure 12 présentent la même fragmentation. Il s'agit donc du même composé sous forme de deux isomères. Le pic de base est à 460 m/z correspondant également au pic de l'ion moléculaire du produit de départ déshydraté sans perte de molécule de formaldéhyde. Ce résultat confirme bien les résultats des analyses RMN. L'observation d'un seul isomère dans les analyses RMN s'explique par la sensibilité respective des deux méthodes d'analyses. Un de ces deux isomères est donc majoritaire. Le [BMIM]Br joue à la fois le rôle de solvant et de catalyseur lors du processus de déshydratation de **DR** pour former **EE** et **EE'**. Deux cas sont donc envisageables. Soit le IL joue le rôle d'acide de Lewis, soit il joue le rôle d'un acide de Bronsted grâce à son proton en position 2. Dans les deux cas, le liquide ionique catalyse la réaction de déshydratation du composé de départ. La figure suivante représente le schéma de la formation des éthers énols dans le [BMIM]Br.

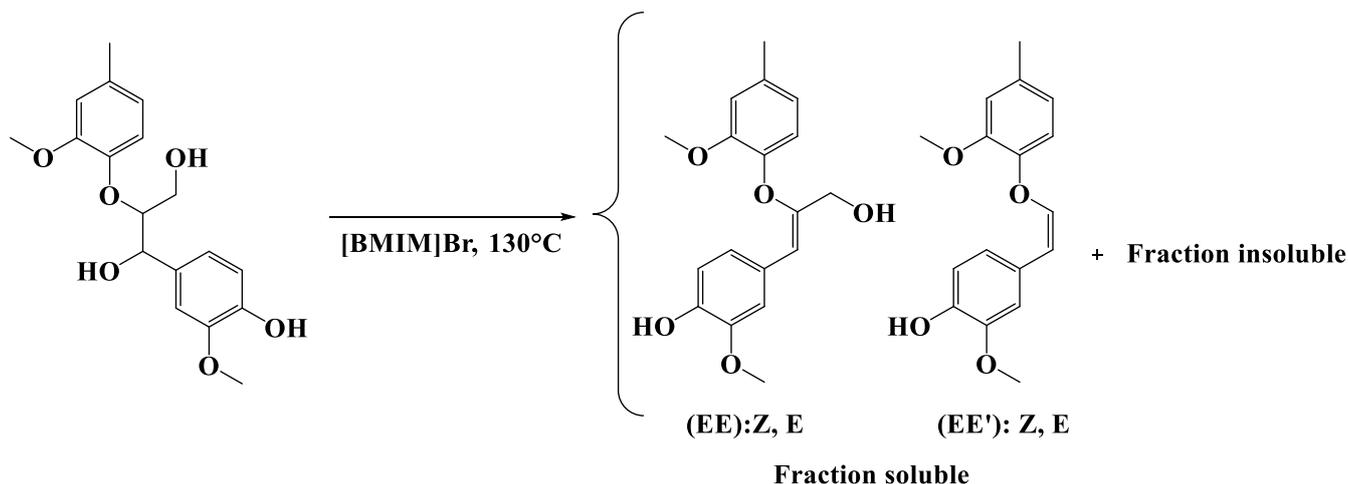


Fig.13. Schéma de la réaction de formation des éthers d'énols dans le [BMIM]Br

Nous retenons ici que le [BMIM]Br est un bon solvant pour solubiliser le dimère modèle **DR** moyennant une température de réaction supérieure à la température de fusion du IL. Il permet aussi de le convertir en éthers d'énol. Toutefois, quelques contraintes sont liées à son utilisation. La première concerne la conversion du produit de départ qui reste faible même à température élevée. La seconde concerne la formation de fraction insoluble qui peut être liée à la formation de produits de recondensation. Ces deux contraintes doivent nous amener à travailler avec des temps de réaction plus longs ce qui peut par contre favoriser la formation d'insolubles. La dernière contrainte concerne l'étape d'extraction des produits de conversion. En effet, plusieurs lavages de la phase organique sont nécessaires afin de se débarrasser au maximum du IL. Cette contrainte peut limiter l'étape de recyclage du [BMIM]Br.

3.2. Réactivité du DR dans [BMIM]BH₄

Les essais menés dans le [BMIM]BH₄ liquide à température ambiante, ont montré une excellente solubilité du produit de départ même à des températures inférieures à 100 °C. Dans les mêmes conditions que précédemment, la réaction de conversion ne conduit pas à la formation de fraction insoluble. Ce résultat nous permet d'exclure des éventuelles réactions de recondensation.

Nous avons constaté aussi que dans l'étape d'extraction, le IL passe entièrement dans la phase aqueuse sans avoir recours à des opérations de lavage de la phase organique. Il s'agit d'une bonne nouvelle pour les opérations de recyclage du IL.

Les réactions sont suivies par CCM pendant au maximum 24 h avec des températures variées. Les résultats CCM montrent trois produits de conversion. Après extraction et séparation des produits, des analyses RMN ont montré qu'il s'agit **EE et EE'** et d'un autre nouveau produit que nous appellerons **EER**. Le tableau ci-dessous montre les structures des produits obtenus après avoir varier la température.

T(°C)	t(h)	Conversion	Produits majoritaires	Produits minoritaires
80	24	Partielle	EE, EE' et EER	DR
100	24	Partielle		
110	24	Partielle		
130	4	Totale	EE	EE' et EER

Tableau.1. Différents produits de conversion de **DR** dans le [BMIM]BH₄ en fonction de la température.

D'après ce tableau récapitulatif, nous constatons que nous obtenons les mêmes produits de conversion (**EE, EE'** et **EER**) jusqu'à 110 °C avec une conversion qui reste partielle pour 24 h de réaction. Deux de ces deux produits sont déjà connus (**EE et EE'**) et le nouveau (**EER**) attire notre curiosité. Nous l'avons donc isolé et analysé par RMN dans le CDCl₃. Le spectre proton est représenté sur la figure 14

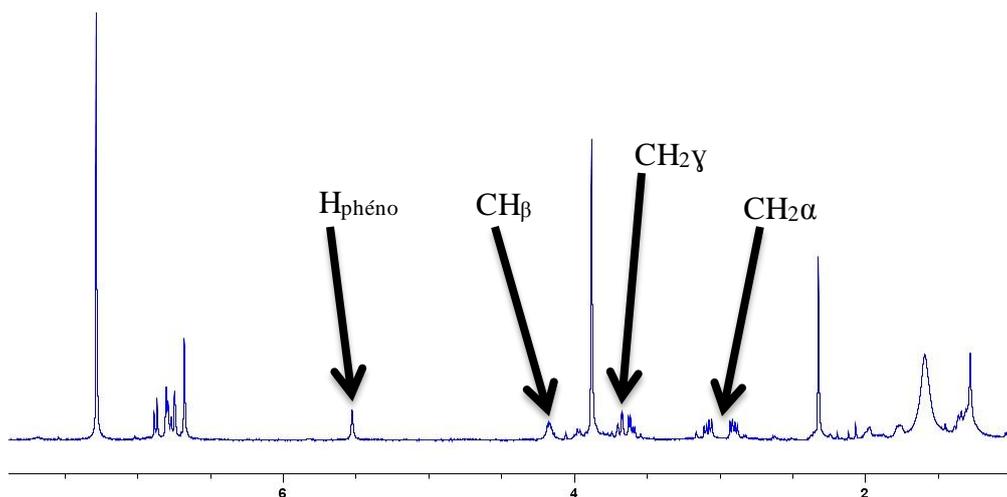


Fig.14. Spectre RMN ¹H de **EER**

Le spectre montre les signaux correspondants aux protons des noyaux aromatiques entre 6,5 et 7,5 ppm. Le singulet qui sort à 5,52 est attribué au proton phénolique. Vers 4,17 ppm, un signal qui sort sous forme de massif intégrant pour 1 proton est typique au proton porté par le carbone asymétrique en bêta. Ensuite, on peut observer 2 systèmes de 2 protons chacun sous forme de **AB** à 3,6 et 3 ppm chacun étant couplé avec le proton attribué au H_β attribuables à des CH₂ en α et γ . Afin de faire l'attribution de ces deux systèmes, nous avons superposé les séquences HSQC (bleu) et HMBC (rouge) sur la figure 15.

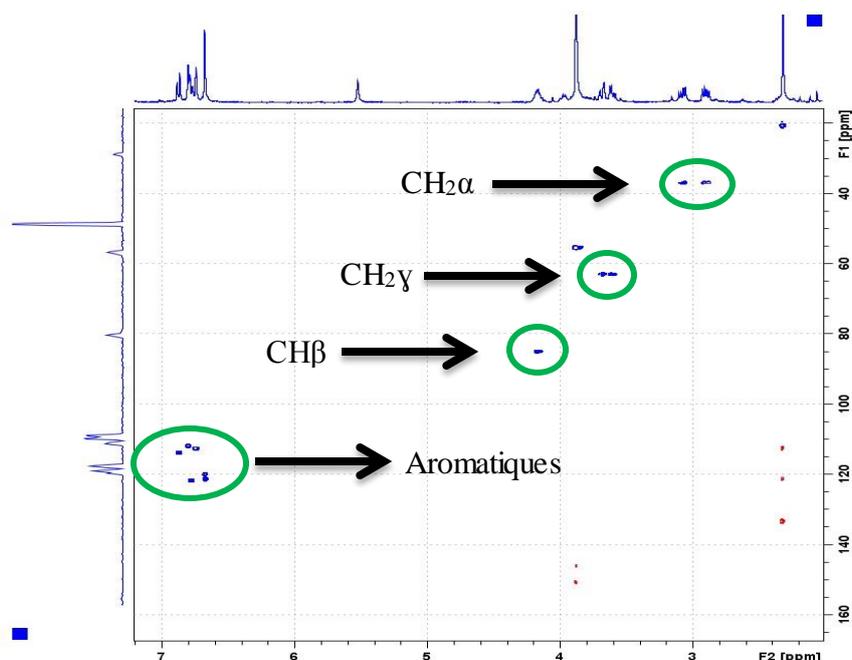


Fig.15. Superposition des spectres HSQC (bleu) et HMBC (rouge) de **EER**

Sur le spectre HSQC on voit clairement les taches de corrélations entre protons et carbones des deux noyaux aromatiques. Nous voyons que les deux systèmes de deux protons en position alpha et en position gamma présentent deux taches de corrélation. Pour le système qui caractérise la position gamma, les deux protons sortent à 3,61 et 3,64 ppm et sont portés par un carbone sortant à 63,4 ppm alors que le système correspondant à la position alpha, les deux protons sortent à 2,90 et 3,03 ppm et sont portés par un carbone dont le signal sort à 37,5 ppm. Sur le spectre HMBC, nous ne voyons pas de taches de corrélation de ces protons dans la zone des carbones aromatiques à cause d'un faible temps d'acquisition. Ces attributions sont en parfaite accord avec la structure chimique de **EER** que nous avons donné sur la figure 16.

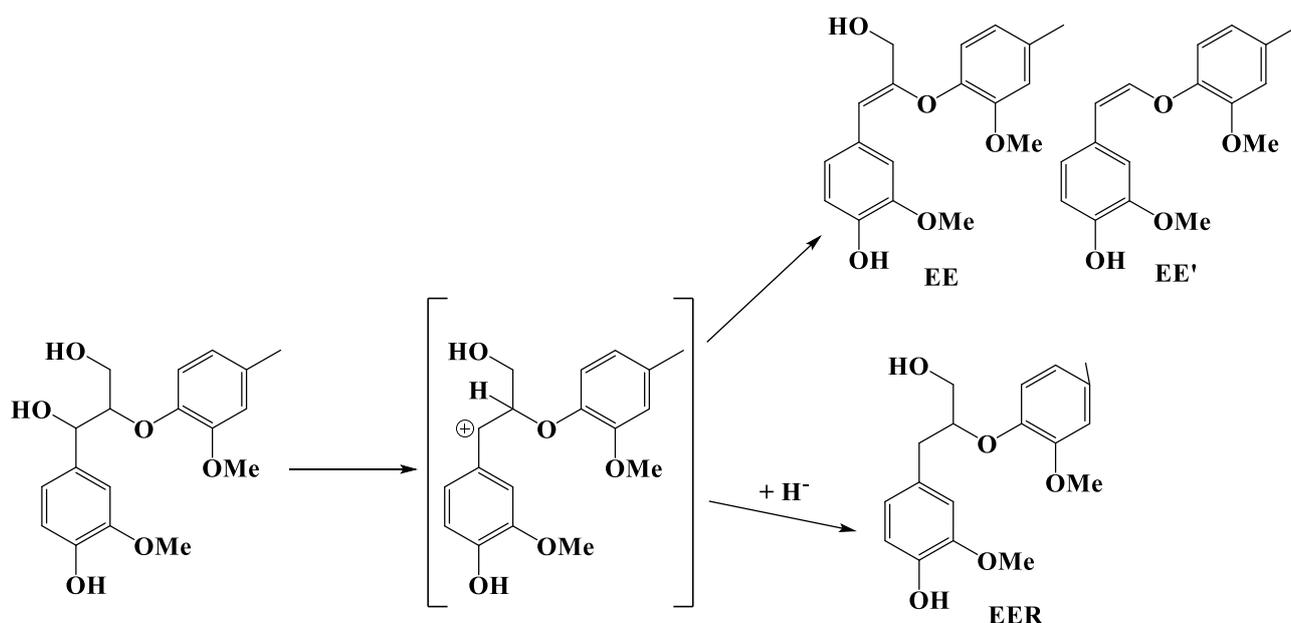


Fig.16. Schéma de la formation de **EER** et des éthers d'énols (**EE**, **EE'**) dans le [BMIM]Br. La formation des produits de la réaction passe par la formation d'un carbocation en position alpha catalysé par le caractère acide du IL. [5] Par contre la présence de BH₄⁻ dans le milieu permet de libérer un hydruure (H⁻) et de réduire le carbocation par attaque nucléophile. Nous retenons dans cette partie que la réaction à 130 °C a permis de former très majoritairement le **EE** en un temps très réduite (4 h) avec une conversion totale de **DR**.

On constate également que dans ces conditions, il n'y a pas eu ni compétition entre la formation des deux éthers d'énols et le **EER** ni formation d'insolubles. Ces résultats montrent que l'utilisation du bromohydrure comme contre-ion de l'imidazolium n'a que peu d'influence sur le caractère acide de Lewis du IL mais permet d'avoir potentiellement réduction des produits primaires de la réaction et d'éviter les réactions de recondensation, probablement induites, dans le cas de [BMIM]Br, par la formation possible de HBr dans le milieu. D'autre part, la chélation du bore par des atomes d'oxygènes des 2 groupements hydroxyles de la chaîne latérale favorise la formation du composé de déshydratation **EE**. Nous verrons par la suite que la formation exclusive de cet éther d'énol est un avantage pour la coupure de la liaison β -O-4 en plus d'éviter le relargage de formaldéhyde dans le milieu réactionnel.

3.2.1. Evaluation du taux de conversion de **DR** en fonction de la température

Après avoir identifié les produits de conversion, nous avons évalué le taux de conversion du produit de départ en fonction de la température. Le but est de trouver la température idéale qui va permettre le maximum de conversion de **DR** en éthers d'énols sans qu'il n'y ait formation d'insolubles. La figure 17 représente les résultats obtenus pour des réactions suivies régulièrement par CCM pendant au maximum 24 h. La conversion représente le rapport entre la masse de **DR** pesée après la réaction et celle introduite avant la réaction.

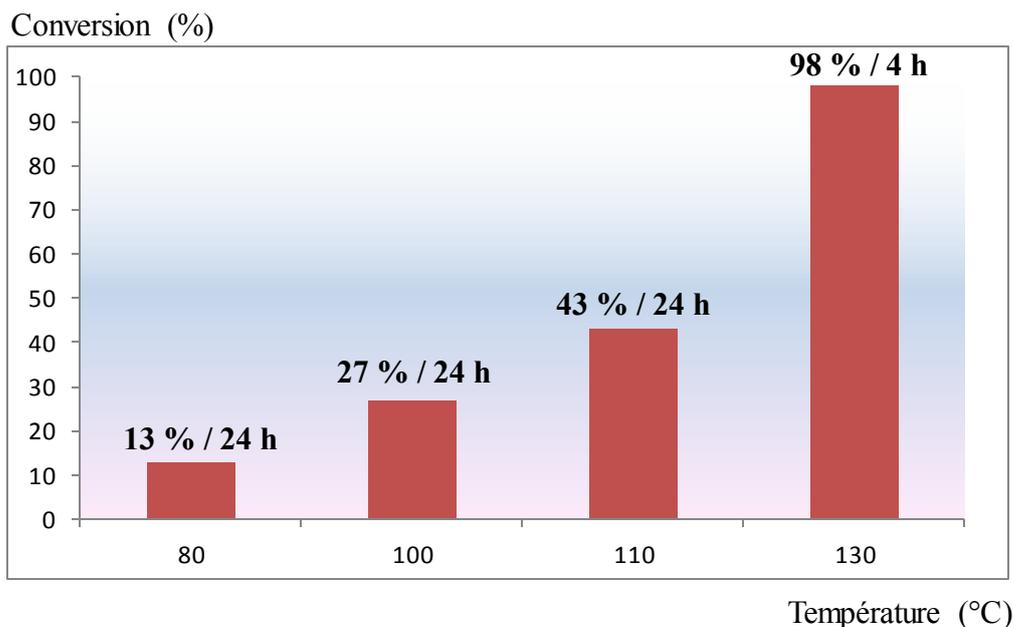


Fig.17. Evolution du taux de conversion de **DR** en fonction de la température dans le [BMIM]BH₄

Le graphe montre un taux de conversion de **DR** qui augmente avec la température mais reste toujours inférieur à 50 % même jusqu'à 100 °C pour des réactions de 24 h. Un taux de conversion supérieur à 98 % est obtenu à 130 °C en 4 h. Ce rendement de conversion correspond à la valeur moyenne obtenue après plusieurs répétitions en tenant compte des pertes éventuelles lors de l'extraction et des erreurs de pesée pour des expériences faites sur des petites quantités de produits de départ. Au-delà de cette température, il se forme des fractions insolubles. Nous pouvons retenir de ces résultats que la température présente une influence importante sur le taux de conversion du **DR**. Trois composés ont été identifiés comme les seuls produits issus de la conversion de **DR**. Il s'agit des éthers d'énols (**EE** et **EE'**) ainsi que du produit réduit **EER**.

3.2.2. Evaluation des proportions des éthers d'énols et de **EER** en fonction de la température

Nous avons voulu voir l'influence de la température sur la compétition entre la formation des éthers d'énols et celle de **EER**.

C'est pourquoi nous avons évalué les rendements globaux en éthers d'énols et en **EER**. Ces proportions correspondent à la valeur moyenne obtenue après plusieurs répétitions en tenant compte des pertes éventuelles lors de l'étape d'extraction et des erreurs de pesée pour des expériences faites sur des petites quantités de produits de départ. L'objectif est de repérer les conditions qui nous permettent d'orienter la réaction vers la formation majoritaire d'éthers d'énols.

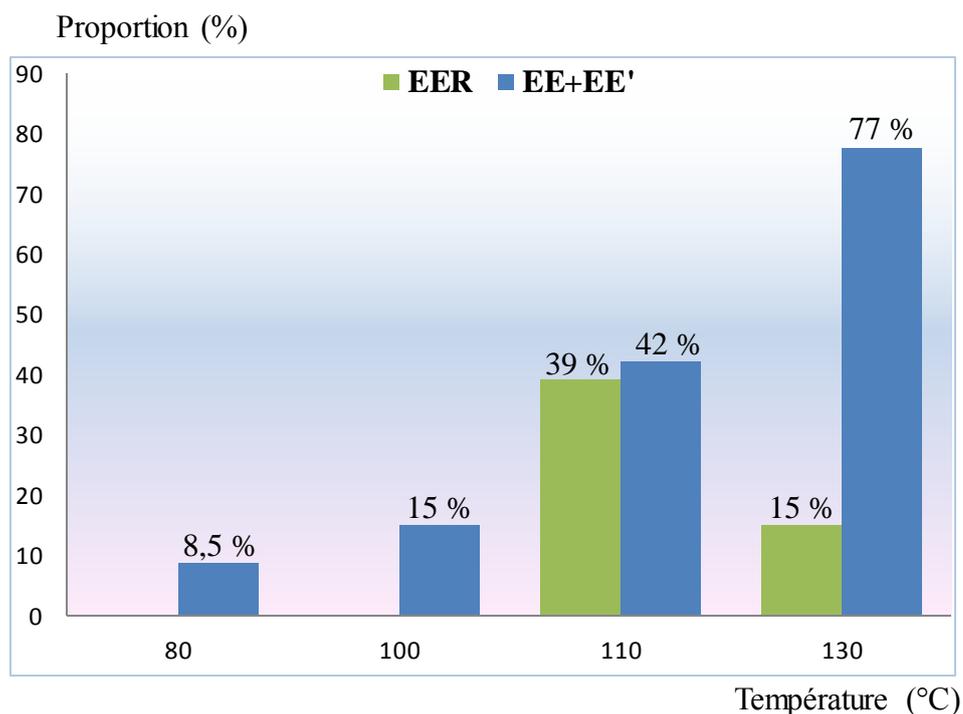


Fig.18. Evolution des proportions des éthers d'énols et **EER** en fonction de la température dans le [BMIM]BH₄

Ces résultats montrent que la conversion de **DR** commence à faible température alors que la formation de **EER** ne démarre qu'à des températures supérieures à 100 °C. Le rendement maximum de **EER** est enregistré à 110 °C (inférieur à 50 %) alors que celui des éthers d'énols qui augmente avec la température atteint un maximum à 130 °C (77,5 %). Nous pouvons retenir donc que la température joue un rôle sur les deux réactions de compétition entre formation d'éthers d'énols et **EER**.

3.2.3. Effets de promoteurs acides et basiques.

La température de 130 °C nous a permis de convertir quasi-totalement le **DR** dans le [BMIM]BH₄. Dans ces conditions, les éthers d'énols sont formés majoritairement et aucun indice de réactions de condensation n'a été observé. Afin d'optimiser des conditions qui permettent de former sélectivement le **EE**, nous avons décidé d'étudier l'influence de quelques acides et bases. Quatre acides ont été testés en quantité inférieure ou égale à 1 éq. Il s'agit de l'acide paratoluènesulfonique (APTS), l'acide méthanesulfonique (CH₃SO₃H), l'étherate de trifluorure de bore (BF₃,Et₂O) et la montmorillonite (K10). Pour les bases, nous avons travaillé avec l'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et carbonate de potassium (K₂CO₃). L'ajout d'une quantité non négligeable d'acide ou de base (jusqu'à 1 équivalent par rapport au produit de départ pour 10 éq de IL) risque d'avoir un impact important sur la nature exacte du milieu du fait d'échanges possibles entre anions et de la réactivité de l'ion bromohydrure. C'est pourquoi nous avons choisi différents acides et bases soit de Brönsted soit purement de Lewis. Le temps et la température des réactions sont choisis de façon à obtenir une conversion totale du produit de départ. Les réactions sont suivies par des analyses CCM et RMN pour s'assurer de la nature des produits de conversion. Des résultats obtenus sont représentés sur le tableau suivant.

Conditions	Acide	t (H)	T (°C)	Eq (acide)	Produits majoritaires
[BMIM]BH ₄ (10 éq)	APTS	24	130	1	EE, EE' et insolubles
[BMIM]BH ₄ (10 éq)	K10	4	80	10 %	EE, EE'
[BMIM]BH ₄ (10 éq)	CH ₃ SO ₃ H	24	80	1	EE, EER
[BMIM]BH ₄ (10 éq)	BF ₃ ,Et ₂ O	24	80	1	Créosol et créosol déméthylé
[BMIM]BH ₄ (10 éq) /H ₂ O (1/2 éq)	BF ₃ ,Et ₂ O	4	80	1/2	EE
Conditions	Base	t (H)	T (°C)	Eq (base)	Produits majoritaires
[BMIM]BH ₄ (10 éq)	KOH	4	100	1	EE et EE'
[BMIM]BH ₄ (10 éq)	NaOH	4	100	1	Créosol, Cétone de Hibbert, EE et EE'
[BMIM]BH ₄ (10 éq)	K ₂ CO ₃	4	100	1	Créosol, Cétone de Hibbert, EE et EE'

Tableau.2. Influence d'acides et des bases sur la nature des produits de conversion de **DR** dans le [BMIM]BH₄ (La conversion de **DR** est totale)

Ce tableau montre que la nature de l'acide a un effet non seulement sur la cinétique de conversion mais aussi sur la nature des produits de conversion. L'utilisation de l'APTS conduit à la formation des éthers d'énol et d'une fraction insoluble qui n'a pas été analysée. Aucune rupture de la liaison β-O-4 n'a été observée. Cette fraction insoluble pourrait donc être constituée par des produits issus de réaction de recondensation primaire comme l'ont décrit *Takaaki Imai et al.* [6]

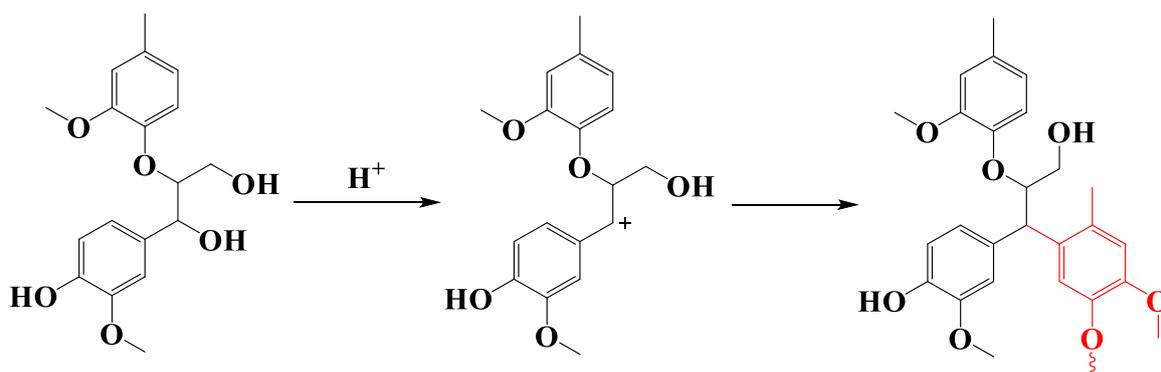


Fig.19. Schéma de réaction de condensation primaire [6]

Le K10 nous a permis de favoriser la formation des éthers d'énol au détriment de **EER** sans qu'il n'y ait formation de fraction insoluble comme dans le cas de l'APTS. Bien qu'il permette de baisser le temps et la température de la réaction, le K10 n'a pas conduit à la formation sélective de **EE**. En plus sa difficulté d'élimination lors du traitement de la réaction n'en fait pas un bon candidat.

Le $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ nous a permis de travailler à températures plus basses et n'a pas conduit à la formation de fraction insoluble. Par contre, en plus du temps de réaction relativement long, son utilisation n'a pas empêché la formation de **EER**. Ce résultat montre que l'ajout d'une quantité d'acide de Bronsted fort n'affecte pas complètement le caractère donneur d'hydrure du borohydrure.

L'utilisation du $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a permis quant à lui d'obtenir rapidement la rupture du $\beta\text{-O-4}$ à des températures basse (80 °C). Nous avons seulement identifié le créosol et son homologue deméthylé comme produit de la réaction. Le spectre RMN ^1H du créosol déméthylé est représenté sur la figure 20.

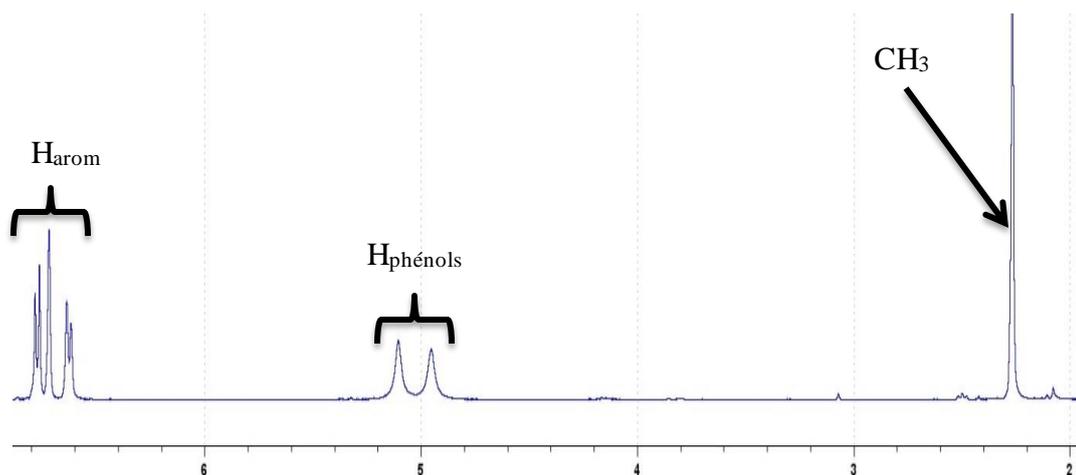


Fig. 20. Spectre RMN ^1H du créosol déméthylé

Ce phénomène de déméthylation du noyau aromatique est inhabituel dans ces conditions. Afin de mieux le comprendre, nous avons fait réagir le créosol dans les mêmes conditions. Le résultat a montré que le créosol a été déméthylé. Cette manipulation nous permet de dire que la déméthylation ne dépend pas du processus de rupture de la liaison $\beta\text{-O-4}$ mais uniquement de la chélation du bore par les oxygènes du noyau aromatique et substitution sur le groupement méthyle du phénol par un nucléophile présent dans le milieu. Un mécanisme similaire explique la rupture de la liaison $\beta\text{-O-4}$ sans qu'il ne nous ait été possible d'identifier clairement les produits de la réaction ni s'il y a eu formation transitoire des éthers d'énols. Bien qu'ayant manifestement permis la rupture de la liaison $\beta\text{-O-4}$, ces conditions ne sont pas satisfaisantes.

Par contre, le rajout de $\frac{1}{2}$ éq de H_2O dans le milieu a permis d'éviter à la fois la rupture de la liaison $\beta\text{-O-4}$ mais aussi la déméthylation. Il a entraîné aussi l'orientation de la réaction vers la formation exclusive de **EE** sans formation de fractions insolubles. Le rôle de l'eau n'est pas facile à expliquer mais la réaction est reproductible.

Le KOH utilisé comme catalyseur a conduit à la formation exclusive des éthers énols alors que le NaOH et le K_2CO_3 ont permis la rupture partielle de la liaison $\beta\text{-O-4}$ et la formation des éthers d'énols identifiés après les avoir séparés par chromatographie flash.

L'absence de formation de **EER** permet de dire que l'utilisation de catalyseurs basique inhibe le caractère réducteur de [BMIM]BH₄.

Les mélanges réactionnels des manipulations en présence de NaOH et K₂CO₃ présentent des spectres RMN identiques. Le spectre présenté sur la figure suivante nous permet de mettre en évidence la rupture de la liaison β -O-4.

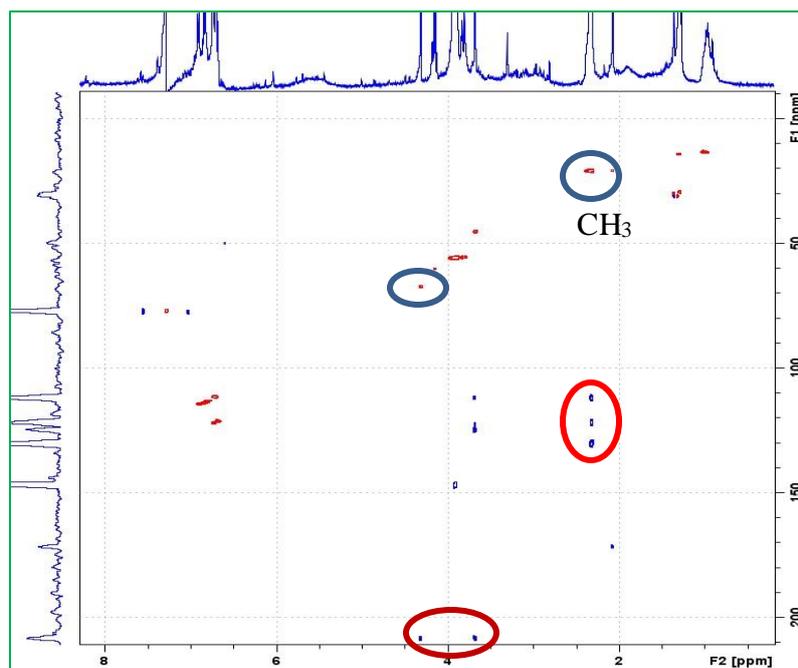


Fig. 21. Superposition du spectre HSQC (rouge) et HMBC (bleu) du mélange réactionnel de **DR** dans [BMIM]BH₄ en présence de NaOH ou K₂CO₃.

La figure permet d'identifier les taches de corrélation entre les protons du CH₃ du créosol avec des carbones aromatiques (entourés en vert). Le créosol peut être libre (obtenu par rupture de la liaison β -O-4) ou lié (cas des éthers d'énols). Par ailleurs, le spectre HSQC montre aussi deux taches de corrélation qui correspondent à deux CH₂ (entourés en bleu) dont les protons de l'un ont des taches de corrélation en HMBC avec des carbones aromatiques (entourés en rouge). Ces protons couplent un carbone d'un groupement C=O d'une cétone (entourés en marron). Cet enchaînement est en parfait accord avec la structure chimique d'une cétone d'Hibbert selon le schéma suivant.

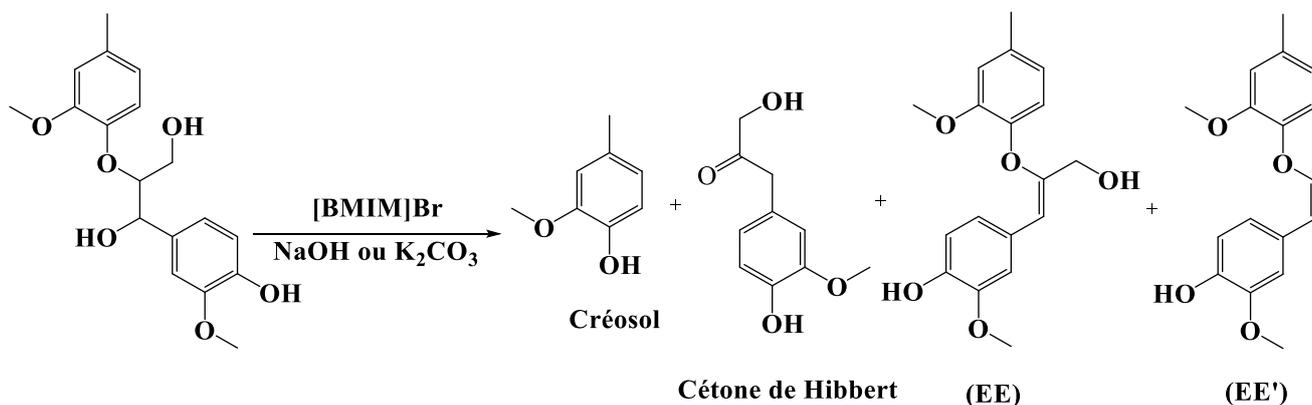


Fig. 22. Schéma de la réaction de **DR** dans le $[BMIM]BH_4$ en présence de $NaOH$ ou K_2CO_3

Compte tenu de ces résultats, nous avons choisi d'utiliser $\frac{1}{2}$ de $BF_3 \cdot Et_2O$ en présence $\frac{1}{2}$ éq de H_2O pour produire exclusivement **EE** très présent dans les lignines industrielles afin de casser la liaison β -O-4 par oxydation au m-CPBA.

4. Traitement des éthers énols par m-CPBA

Le m-CPBA est un peracide très utilisé en synthèse organique pour des réactions d'époxydation. Nous l'avons utilisé pour former des époxydes à partir de **EE**. Ces époxydes un peu particuliers à cause de la présence de la liaison β -O-4 devraient être instables. Dans des travaux de *Josiane Beauhaire* et *Ducrot P-H* non publiés, il a été montré que des époxydes similaires obtenus lors de la synthèse de flavonoles fonctionnalisés subissaient une attaque nucléophile de l'acide chlorobenzoïque formé conduisant à l'ouverture du cycle oxirane et à la formation d'un hémiacétal stable

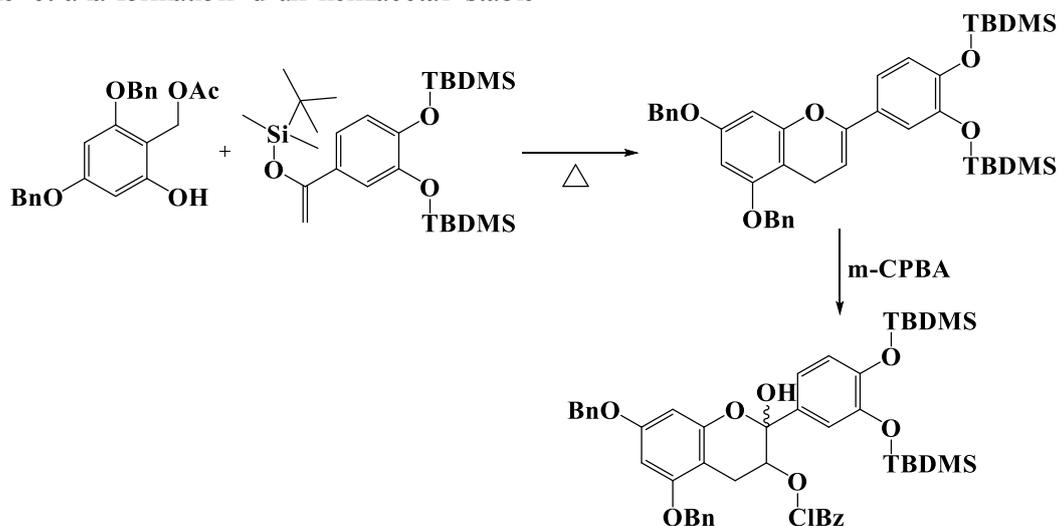


Fig. 23. Mécanisme mis en jeu lors de l'action du m-CPBA sur une double liaison

Dans notre cas, la formation d'un époxyde en position alpha et béta devrait fragiliser la liaison β -O-4 et en milieu acide la liaison β -O-4 devrait être rompue. La réaction entre **EE** et le m-CPBA se déroule à température ambiante dans le dichlorométhane sous une atmosphère d'argon. Au bout d'une nuit, une analyse CCM a révélé la conversion totale de **EE** avec libération de créosol. Les analyses RMN sont faites sur les différentes fractions après séparation sur chromatographie flash afin de confirmer les analyses CCM. La présence du créosol libre dans les produits de conversion constitue le principal indice de la rupture de la liaison β -O-4. La fraction restante du mélange réactionnel est également analysée par RMN. La figure 24 représente la zone du spectre qui donne le maximum d'informations

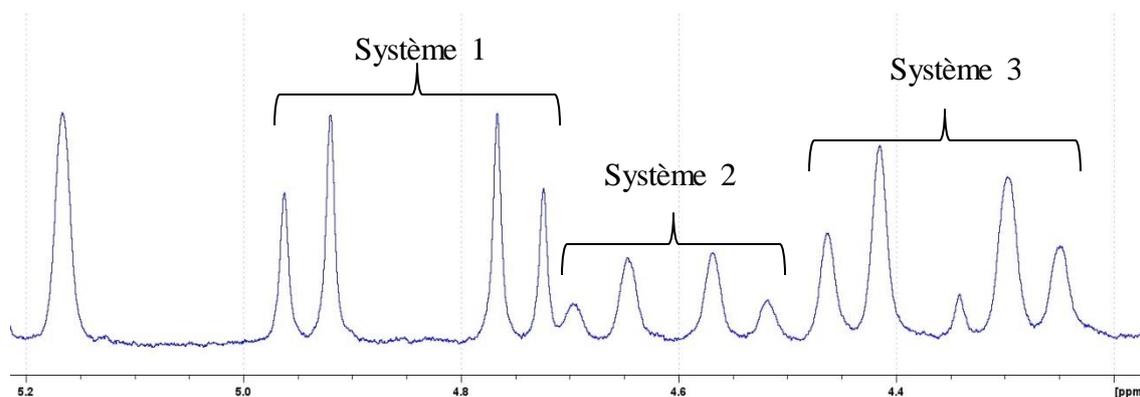


Fig.24. Spectre RMN ^1H du mélange réactionnel après traitement par m-CPBA

Dans cette zone, nous remarquons trois systèmes *AB* formés chacun par deux doublets avec des constantes de couplages égales deux à deux (17, 20 et 20 Hz pour le système 1, 2 et 3) avec un effet de toit. Il s'agirait donc de trois produits différents dont celui qui correspond au système 1 est majoritaire. Ces trois composés portent chacun un CH_2 à proximité d'un centre asymétrique. Les spectres ^{13}C ont montrés la présence de trois CH et deux $\text{C}=\text{O}$ d'esters, mais aussi trois $\text{C}=\text{O}$ de cétones, ce qui renforce bien notre hypothèse de l'existence de trois produits différents.

Ces trois structures correspondent aux produits attendus si on invoque un mécanisme similaire à celui décrit précédemment en faisant l'hypothèse que le caractère acyclique de l'éther d'énol de départ ne permet pas une stabilisation suffisante de l'hémiacétal qui se transforme en cétone correspondante en libérant le créosol, la migration 1-6 du groupement benzoate de la position secondaire (**B**) à la position primaire (**C**) étant due à la plus grande stabilité de ce dernier. Nous proposons les trois structures chimiques suivantes nommés respectivement **A**, **B**, et **C**.

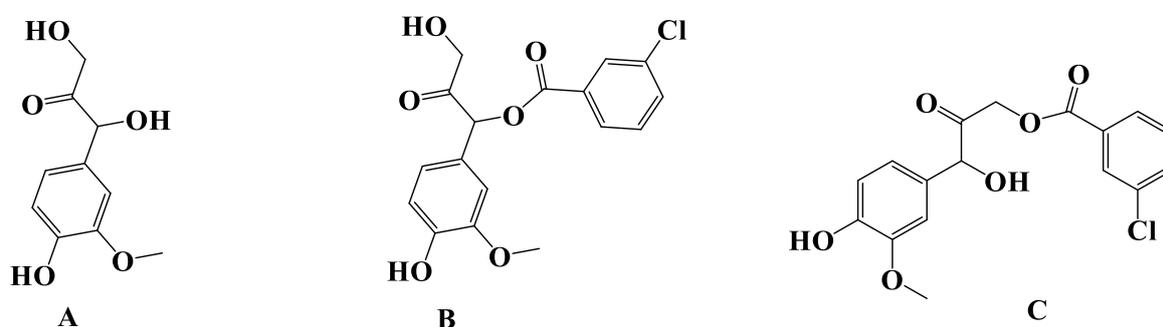


Fig.25. Structures chimiques des produits obtenus après traitement du mélange réactionnel par *m*-CPBA

En effet, après époxydation, l'acide métachlorobenzoïque agit comme nucléophile pour conduire à l'ouverture de l'époxyde et déclencher la rupture de la liaison β -O-4. Après libération du phénol (créosol) l'unité métachlorobenzoïque se fixe sur l'autre fragment du dimère pour former le composé **B**. Ce dernier peut se réarranger pour former le composé **C**, le composé **A** provenant soit de l'hydrolyse in situ de **B** ou **C** ou de l'attaque nucléophile d'une molécule d'eau (*m*-CPBA humide).

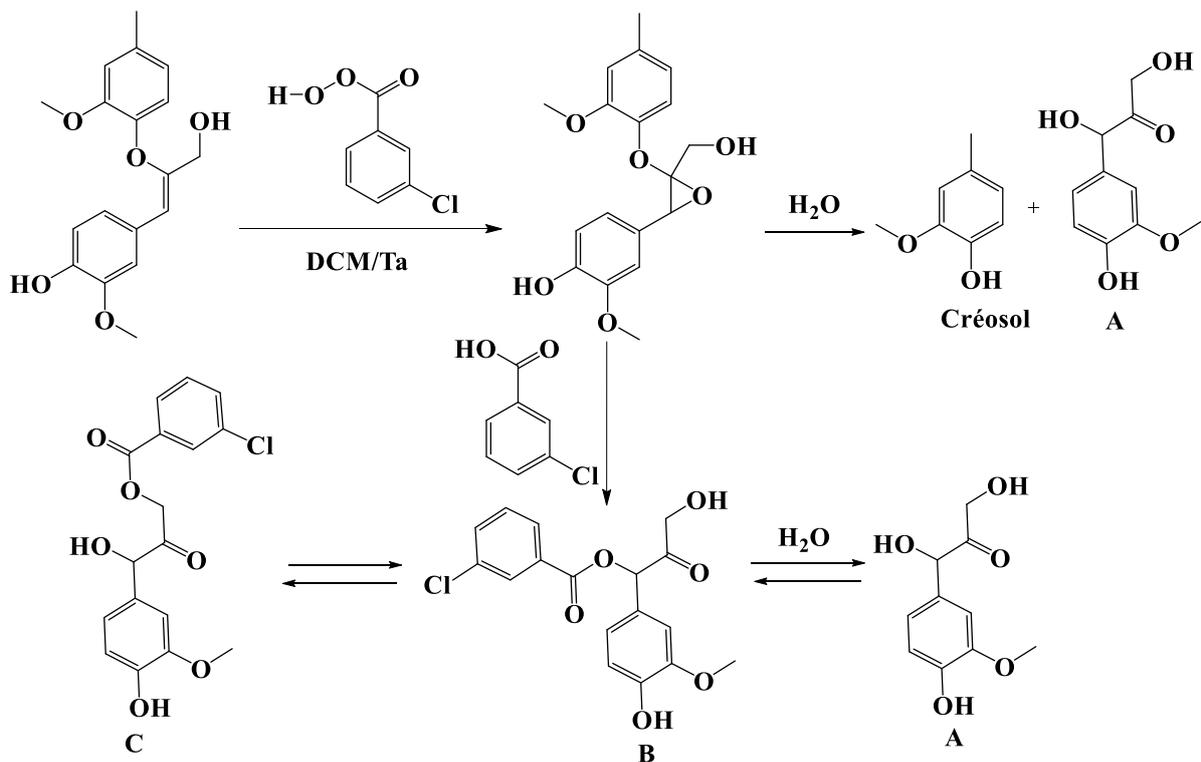


Fig.26. Schéma de réaction entre EE et le m-CPBA

Afin de confirmer ces structures, nous avons exploité les analyses RMN 2D afin d'identifier l'environnement chimique des CH correspondants à chacun de ces trois systèmes. La figure suivante montre un zoom de la superposition du spectre HBMC (bleu) et HSQC (rouge).

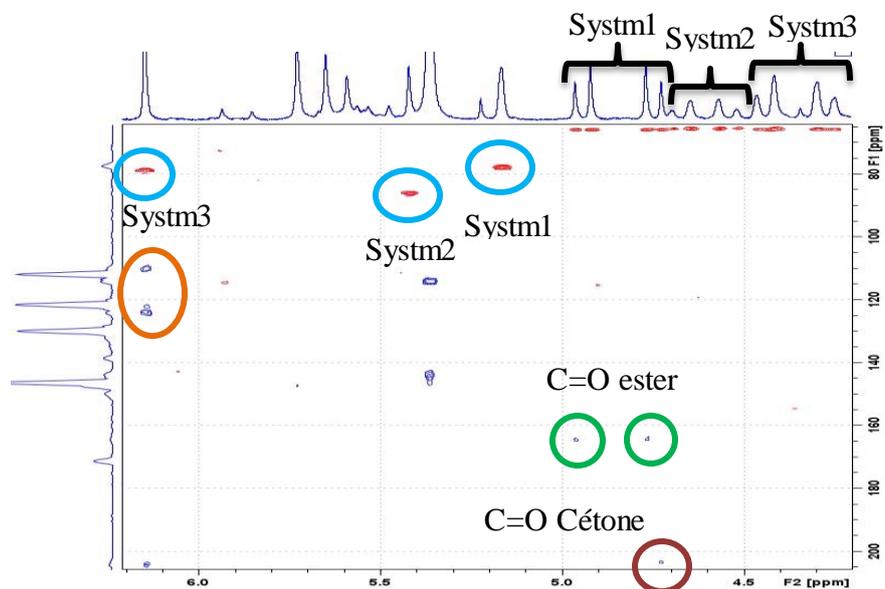


Fig.27. Superposition des spectres HSQC (rouge) et HBMC (bleu) du mélange réactionnel après traitement par m-CPBA et isolation du crésol.

Sur le spectre HSQC, les trois taches de corrélation entourées en bleu correspondent à des corrélations entre protons et carbones de type CH. L'attribution de chaque CH à un système s'est fait en se basant sur le calcul des intégrations au niveau des spectres proton vu que nous n'avons pas eu une très bonne résolution du spectre. En revanche, nous voyons les deux taches de corrélation (en vert) en HMBC entre les deux protons du CH₂ du système 1 et un groupement C=O engagé dans une fonction ester. La tâche de corrélation entourée en marron est associée à un couplage HMBC d'un proton du CH₂ avec le groupement C=O de la cétone. La corrélation entre l'autre proton du CH₂ ainsi que le CH du système 1 ne sont pas visibles pour un problème de manque de sensibilité de la RMN pour l'analyse de mélanges. Ce même constat est aussi valable pour les deux autres systèmes. En plus des taches de corrélation (en orange) entre les CH du système 3 et des carbones aromatiques sont observées également en HMBC. Ces corrélations ne sont pas visibles sur les deux autres CH à cause de la faible acquisition.

D'après cette discussion, nous pouvons dire que le **système 1** correspond au produit **C**, le **système 2** au composé **A** et le **système 3** au composé **B**. La nature des produits nous permet de dire qu'il y'a bien eu rupture de la liaison β -O-4 via cette étape d'époxydation.

Des manipulations menées sur le **EE'** dans ces conditions ont permis également de rompre la liaison β -O-4. Par contre, seuls le créosol et la vanilline ont été identifiés. C'est ce résultat qui justifie le choix d'optimiser l'obtention de **EE**. Bien que nous soyons arrivés à rompre la liaison β -O-4 pour le **EE**, la fixation de l'acide métachlorobenzoïque reste un problème. Afin de nous débarrasser de cette unité, nous avons décidé d'hydrolyser les fonctions asters par une étape supplémentaire de saponification.

5. Saponification des produits issus de traitement de EE par m-CPBA

L'hydroxyde de sodium (NaOH) utilisé comme agent de saponification est rajouté au mélange. Après traitement du milieu réactionnel une analyse RMN est faite.

La figure 28 représente un zoom de la superposition des spectres ^1H du mélange réactionnel avant (bleu) et après saponification (rouge).

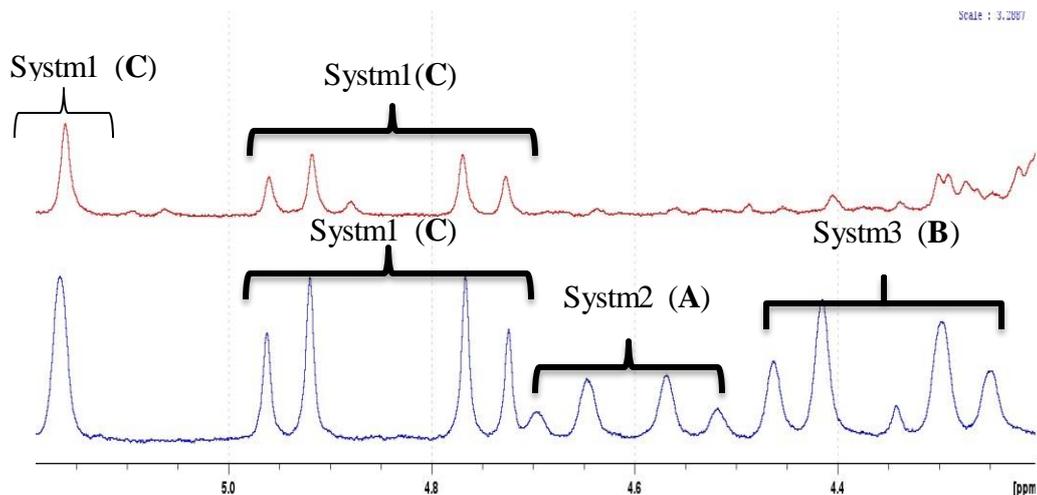


Fig.28. Superposition des spectres RMN ^1H avant (bleu) et après (rouge) saponification

La figure ci-dessus montre que la réaction a conduit à la disparition des produits **A** et **B** associés respectivement aux **systèmes 2** et **3** et la présence seulement du composé **C** associé au **système 1**.

La figure 29 qui représente un zoom de la superposition des spectres RMN HSQC (rouge) et HMBC (bleu) nous permet de voir l'enchaînement de la chaîne carbonée et les environnements chimique des différents protons du composé **C** mieux que dans le mélange précédent des trois produits et confirmer la structure du produit **C**.

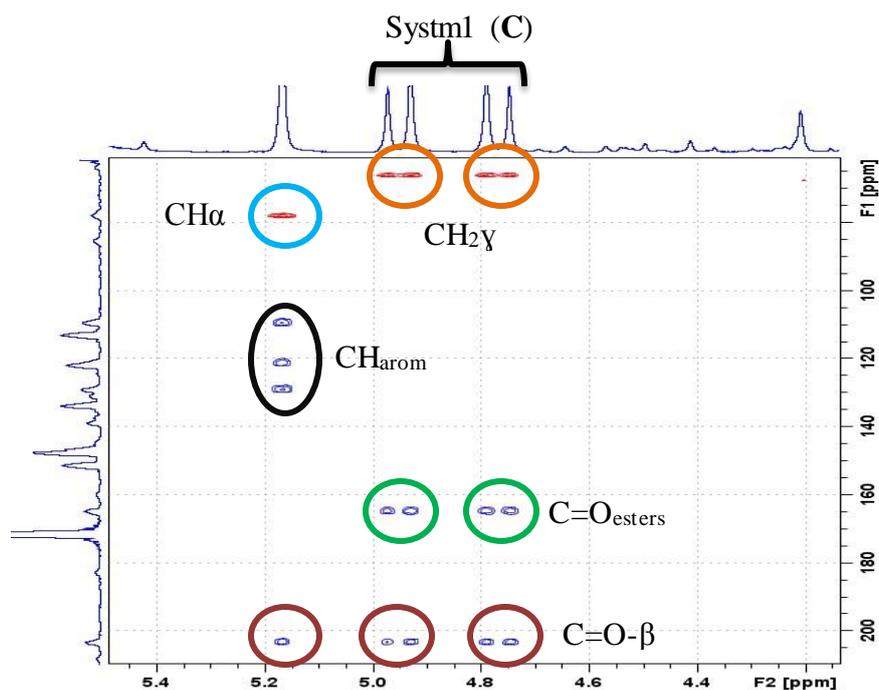


Fig.29. Superposition des spectres HSQC (rouge) et HMBC (bleu) du produit **C**

Sur le spectre HMBC, nous voyons la tache de corrélation (entourées en bleu) proton et carbone en alpha qui sortent respectivement à 5,26 et 77,9 ppm. Sur le spectre HMBC, ce proton présente des couplages avec des carbones aromatiques (entouré en noir) mais aussi avec le carbone du groupement C=O de la cétone qui sort vers 207 ppm. Ce résultat confirme bien la position de ce proton (alpha). Les deux protons en position gamma sortent à 5,04 et 4,84 ppm sous forme de doublets avec la même constante de couplage (17 Hz). Ils présentent également des couplages en HMBC avec le carbone du groupement C=O de l'ester qui sort à 165,2 ppm (tache de corrélation entouré en vert) mais aussi avec celui de la fonction cétone (tache de corrélation entouré en marron). Cet enchainement vient confirmer la structure moléculaire du composé obtenu après l'étape de saponification qui n'est rien d'autre que le composé **C**. La disparition des deux autres produits s'explique probablement par le fait que la saponification a bien eu lieu mais que vue la solubilité probable du composé **A** dans l'eau et les faibles quantités de produits utilisées dans cette réaction, il n'a pas été possible de l'extraire efficacement de la phase aqueuse basique.

6. Conclusion et perspectives

L'étude présentée dans ce chapitre a fourni plusieurs résultats prometteurs. Elle a permis d'abord de constater que le [BMIM]Br et [BMIM]BH₄ solubilisent très bien le composé modèle (**DR**) formant ainsi un milieu homogène sans agrégation. Le [BMIM]Br a permis de préparer les éthers d'énols mais le taux de conversion du dimère reste faible même à haute température. En plus du faible taux de conversion dans le [BMIM]Br, la formation d'une fraction insoluble et les difficultés liées à l'élimination du IL pourraient limiter ses performances dans des études de dépolymérisation de lignines industrielles. Par ailleurs, il a été montré dans ce chapitre que la substitution du [BMIM]Br par le [BMIM]BH₄ a permis non seulement d'augmenter la vitesse et le taux de conversion de **DR** tout en évitant la formation d'insolubles mais aussi une élimination aisée de cet IL lors des étapes d'extraction. Dans le [BMIM]BH₄, trois produits sont obtenus et caractérisés : les éthers d'énols (**EE**, **EE'**) et le **EER**. Le **EE** est issu d'une déshydratation de **DR** alors que le **EE'** est obtenu par la perte de la chaîne latérale sous forme de formaldéhyde. L'obtention de **EER** dans la liste des produits de conversion a prouvé l'aspect réducteur du [BMIM]BH₄. Ce résultat montre que la coupure de la liaison β-O-4 passe d'abord par la formation du carbocation en position alpha. 8 catalyseurs acides et basiques testés ont montré des effets sur la nature des produits majoritaires mais aussi sur la vitesse de conversion du **DR**. Une grande partie de ces catalyseurs acides ont permis d'obtenir les éthers d'énols à part le BF₃.Et₂O dont l'utilisation a conduit à la rupture de la liaison β-O-4 et à une déméthylation du noyau aromatique. L'utilisation de ½ éq de BF₃.Et₂O et ½ de H₂O a permis d'obtenir exclusivement le **EE** avec des températures relativement faibles (80 °C) et des temps de réaction courts (4 h). Les catalyseurs basiques ont aussi permis la formation des éthers d'énols. Deux parmi eux (KOH et K₂CO₃) ont provoqué la rupture partielle de la liaison β-O-4 et une formation d'éther d'énols à une température égale à 100 °C.

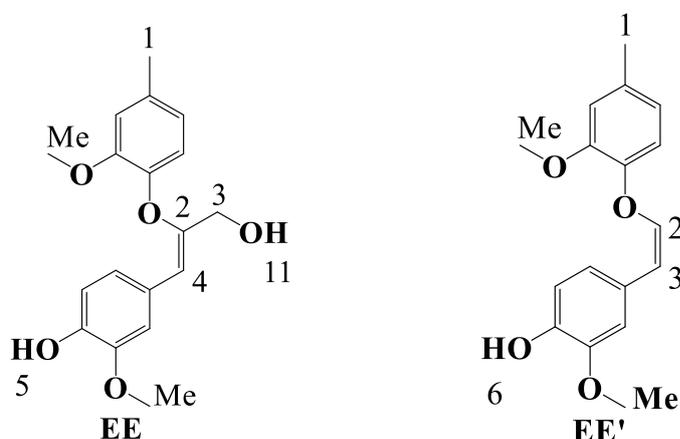
Les conditions de préparation de **EE** ont été optimisées et il a ensuite été utilisé dans une seconde étape pour rompre la liaison β -O-4 en présence du m-CPBA. Les résultats obtenus ont montré que la rupture de la liaison a bien lieu, ce qui a permis d'augmenter la fraction phénolique (libération du créosol). En revanche, l'acide métachlorobenzoïque qui est le responsable de l'initiation de la coupure de la liaison β -O-4 se fixe sous forme de chlorobenzoate sur l'autre monomère après libération du créosol. Une étape supplémentaire d'hydrolyse de cette liaison s'est donc imposée (Réaction de saponification). Enfin, après avoir séparé le créosol, nous avons traité le reste du mélange réactionnel par du NaOH (réactif de saponification). Les résultats d'analyses ont montré que le produit **A** et **B** n'étaient pas présent et seul le composé **C** a été identifié. L'étude propose une variété de conditions qui peuvent être utilisées dans des opérations de délignification en fonction de la nature et la composition des lignines mais aussi des objectifs visés. Afin de compléter cette étude nous avons fait deux recommandations.

- La première consiste à utiliser d'autres peracides comme agents d'époxydation ne présentant pas les problèmes du chlorobenzoate si l'acide résultant se fixe sur la molécule (acide peracétique par exemple).
- La seconde consiste à améliorer l'étape de saponification si besoin est.

7. Partie expérimentale.

- Réactivité de DR dans le [BMIM]Br

Dans un ballon de 50 mL, 0.2 g (0.6 mmol, 1 éq) de **DR** et 0.92 g (6 mmol, 10 éq) de [BMIM]Br sont introduits. Le système est chauffé à 130 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est régulièrement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 24 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. Le mélange est extrait 3 fois à l'AcOEt. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporé sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet de séparer **EE** et **EE'**.



✓ Pour **EE**

RMN ¹H (CDCl₃): 2,25 (s, 3H, H₁), 4,14 (s, 2H, H₃); 5,7 (s, 1H, H₄); 3,83-3,7 (MeO); 5,61 (s, 1H, H₅); 7,06-5,54 (H_{arom}).

RMN ¹³C (CDCl₃): 21,1 (C₁); 62,6 (C₃); 114 (C₄); 150,7 (C₂); 56,10-55,72 (MeO); 153-110,1 (C_{arom})

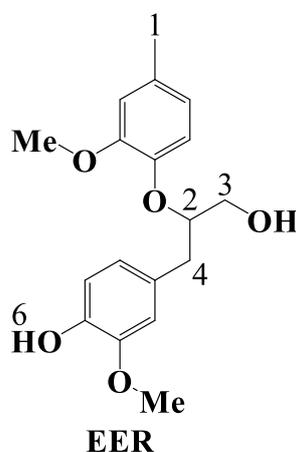
✓ Pour **EE'**

RMN ¹H (CDCl₃): 2,35 (s, 3H, H₁); 3,86-3,79 (MeO); 5,6 (s, 1H, H₆); 5,53-4,98 (d, 1H, H₃, J=12 Hz); 6,5-6,25 (d, 1H, H₂, J=7 Hz); 7-6,61 (H_{arom})

RMN ¹³C (CDCl₃): 21,5 (C₁); 56-55,7 (MeO); 140,7-112,6 (C₂); 109,3-109 (C₃); 150-107,1 (C_{arom}).

- **Réactivité de DR dans le [BMIM]BH₄**

Dans un ballon de 50 mL, 1 g (2,99 mmol, 1 éq) de **DR** et 4,61 g (29,9 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le système est chauffé à 130 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est quotidiennement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 24 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. Le mélange est extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporé sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet de séparer **EE**, **EE'** et **EER**.



✓ Pour **EER**

RMN ¹H (CDCl₃) : 2,32 (s, 3H, H₁); 4,17 (m, 1H, H₂); 3,05-2,92 (dd, 2H, J=7 Hz, H₄); 3,69-3,6 (dd, 2H, J=7 Hz, H₃); 3,88 (MeO); 5,52 (s, 1H, H₆); 7-6,61 (H_{arom}).

RMN ¹³C (CDCl₃): 21,1 (C₁); 85,7 (C₂); 37,2 (C₄); 63,5 (C₃); 55,9 (MeO); 150-107,1 (C_{arom}).

- **Effet des catalyseurs acides**

✓ Pour **APTS**

Dans un ballon de 50 mL, 0,2 g (0,59 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,9 g (5,9 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis l'APTS (0,1 g, 0,59 mmol, 1 éq) est introduit. Le système est maintenu à 130 °C sous une atmosphère d'argon.

La conversion de **DR** est suivie régulièrement par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 24 h, la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure.

Le mélange est extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporé sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet de séparer **EE**, **EE'** et **EER**.

✓ Pour **K10**

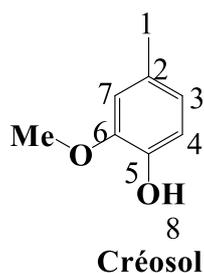
Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,29 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,46 g (2,9 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 0,1 g (0,01 g, 10 % massique) de K10 sont introduits. Le système est maintenu à 80 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est régulièrement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 4 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. Le mélange filtré 3 fois pour éliminer le K10 puis extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporé sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet de séparer **EE** et **EE'**.

✓ Pour **CH₃SO₃H**

Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,29 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,46 g (2,9 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 19 µL (0,29 mmol, 1 éq) de CH₃SO₃H sont introduits à l'aide d'une seringue en verre. Le système est maintenu à 80 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est régulièrement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 24 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporé sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet de séparer **EE** et **EER**.

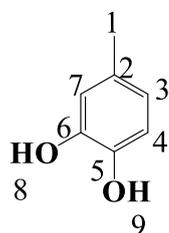
✓ Pour **BF₃,Et₂O**

Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,29 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,46 g (2,9 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 36 µL (0,29 mmol, 1 éq) de BF₃,Et₂O sont introduits à l'aide d'une seringue en verre. Le système est maintenu à 80 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est quotidiennement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 24 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. 5mL d'une solution de NaHCO₃ (10 %) sont rajoutés pour neutraliser le milieu puis le mélange réactionnel extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet de séparer **Créosol** et **Créosol déméthylé**.



RMN ¹H (CDCl₃) : 2,33 (s, 3H, H₁); 3,91 (s, 3H, MeO); 5,55 (s, 1H, H₉); 6, 71 (d, 1H, H₄, J=8 Hz); 6,86 (d, 1H, H₃, J=8 Hz); 7,28 (s, 1H, H₇).

RMN ¹³C (CDCl₃): 20,9 (C₁); 55,8 (MeO); 11,8 (C₄); 121 (C₃); 114,6 (C₇); 143,4 (C₅); 129,5 (C₂); 146,4 (C₆).



RMN ¹H (CDCl₃) : 2,18 (s, 1H, H₁); 5,46 (s, 1H, H₈); 5,56 (s, 1H, H₉); 6,51 (d, 1H, H₄, J=8 Hz); 6,61 (s, 1H, H₇); 6,67 (d, 1H, H₃, J=8 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 20,68 (C_1); 121,1 (C_4); 1162 (C_7); 115 (C_3); 143,4 (C_6); 130,7 (C_2); 141,3 (C_5).

✓ Pour **$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$**

Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,29 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,46 g (2,9 mmol, 10 éq) de $[\text{BMIM}]\text{BH}_4$ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 18 μL (0,15 mmol, 1/2 éq) de $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ et 2,5 μL (0,14 mmol, 1/2 éq) d'eau sont introduits à l'aide de seringues en verre. Le système est maintenu à 80 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est régulièrement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 4 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. 5 mL d'une solution de NaHCO_3 (10 %) sont rajoutés pour neutraliser le milieu puis le mélange réactionnel extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet d'obtenir **EE**.

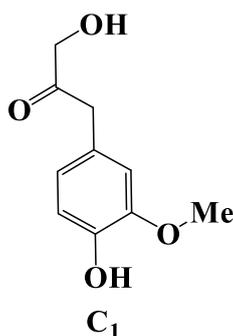
✓ Pour **KOH**

Dans un ballon de 50 mL, 0,2 g (0,59 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,92 g (5,9 mmol, 10 éq) de $[\text{BMIM}]\text{BH}_4$ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 0,03 g (0,59 mmol, 1 éq) de KOH sont introduits. Le système est maintenu à 100 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est régulièrement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 4 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure puis le mélange réactionnel extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet d'obtenir **EE et EER**.

✓ Pour **NaOH**

Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,29 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,46 g (2,9 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 0,01 g (0,29, mmol, 1 éq) de NaOH sont introduits.

Le système est maintenu à 100 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est régulièrement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 4 h la réaction est arrêté par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure puis le mélange réactionnel extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet d'obtenir **créosol**, **C₁**, **EE** et **EE'**.



RMN ¹H (CDCl₃) : 3,59 (s, 2H, H_α); 4,21 (s, 2H, H_γ); 3,77 (MeO); 7,20-6,62 (H_{arom})

RMN ¹³C (CDCl₃): 45,3 (C_α); 67 (C_γ); 208,2 (C_β); 55,7 (MeO); 101-151 (C_{arom})

✓ Pour **K₂CO₃**

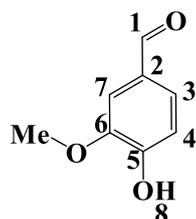
Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,29 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,46 g (2,9 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 0,04 g (0,29, mmol, 1 éq) de K₂CO₃ sont introduits. Le système est maintenu à 100 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est régulièrement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 4 h la réaction est arrêté par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure puis le mélange réactionnel extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide.

Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet d'obtenir **créosol**, **C₁**, **EE** et **EE'**.

- **Traitement des éthers énols par m-CPBA**

✓ Cas de **EE'**.

Dans un ballon de 100 mL 0,14 g (0,48 mmol, 1 éq) de **EE'** sont repris à 0 °C dans 30 mL de dichlorométhane. Agiter doucement jusqu'à la dissolution totale de **EE'** puis rajouter 0,12 g (0,48 mmol, 1éq) de m-CPBA. Le mélange est agité pendant 4 h à température ambiante. L'évolution de la réaction de **EE'** est suivie par des analyses CCM régulières (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de ce temps, la réaction est arrêtée par un ajout de 0,05 g de KF (0,97 mmol, 2 éq) et le mélange réactionnel extrait 3 fois (10 mL) au dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Une analyse RMN montre la présence du **créosol** et la **vanilline**.



Vanilline

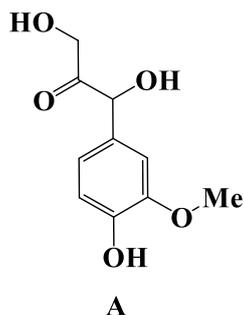
RMN ¹H (CDCl₃) : 3,96 (s, 3H, MeO); 6,5 (s, 1H, H₈); 7,06 (d, 1H, H₄, J=8 Hz); 7,43 (s, 1H, H₇); 7,44 (d, 1H, H₃, J=5 Hz); 9,83 (s, 1H, H₁).

RMN ¹³C (CDCl₃): 55,7 (MeO); 114,5 (C₄); 127,9 (C₃); 109,8 (C₇); 191,2 (C₁); 130,1 (C₅); 147 (C₆); 151,8 (C₂).

Cas de EE.

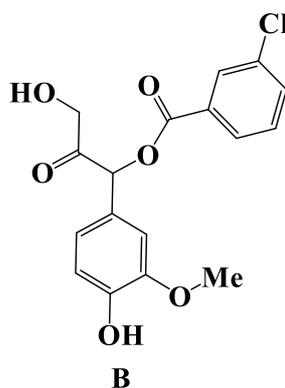
Dans un ballon de 100 mL 0,31 g (0,98 mmol, 1 éq) de **EE** sont repris à 0 °C dans 30 mL de dichlorométhane. Agiter doucement jusqu'à la dissolution totale de **EE** puis rajouter 0,16 g (0,98 mmol, 1éq) de m-CPBA. Le mélange est agité pendant 4 h à température ambiante.

L'évolution de la réaction de **EE** est suivie par des analyses CCM régulières. (Cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de ce temps, la réaction est arrêtée par un ajout de 0,11 g de KF (1,19 mmol, 2 éq) et le mélange réactionnel extrait 3 fois (10 mL) au dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Une analyse RMN montre la présence du des composés **A**, **B** et **C**.



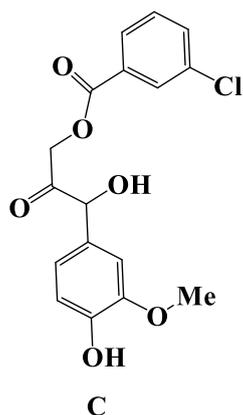
RMN ¹H (CDCl₃): 5, 41 (s1H, H_α); 4, 61 (dd, 2H, H_γ, J=20 Hz); 5, 36 (s, 3H, MeO).

RMN ¹³C (CDCl₃): 86 (C_α); 65, 4 (C_γ); 164, 9 (C_{ester}); 203, 7 (C_β); 55, 6 (C_{MeO}).



RMN ¹H (CDCl₃): 5, 16 (s, 1H, H_α); 4, 84 (dd, 2H, H_γ, J=17 Hz); 5, 36 (s, 3H, MeO).

RMN ¹³C (CDCl₃): 78, 5 (C_α); 65, 4 (C_γ); 164, 9 (C_{ester}); 203, 7 (C_β); 55, 6 (C_{MeO}).



RMN ^1H (CDCl_3): 5, 16 (s, 1H, H_α); 4, 84 (dd, 2H, H_γ , $J=17$ Hz); 5, 36 (s, 3H, MeO).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 77, 5 (C_α); 65, 4 (C_γ); 165, 6 (C_{ester}); 203, 7 (C_β); 55, 6 (C_{MeO}).

- Saponification des produits issus de traitement de EE par m-CPBA

Après avoir traité le mélange réactionnel issu de la réaction entre le **EE** et le m-CPBA celui-ci est à nouveau repris dans un mélange dichlorométhane (59 mL) et 6,5 mL d'une solution aqueuse de NaOH 3N (9/1). La réaction est agitée toute la nuit et le lendemain, la phase aqueuse est extraite 3 fois (10 mL) au dichlorométhane. Les phases organiques sont collectées et séchées sur MgSO_4 puis concentrées sous vide. Les analyses RMN montrent la présence uniquement de **C**.

Références bibliographiques.

- [1] McDonnough, J. the chemistry of organosolv delignification, *IPST Technical Paper Series Number 455*; **1992**.
- [2] Songyan, J.; Blair, J. C.; Xinwen, G.; Conrad, Z.; John, G. E. *Ind. Eng. Chem. Res* **2011**, *50*, 849-855.
- [3] Yasuyuki, M. *J Wood Sci* **2015**, *61*, 230-250.
- [4] Baumberger, S.; Lapierre, C.; Monties, B. *J. Agric. Food. Chem.* **1998**, *46*, 2234-2240.
- [5] Songyan, J.; Blair, J. C.; Xinwen, G.; Conrad, Z.; John, G. E. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1078-1084.
- [6] Takaaki, I.; Tomoya, Y.; Yuji, M.; *J Wood Sci.* **2011**, *57*, 219-225.

Chapitre 5.

**Rupture des liaisons β -O-4 et β -5 de
composés modèles des lignines dans
les liquides ioniques en présence
d'acide triflique (HOTf)**

Table des matières

Chapitre 5. Rupture des liaisons β -O-4 et β -5 de composés modèles des lignines dans les liquides ioniques en présence d'acide triflique (HOTf)

1. Introduction.....	191
2. Réactivité des composés modèles dans le [BMIM]BH ₄ /HOTf.....	192
2.1.Cas de DR.....	192
2.2.Cas de DRBn.....	192
2.3.Cas de PC.....	193
2.4.Cas des DHPs.....	197
3. Réactivité des composés modèles dans le [BMIMBr]/HOTf.....	204
3.1.Cas de DR.....	204
3.2.Cas de DRBn.....	211
3.2.1. Influence de la concentration de HOTf sur le ratio Cétones/Aldéhyde C ₂	219
3.2.2. Influence de la concentration de HOTf sur le taux de rupture de β -O-4.....	221
3.3.Cas de PC.....	222
3.4.Cas des DHPs.....	223
4. Conclusion et perspectives.....	225
5. Partie expérimentales.....	227
Références bibliographiques.....	232

Chapitre 5. Rupture des liaisons β -O-4 et β -5 de composés modèles des lignines dans les liquides ioniques en présence d'acide triflique (HOTf)

1. Introduction.

Dans le précédent chapitre, nous avons proposé une démarche qui consiste à rompre les liaisons β -O-4 du **DR** en deux étapes en optimisant tout d'abord la formation des éthers d'énols par déshydratation plutôt que par perte d'une molécule de formaldéhyde. Nous avons ensuite montré que les éthers d'énols pouvaient être oxydés par un peracide pour conduire à la rupture de la liaison β -O-4. Cette méthode, si elle permet d'espérer une dépolymérisation des lignines possédant un fort taux d'éthers d'énols (Lignine Kraft), risque dans sa version en deux étapes de perdre en efficacité pour les lignines les plus courantes puisque la déshydratation ne se fait pas dans le cas des liaisons β -O-4 possédant un phénol protégé. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous nous proposons de rompre les liaisons β -O-4 et β -5 dans le [BMIM]BH₄ et/ou [BMIM]Br en présence d'acide triflique (HOTf). En effet, parmi les nombreux acides testés et dont certains sont présentés dans le chapitre précédent, le HOTf a donné des résultats différents et prometteurs. Différents composés modèles ont été choisis pour mener l'étude. Il s'agit de **DR** et de **DRBn**, deux dimères présentant uniquement la liaison β -O-4 mais dont le second se différencie du premier par la protection de son groupement phénolique par un groupement benzyle. Ces deux modèles vont nous permettre de comprendre dans ces conditions l'effet d'un phénol libre sur le processus de rupture d'une liaison β -O-4 de la réactivité de la chaîne latérale mais aussi des sites non substitués des noyaux aromatiques. Un dimère modèle de type phénylcoumarane (**PC**) qui porte une liaison β -5 sera aussi étudié. Ce modèle va permettre d'évaluer la sélectivité de la méthode vis-à-vis des autres types de liaisons présentes dans les lignines. Des essais seront également menés sur des **DHPs** afin de nous rapprocher d'avantage de la réactivité des lignines natives. La figure suivante représente les trois dimères modèles qui seront utilisés dans ce chapitre.

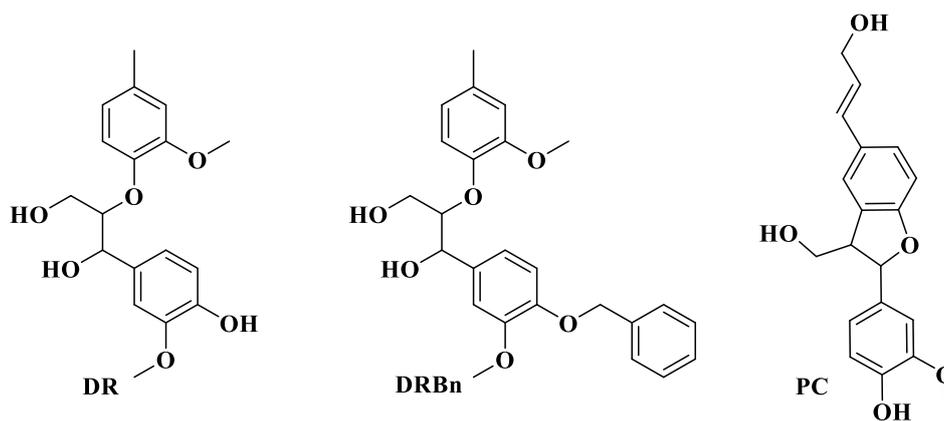


Fig. 1. Structures chimiques de **DR**, **DRBn** et du **PC**

2. Réactivité des composés modèles dans le [BMIM]BH₄/HOTf

2.1.Cas de DR

Nous avons commencé par étudier la réactivité du modèle le plus simple (**DR**) dans le [BMIM]BH₄ en présence de HOTf en quantité catalytique. Le dimère est dissout dans le [BMIMMI]BH₄ (10éq) avant l'ajout d'acide (1éq). Afin d'éviter les réactions de recondensation, le mélange réactionnel est porté à 80 °C et agité pendant 2 h. La conversion de **DR** est suivie par des analyses CCM régulières. La réaction est stoppée par ajout d'eau et le mélange réactionnel est extrait à l'acétate d'éthyle. Les résultats des analyses RMN du mélange réactionnel ont montré la présence des éthers d'énols (**EE** et **EE'**) et de **EER**. Aucun indicateur de rupture de la liaison β -O-4 n'a été observé.

2.2.Cas de DRBn

Le **DRBn**, dans ces conditions, ne subit aucune évolution. Des essais à des températures élevées (supérieures à 100 °C) ont été menés pendant 24 h sans que le dimère ne subisse aucune conversion. Dans ces conditions la protection du phénol par un groupement benzyle empêcherait donc la formation des éthers d'énols. Ces résultats SONT en accord avec les travaux de *Gierer et al.* [1]

2.3.Cas de PC

Le **PC** est également traité dans les mêmes conditions que les modèles β -O-4. Après extraction du milieu réactionnel, une analyse CCM a révélé une conversion partielle du produit de départ. Des analyses RMN sont faites sur le mélange réactionnel afin d'identifier la nature des produits de conversion. La figure ci-dessous représente un zoom d'une partie de la superposition du spectre du produit du **PC** en rouge et du mélange réactionnel en bleu.

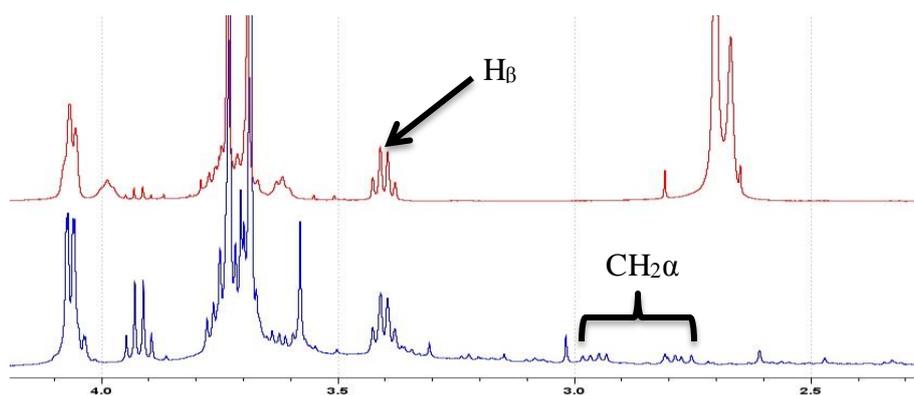


Fig. 2. Superposition des spectres RMN ^1H de **PC** (rouge) et du mélange réactionnel (Bleu).

Au niveau du spectre du mélange réactionnel, on constate la présence d'un système constitué de deux massifs formés chacun d'un doublet de doublets identique à celui qui caractérise le **EER** (voir chapitre 4). Ce système est typique d'un CH_2 proche d'un centre asymétrique qui serait le résultat de l'ouverture de la liaison α -O-4. Afin de confirmer notre hypothèse, nous avons enregistré les spectres RMN 2D. La figure ci-dessous est un zoom de la superposition des spectres HSQC en rouge et HMBC en bleu.

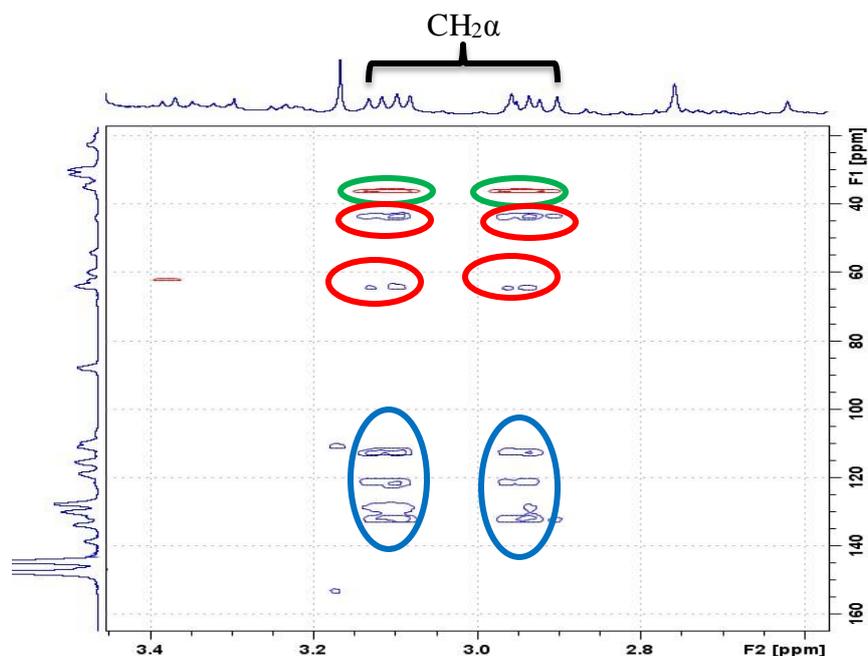


Fig. 3. Superposition des spectres HSQC (rouge) et HMBC (bleu) du mélange réactionnel. Dans cette fenêtre spectrale, nous voyons le système décrit ci-haut présenter deux taches de corrélation en HSQC en vert. Ces deux signaux montrent bien que ces deux protons sont portés par le même carbone dont le signal sort à 36,3 ppm. Ces deux protons couplent en HMBC avec deux carbones qui sortent à 43,8 et 64,6 ppm (voir taches de corrélation entouré en rouge). La présence des taches de corrélation en bleu en HMBC dans la zone des carbones aromatiques montre bien la position benzylique de ces deux protons. Afin de déterminer la nature des corrélations entourées en rouge, nous avons analysé les spectres carbones.

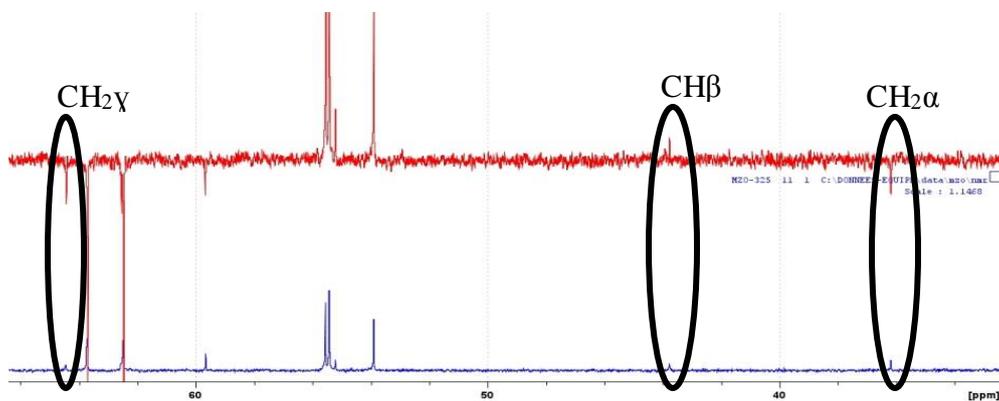


Fig.4. Superposition du spectre ^{13}C et de DEPT135 du mélange réactionnel.

En rapportant les déplacements chimiques des deux carbones qui couplent les deux protons en HMBC sur la séquence DEPT135, nous constatons que celui qui sort à 43,8 ppm est un CH car il sort en mode positif et doit être celui de la position bêta. Par ailleurs celui qui sort 64,6 ppm en mode négatif correspond à un CH₂ qui ne serait autre que le carbone en position gamma. Ces interprétations confirment bien la rupture de la liaison α -O-4 et l'activité réductrice du [BMIM]BH₄. Le schéma suivant résume le processus d'ouverture de la liaison β -5 du PC pour obtenir le phénylcoumarane réduit (PCR).

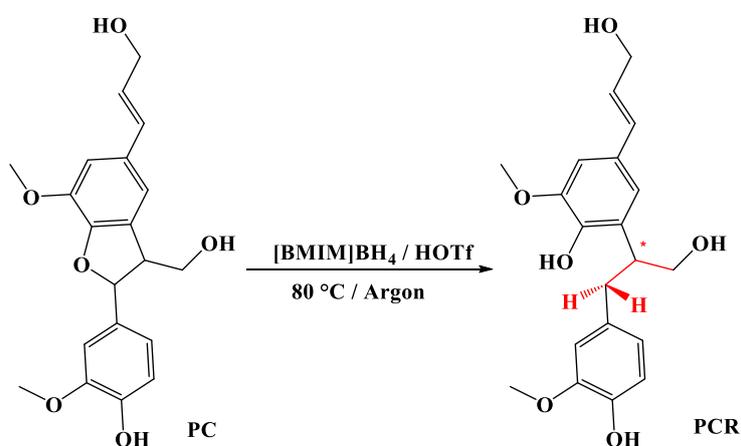


Fig.5. Schéma de formation de PCR dans le [BMIM]BH₄

Des analyses GC-MS du mélange réactionnel ont été effectuées après silylation afin de confirmer la structure chimique du produit de la réaction. La figure ci-dessous représente le chromatogramme enregistré.

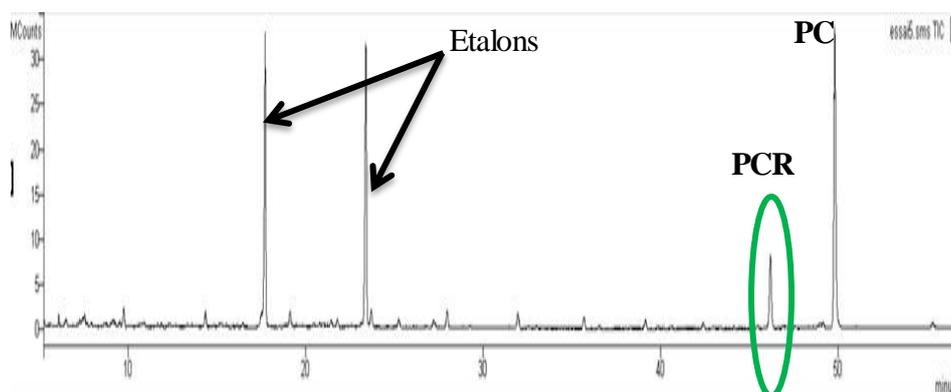


Fig.6. Chromatogramme GC du mélange réactionnel.

Les résultats ont révélé effectivement une conversion partielle du **PC** avec l'apparition dans la zone des dimères d'un nouveau qui sort à 46,20 min. Le pic à 49,8 min correspond au reste du produit de départ (**PC**). Au niveau de la zone des monomères, seuls deux pics qui correspondent à deux étalons sont identifiés. Afin de confirmer la structure chimique du produit de conversion, nous avons superposé les deux spectres de masses correspondants au nouveau pic à 46,20 min (**PCR**) et celui du produit de départ (**PC**) comme le montre sur la figure 7.

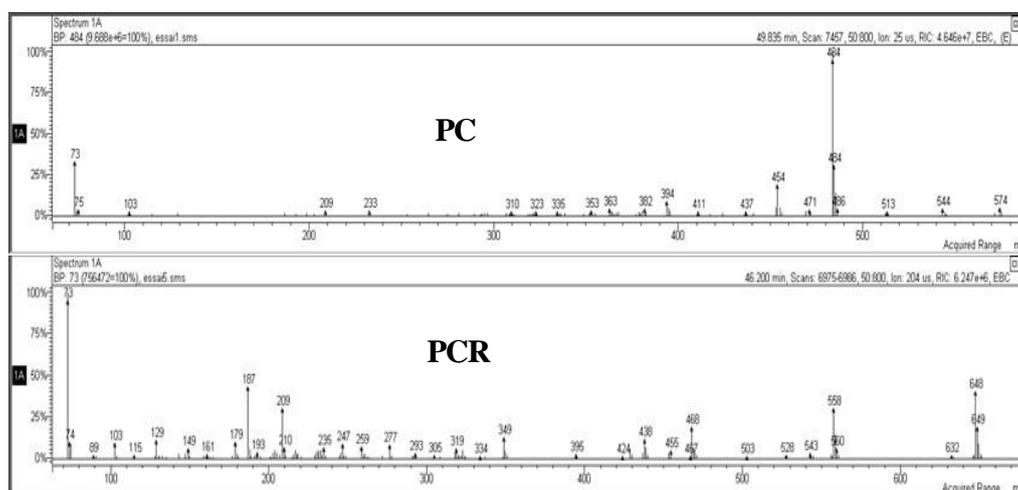


Fig.7. Superposition des spectres de masse de **PCR** et **PC**

Pour le spectre du produit de départ (**PC**) le pic de l'ion moléculaire sort à 574 m/z et celui de **PCR** à 648 m/z. Cette dernière valeur correspond à une augmentation de 74 unités de masse par rapport au produit de départ. Ce résultat ne peut s'expliquer que par la silylation d'un nouveau groupement hydroxyle au niveau du produit de conversion. Ce groupement hydroxyle est la conséquence de l'ouverture de la liaison α -O-4 et de la formation d'un nouveau phénol libre. Deux autres pics intenses qui sortent à 558 et 468 m/z sont typiques à une perte respective de 90 unités de masse (**HOTMS**) et 180 unités de masse (**2 HOTMS**) au niveau du spectre de **PCR**. Cette comparaison vient confirmer les conclusions des analyses RMN et ainsi valider la structure chimique de **PCR** qui est donc comme le montre les analyses en GC le produit majoritaire de la réaction.

2.4.Cas des DHPs

Les **DHPs** avec lesquels nous avons travaillé ont été fournis par Abdus Samad JAUFURALLY qui les avait obtenus par polymérisation du monolignol G dans le cadre de ses travaux de thèse. Nous les avons caractérisés par RMN ^1H et le spectre obtenu est représenté sur la figure ci-dessous. Le spectre présente des signaux caractéristiques des liaisons de type β -5 (5,57, 4,20 et 3,10 ppm) mais aussi de dimère β - β de type **PI** (4,70 ppm). L'intégration de ces pics montre qu'elles sont en quantités non négligeables. Le spectre RMN ^1H montre la présence de dimères portant une liaison β -O-4 (signal à 4,87 ppm) en quantité très faible. Même si ces résultats semblent laisser penser à la présence majoritaire d'oligomères de faible degré de polymérisation, les analyses en HPSEC réalisés Abdus Samad JAUFURALLY avaient montré la présence d'oligomères de degré de polymérisation supérieur. Ce qu'il faut retenir, c'est que les oligomères présents dans le milieu sont essentiellement constitués de liaisons condensées avec un très faible taux de liaison β -O-4.

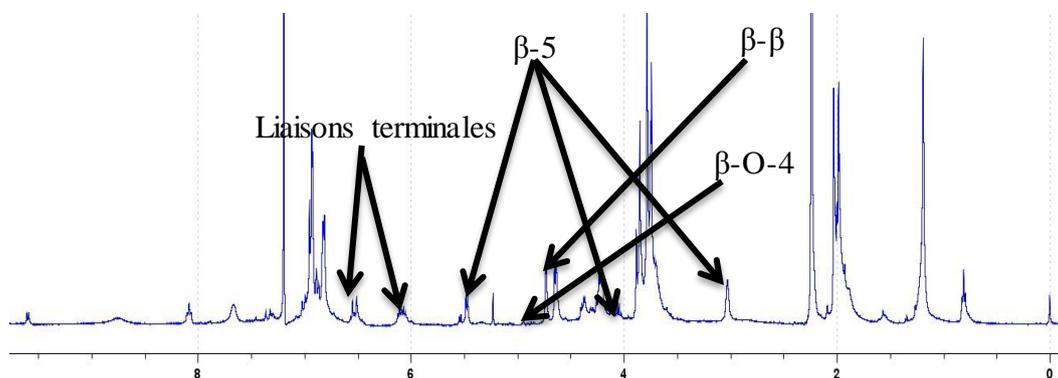


Fig.8. Spectre RMN ^1H des **DHPs**

Des analyses GC-MS permettant essentiellement l'analyse des dimères sont réalisées afin de confirmer les résultats des analyses RMN. Le chromatogramme GC obtenu est présenté sur la figure 9.

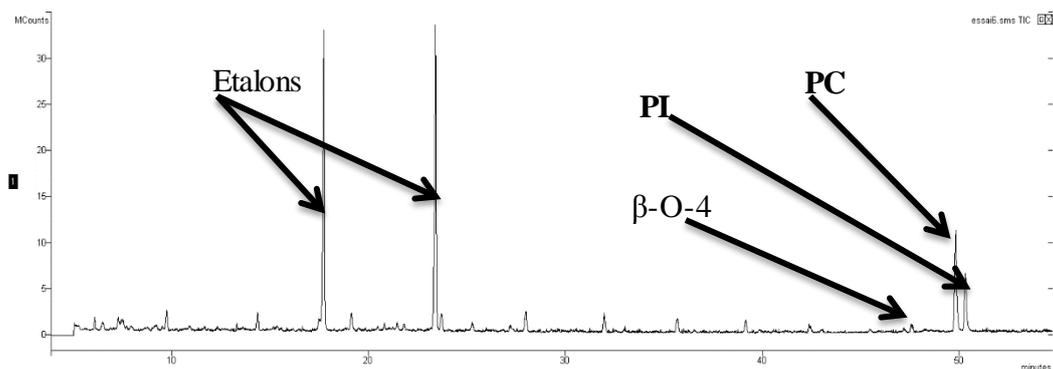


Fig.9. Chromatogramme GC des DHPs

Le spectre des masses des unités β -O-4 dont le pic sort à 47,5 min est présenté sur la figure suivante.

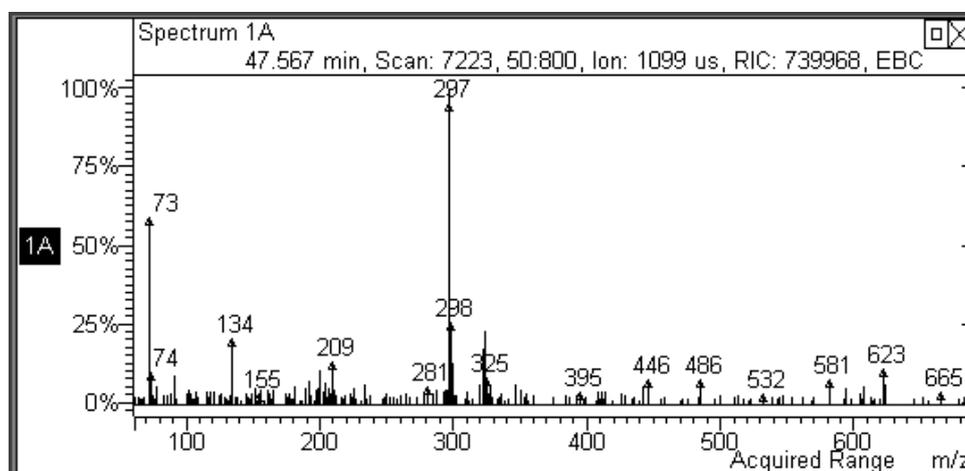


Fig.10. Spectre de masse dimère β -O-4

Le signal qui sort à 665 m/z correspond au pic de l'ion moléculaire alors que le pic de base sort à 297 m/z. Ce dernier est attribué au fragment G-CH₂OTMS issu de la rupture de la liaison C-C entre les positions α et β . La fragmentation ainsi obtenue sur le spectre de masse correspond bien au dimère β -O-4 présenté sur la figure 11.

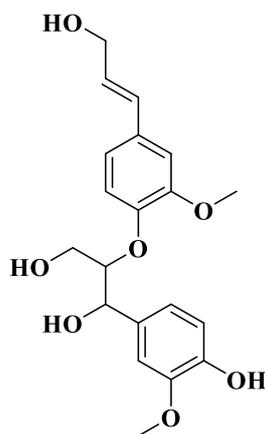


Fig.11. Structure chimique du dimère β -O-4 contenu dans les **DHPs**

Le signal attribué au **PC** apparaît à 49,8 min et représente l'espèce majoritaire de la fraction de **DHPs**. Le signal correspondant au pic de l'ion moléculaire sort à 547 m/z et le pic de base à 484 m/z comme le montre la figure 12. Cette valeur correspond à une perte de 90 unités de masse, soit la perte d'un fragment HOTMS.

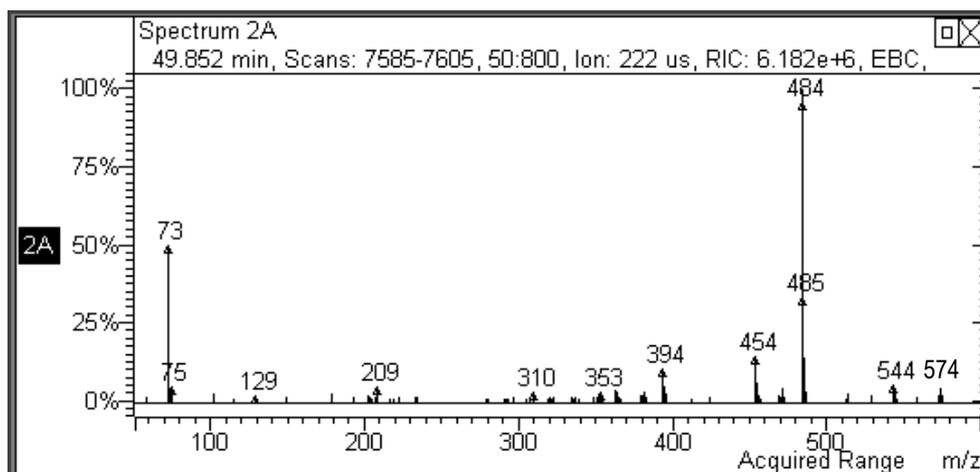


Fig.12. Spectre de masse de **PC**

La fragmentation du spectre de masse est en parfait accord avec le dimère β -5 (**PC**) présenté sur la figure suivante.

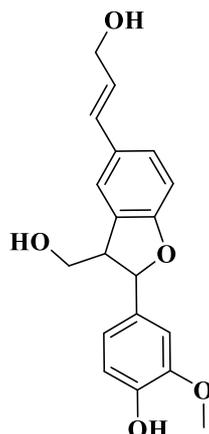


Fig.13. Structure chimique du PC

Le pic qui apparaît à 50,3 min sur le chromatogramme correspond à un dimère β - β de type pinorésinol (**PI**). Son spectre de masse est présenté sur la figure 14.

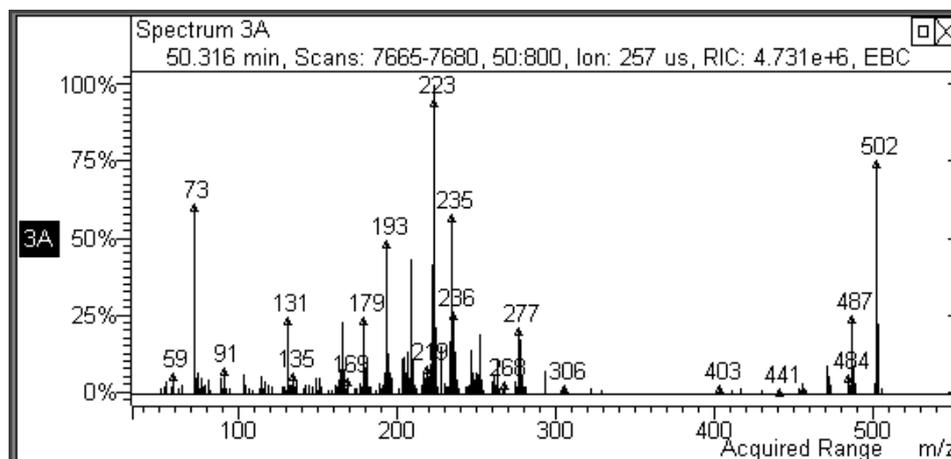


Fig.14. Spectre de masse de PI

Le spectre présente un pic de l'ion moléculaire qui sort à 205 m/z. Le pic de base sort à 223 m/z correspondant à l'ion $G-CH_2CH^+$. La structure chimique de ce dimère est représentée sur la figure 15.

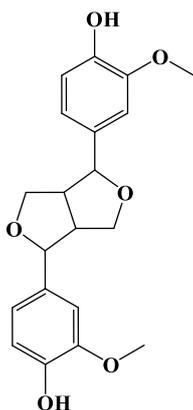


Fig.15. Structure chimique de **PI**

Puisque nous ne pouvons pas attribuer une masse molaire exacte à ces DHPs, nous avons utilisé les conditions expérimentales correspondant à celles utilisées précédemment pour les dimères pour la même masse de substrat mis en jeu. Les **DHPs** sont dissouts dans le [BMMIMI]BH₄ (10 éq). Après solubilisation, 2 µL de HOTf sont introduits. La réaction est agitée à 80 °C pendant 2 h sous une atmosphère d'argon. Son arrêt se fait par rajout d'eau (10 mL) et le mélange réactionnel est extrait à l'acétate d'éthyle. Un échantillon du mélange réactionnel est analysé par GC-MS. Le chromatogramme enregistré est présenté sur la figure suivante.

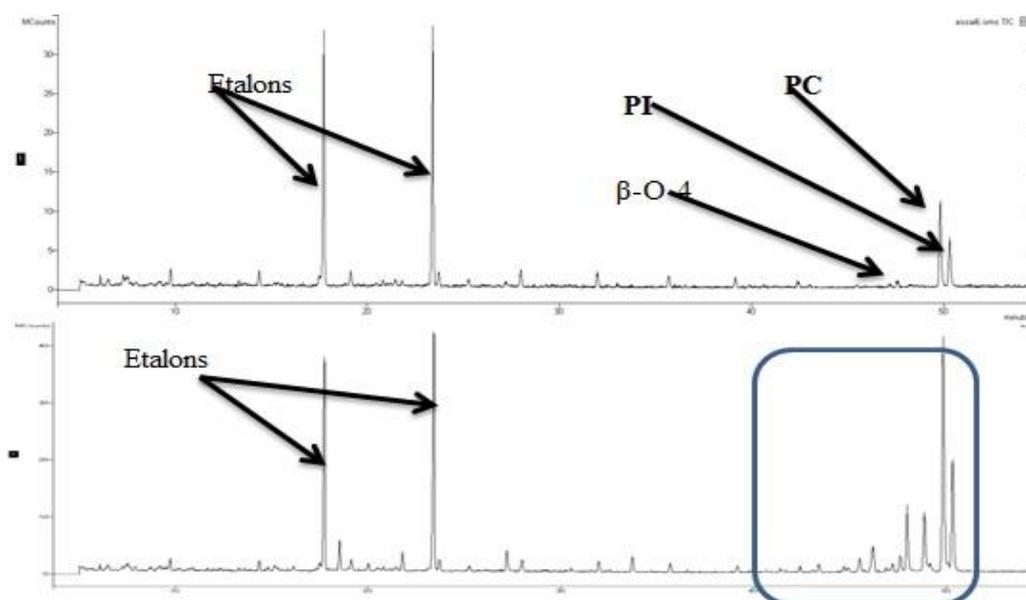


Fig.16. Superposition des chromatogrammes GC avant et après la réaction des **DHPs** dans le [BMIM]BH₄/HOTf

Sur le chromatogramme, on ne remarque aucun composé issu de la dégradation des unités des **DHPs** dans la zone des monomères. Par contre, dans la zone des dimères, de nouveaux pics apparaissent si on compare avec le même chromatogramme avant la réaction. La figure 17 représente un zoom effectué dans cette zone.

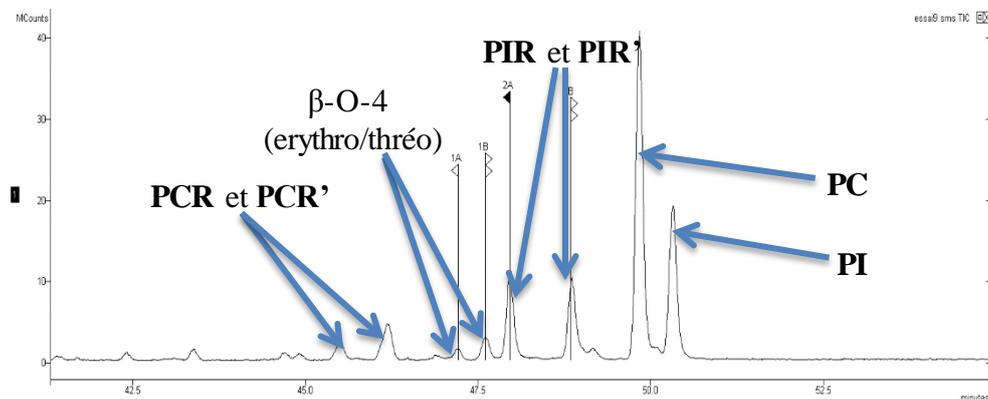


Fig.17. Zoom dans la zone des dimères du chromatogramme GC du mélange réactionnel **DHPs** dans le [BMIM]BH₄/HOTf

Nous avons extrait les spectres associés aux pics correspondants aux produits **PCR** et **PCR'** qui sortent respectivement à 46,18 min et 45,48 min. Ils sont superposés comme le montre la figure 18.

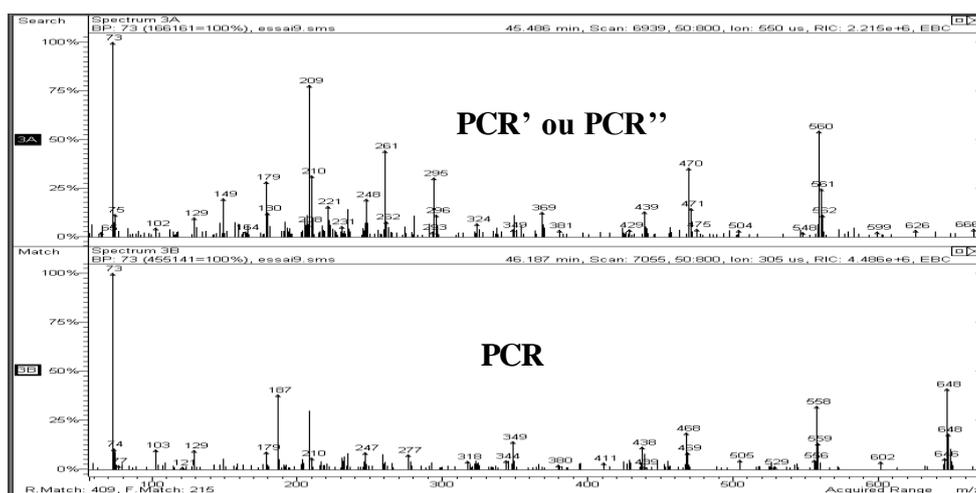


Fig.18. Superposition des spectres de masse de **PCR** et **PCR'/PCR''**

Sur le spectre de **PCR**, nous voyons clairement le pic de l'ion moléculaire qui sort à 648 m/z. Soit 74 unité de masse de plus que la valeur correspondant au phénylcoumarane.

Cette augmentation de la masse est le résultat de l'ouverture de la liaison α -4 de ce dernier. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus lors du traitement de **PC** seul dans ces mêmes conditions. Par ailleurs le spectre du **PCR'/PCR''** est semblable à celui du **PCR** qui perd un groupement hydroxyle, soit sur le spectre, une perte de 90 unités de masse par rapport à la masse de **PCR**. Le pic de l'ion moléculaire sort clairement à 560 m/z. Ce composé n'a pas été détecté quand le **PC** est traité seul dans ces conditions. Les structures de **PCR** et celle proposées pour **PCR'** et **PCR''** sont présentées sur la figure suivante.

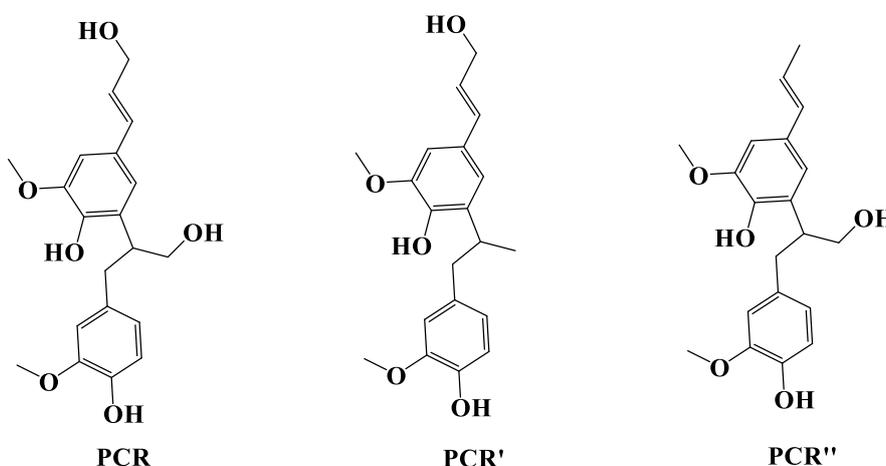


Fig.19. Structures chimiques de **PCR**, **PCR'** et **PCR''**

Les spectres de masse des pics qui sortent respectivement à 47,95 min et 48,84 min sont présentés sur la figure ci-dessous.

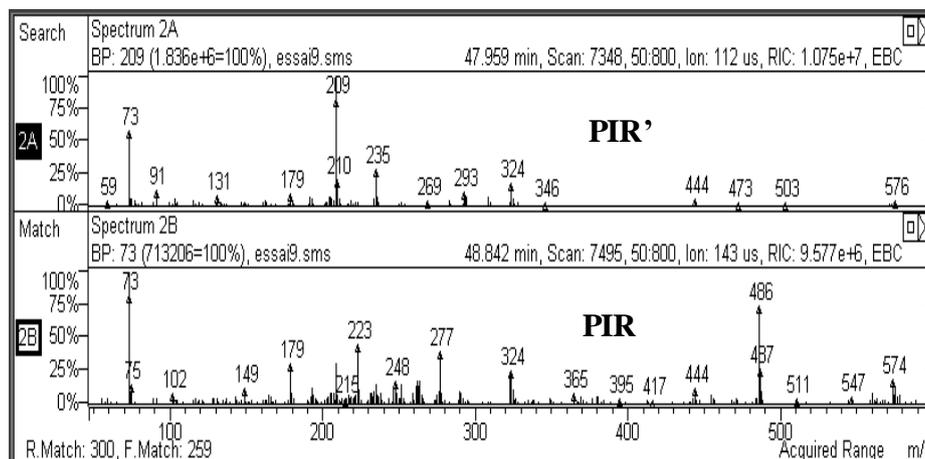


Fig.20. Spectres de masses de **PIR** et **PIR'**

Le spectre de **PIR** présente une fragmentation très proche de celle observé pour **PI** avec une augmentation de 72 unités de masse et le pic de l'ion moléculaire sort à 574 m/z.

Il s'agit d'une conséquence de l'ouverture d'une fonction éther et l'apparition d'une nouvelle fonction hydroxyle. Pour le spectre de **PIR'**, le pic de l'ion moléculaire n'est pas visible. Par ailleurs, le pic de base sort à 209 m/z correspond au CréosolITMS. La formation du créosol par fragmentation majoritaire doit être la conséquence de l'ouverture des deux liaisons éthers du **PI**. Les structures de **PIR** et **PIR'** sont représentées sur la figure ci-dessous.

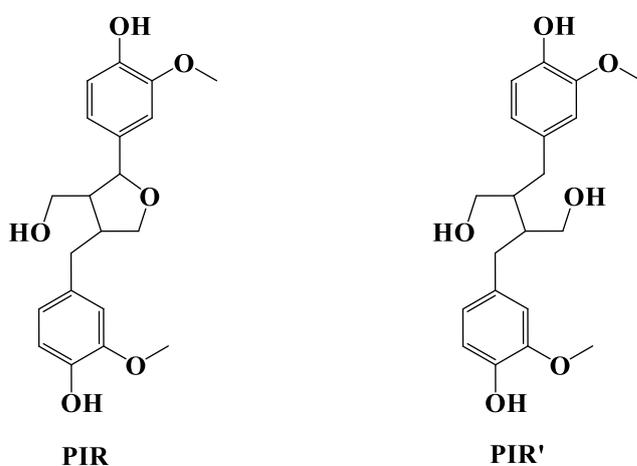


Fig.21. Structures chimiques de **PIR** et **PIR'**

L'augmentation significative du nombre de dimères obtenus par rapport au **DHPs** de départ montre que ces conditions permettent une réduction de différents motifs structuraux présentant des liaisons α -O-4 ou α -O-alkyle avec donc une augmentation des groupements hydroxyles et phénols. Cela laisse supposer qu'il y a également eu une dépolymérisation partielle des oligomères d'ordre supérieur (Ce résultat reste à confirmer par des analyses complémentaires, HPSEC...).

3. Réactivité des composés modèles dans le [BMIM]Br/HOTf

3.1.Cas du DR

Le [BMIMI]Br est utilisé comme milieu réactionnel pour étudier la réactivité de **DR** en présence de HOTf.

Le **DR** est dissout dans le liquide ionique (10 éq) avant l'ajout de HOTf (1 éq). La réaction est portée à 80 °C sous une atmosphère d'argon et son avancement suivi par des analyses CCM. Au bout de 1h de temps le **DR** la CCM révèle la disparition complète du produit de départ. Après traitement du milieu réactionnel, des analyses RMN ont été effectuées. La figure 22 représente le spectre ^1H enregistré dans le CDCl_3 .

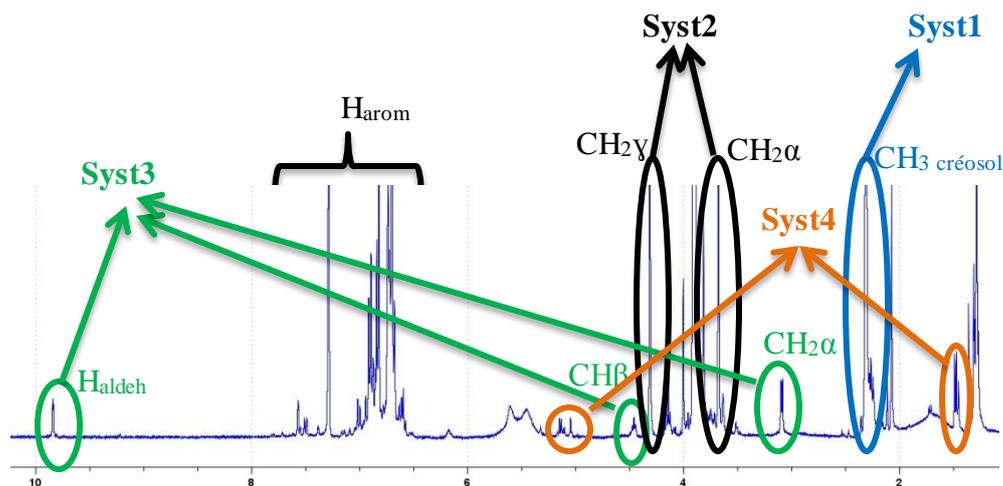


Fig.22. Spectre RMN ^1H de la réaction **DR** dans $[\text{BMIM}]\text{Br} / \text{HOTf}$

L'interprétation du spectre RMN ^1H du mélange réactionnel, constitué d'un mélange de plusieurs composés chimiques ne donne pas suffisamment d'informations sur les structures de tous les produits de dégradation. Toutefois, elle permet de confirmer la conversion totale du produit de départ et nous initier à la détermination de la nature des produits de dégradation. Le signal qui sort à 2,31 ppm sous forme de singulet est attribué aux protons du CH_3 du créosol. Il s'agit d'un indicateur de la rupture de la liaison $\beta\text{-O-4}$. Dans la zone entre 5,3 et 6,2 ppm se trouve des signaux typiques de protons phénoliques. Afin d'aller plus loin sur la détermination des structures des produits de la réaction nous avons enregistré les spectres hétéronucléaires du mélange réactionnel. La figure ci-dessous représente un zoom de la superposition des spectres HSQC en rouge et HMBC en bleu du mélange réactionnel.

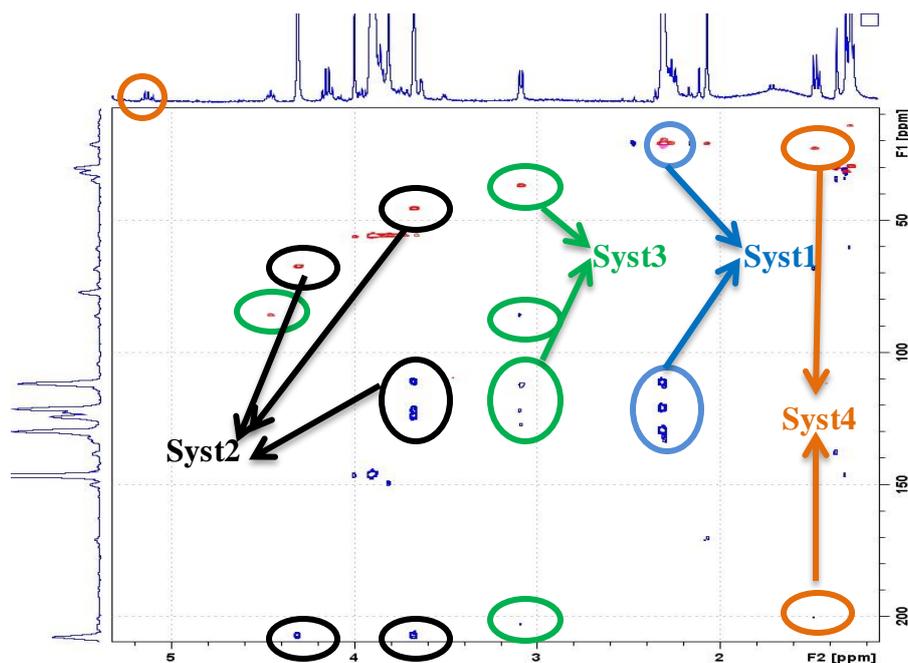


Fig.23. Superposition des spectres HSQC (rouge) et HMBC (bleu) de la réaction **DR** dans le [BMIM] Br / HOTf

L'observation de ces spectres révèle la présence de 4 systèmes correspondants à 4 produits différents. La détermination des structures des produits de dégradation se base sur l'analyse de ces 4 systèmes.

Le système 1 en bleu montre un signal à 2,31 ppm sous forme d'un singulet qui intègre pour 3 protons. Ces 3 protons portés par un carbone dont le signal sort à 20,3 ppm (voir tache de corrélation en HSQC) présentent des taches de corrélation en HMBC avec des carbones aromatiques. La fenêtre spectrale étant un zoom d'une partie de la fenêtre d'analyse, le proton phénolique du créosol n'est pas visible (voir spectre ^1H). Toutefois, après séparation du mélange réactionnel par chromatographie flash, nous avons confirmé la présence du créosol.

Le système 2 en noir est caractérisé par deux taches de corrélation en HSQC correspondantes à deux signaux qui sortent respectivement à 4,31 et 3,67 ppm sous forme de singulet. Le spectre RMN ^1H montre que chaque signal intègre pour deux protons.

Le spectre HSQC montre que les signaux des carbones portant ces protons apparaissent respectivement à 67, 5 et 45, 5 ppm. L'analyse du spectre HMBC montre que ces protons présentent des corrélations avec un signal de carbone qui sort à 207,4 ppm et typique à un groupement C=O. Par ailleurs, seuls les deux protons à 3,67 ppm présentent des taches de corrélation HMBC avec des carbones aromatiques. Il s'agit donc du CH₂ en position alpha et l'autre CH₂ n'est autre que celui en position gamma. L'intensité des signaux montre qu'il s'agit du produit majoritaire.

Pour le système 3 en vert, il est constitué par un doublet qui sort à 3,09 ppm avec une constante de couplage de 7 Hz. Le spectre proton a montré que ce signal intègre pour 2 protons et l'analyse du spectre HSQC montre que ces deux protons sont portés par un carbone dont le signal apparaît à 35,5 ppm. Ces deux protons présentent des taches de corrélation en HMBC avec des carbones aromatiques. Ce qui veut dire qu'il s'agit d'un CH₂ en position alpha conformément à la multiplicité de ce carbone déduit du spectre DEPT135. Le spectre HMBC montre également une tache de corrélation entre ces deux protons et un carbone qui sort à 86,2 ppm. Ce dernier porte selon le spectre proton et HSQC un proton dont le signal sort sous forme de triplet de doublet vers 4,4 ppm. Les spectres ¹H et COSY ont montrés que ce proton est couplé à un proton aldéhydique à 9,85 ppm et bien qu'aucune corrélation HSQC ne soit visible pour ce dernier, on observe une corrélation HMBC entre les protons de CH₂ et un carbone à 203 ppm compatible avec un déplacement chimique d'un carbonyle d'aldéhyde.

Le système 4 (en orange) est caractérisé par la présence d'un doublet à 1,47 ppm avec une constante de couplage égale à 7 Hz. L'intégration de ce signal au niveau du spectre ¹H montre qu'il s'agit de 3 protons portés par le carbone en position gamma dont le signal est à 22,6 ppm. Ces 3 protons sont couplés avec le proton d'un CH voisin dont le signal apparaît à 5,14 ppm.

En HMBC, les protons du CH₃ présentent une tache de corrélation avec un C=O d'une cétone conjuguée vers 200 ppm alors que la tache correspondant à la corrélation du proton en bêta et le C=O n'est pas visible à cause de la faible acquisition pour un produit minoritaire dans un mélange. La figure suivante représente le schéma réactionnel de **DR** dans le [BMIM]Br en présence de HOTf conduisant la libération du créosol et à la formation des 3 composés carbonyles **C**₁, **C**₂ et **C**₃ dont les structures sont en accord avec les données spectrales décrites ci-dessus.

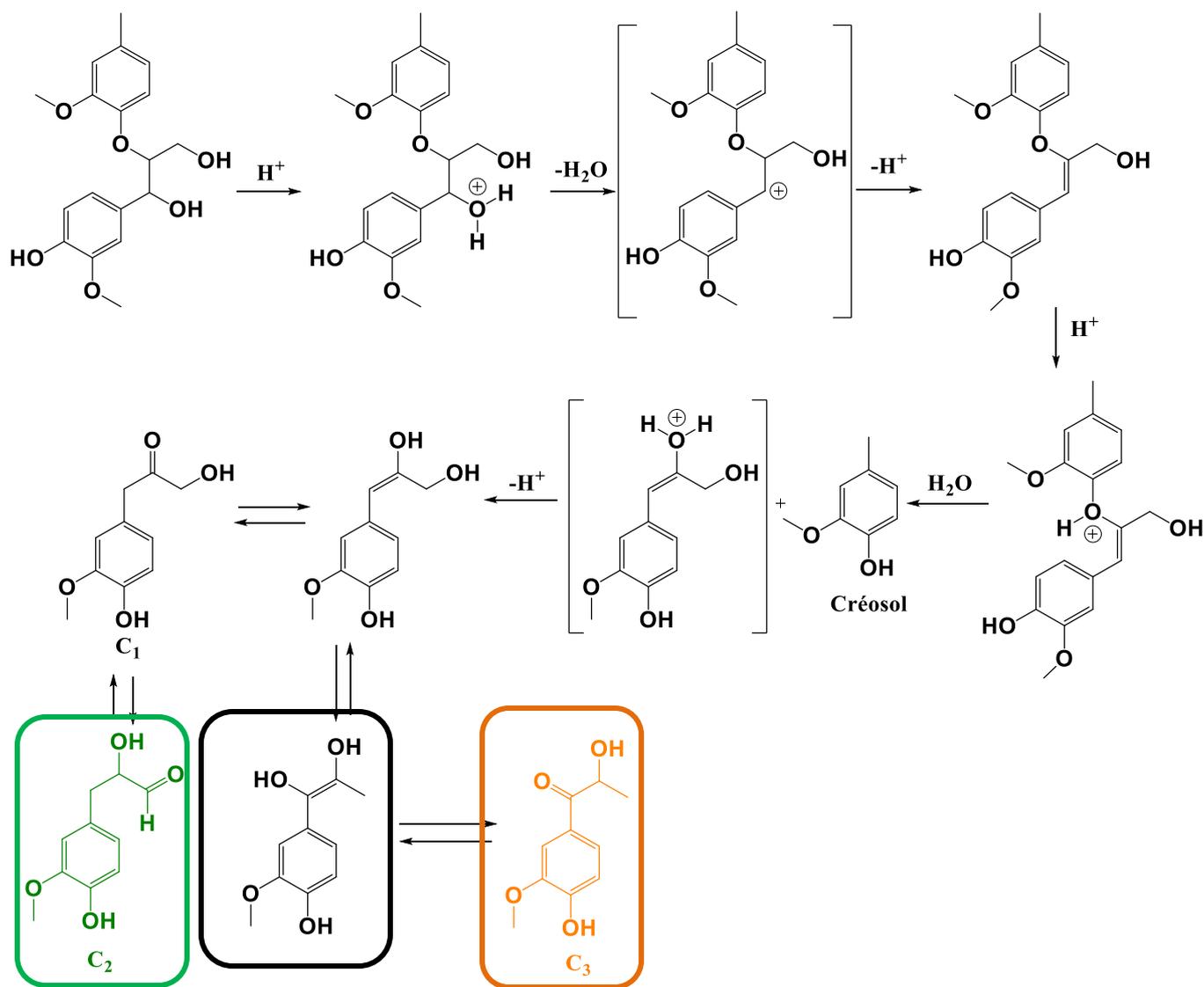


Fig.24. Schéma de la réaction du **DR** dans le [BMIM]Br / HOTf

Afin de bien reconnaître ces produits de dégradation dans les prochaines parties de l'étude, nous les avons séparés partiellement par chromatographie flash et analysés par RMN. La figure ci-dessous représente les spectres RMN de **C₁** et **C₂** enregistrés dans le CDCl₃.

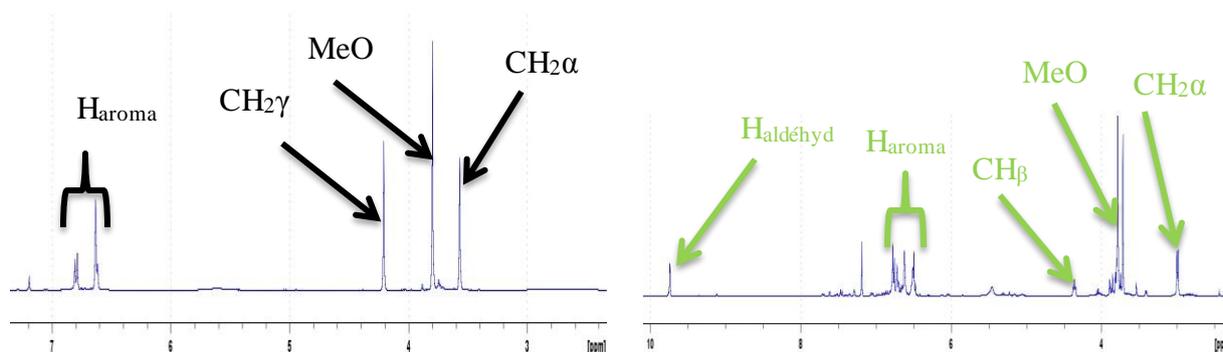


Fig.25. Spectres RMN ¹H de **C₁** et **C₂**

La fraction correspondante au **C₃** est contaminée par le **C₁** selon le spectre RMN ¹H. Le spectre ¹³C superposé avec la séquence DEPT135 permet par ailleurs d'identifier les signaux correspondants à chaque carbone.

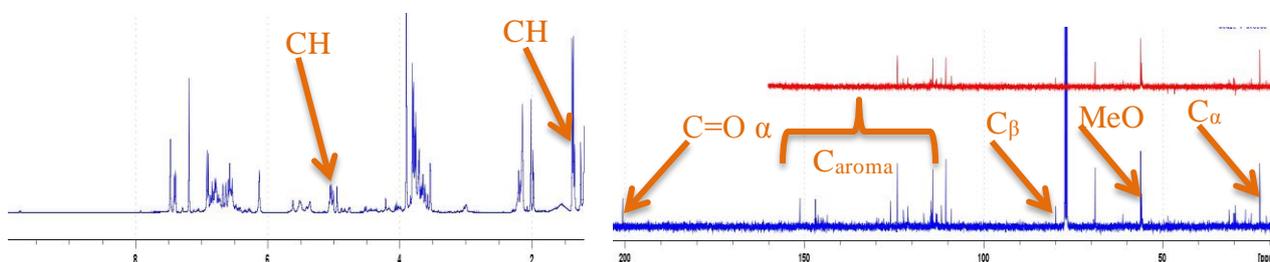


Fig.26. Spectres RMN ¹H et au ¹³C de **C₃**

Nous avons ainsi réussi à rompre en une seule étape la liaison β-O-4 du **DR** dans le [BMIM]Br en présence de HTOF comme catalyseur sans qu'un indicateur de réactions de recondensation n'ait été observé. La réaction nous a permis d'obtenir des simples molécules fonctionnalisées avec une conversion totale du produit de départ à des températures relativement faibles.

L'équilibre possible dans le milieu entre [BMIM]Br, HOTf et [BMIMI]OTf, HBr confère probablement un caractère très acide au milieu et favorise donc la rupture de la liaison β -O-4 libérant ainsi un phénol et des cétones. Ces dernières sont connues dans les processus de traitement de la biomasse lignocellulosique et constituent la série des cétones dites de Hibbert. Dans des techniques d'extraction de lignines par des procédés organosolvés ces composés sont très souvent détectés. [2] [3] Dans une récente étude sur la rupture de la liaison β -O-4 dans des ILs, *Songian Jia* a utilisé des sels métalliques comme catalyseurs et a obtenu ces mêmes produits. [4] Ces cétones ont permis à certains auteurs d'établir des mécanismes du processus de la liaison β -O-4. Dans les processus d'acidolyse, les auteurs décrivent de même que nous, la rupture de la liaison β -O-4 passe par la formation d'un intermédiaire carbocation. [5] Instable, ce carbocation évoluerait très rapidement pour former des éthers d'énols stables eux avec ou pas de perte de formaldéhyde par rupture de la chaîne latérale. Dans nos conditions, compte tenu de la structure chimique des produits de dégradation, seul le **EE** a été formé car la chaîne alkyle a été conservée.

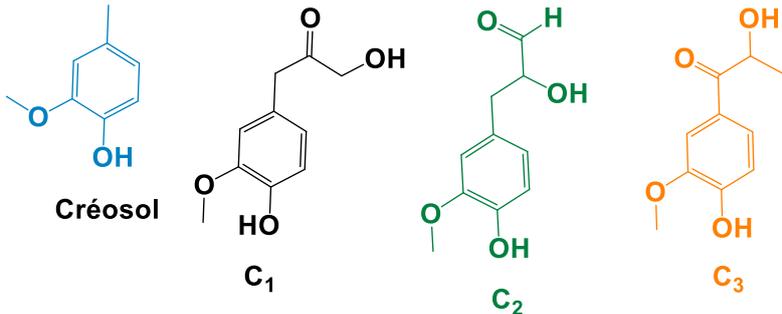
Conditions	Produits majoritaires
[BMIM]Br/HOTf/80°C/1h	 <p>Crésol</p> <p>C₁</p> <p>C₂</p> <p>C₃</p>

Tableau. 1. Tableau récapitulatif des conditions et des produits identifiés dans la réaction de **DR** dans [BMIM]Br/HOTf

3.2.Cas de DRBn

Maintenant que nous connaissons la spécificité des produits de dégradation dans ces conditions pour le modèle **DR**, nous nous sommes intéressés au comportement de **DRBn** dans ces conditions afin de comprendre l'effet du phénol libre dans le processus de rupture de la liaison β -O-4. Pour cela le **DRBn** est chauffé à 80 °C dans le [BMIM]Br (10 éq), en présence de 1 éq de HOTf sous un flux d'argon. Après 1 h de réaction, le mélange réactionnel est refroidit et extrait à l'acétate d'éthyle avant d'être analysé par RMN. Aucune fraction insoluble n'a été obtenue. Une analyse préalable en CCM a révélé une conversion totale du produit de départ avant d'être confirmée par les résultats des analyses RMN. La figure ci-dessous représente un zoom du spectre ^1H du mélange réactionnel enregistré dans le CDCl_3 .

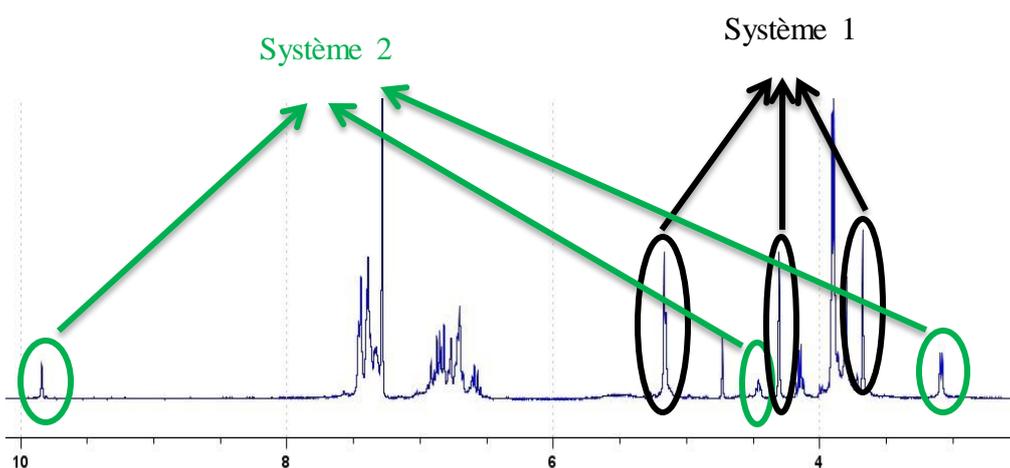


Fig.27. Spectre RMN ^1H de la réaction **DRBn** dans [BMIM]Br/HOTf

Le spectre est constitué principalement de 2 systèmes correspondant à deux produits majoritaires en plus du crésol dont le signal caractéristique du groupement méthyle n'apparaît pas sur la fenêtre spectrale. Pour les deux séries de signaux, on observe également la présence d'un signal à 5,16 ppm correspondant au CH_2 d'un groupement benzylique, laissant penser que dans ce cas, il n'y a pas de benzylation du produit de départ.

Le système 1(en noir) est l'équivalent du système 2 dans le cas du DR. Ils se distinguent tout simplement par la présence d'un signal à 5,16 ppm. Ce signal qui apparait sous forme de singulet et intègre pour deux protons.

Pour le système 2 (en vert), le calcul des intégrations et des constantes de couplage de ses massifs montre qu'il correspond au système 3 dans le cas du DR. Il s'agirait donc de C₂Bn.

Afin de déterminer la structure moléculaire correspondant au système 1 et confirmer celle du système 2, nous avons enregistré les spectres RMN 2D. La figure ci-dessous est un zoom de la superposition du spectre HSQC (en rouge) et HMBC (en bleu).

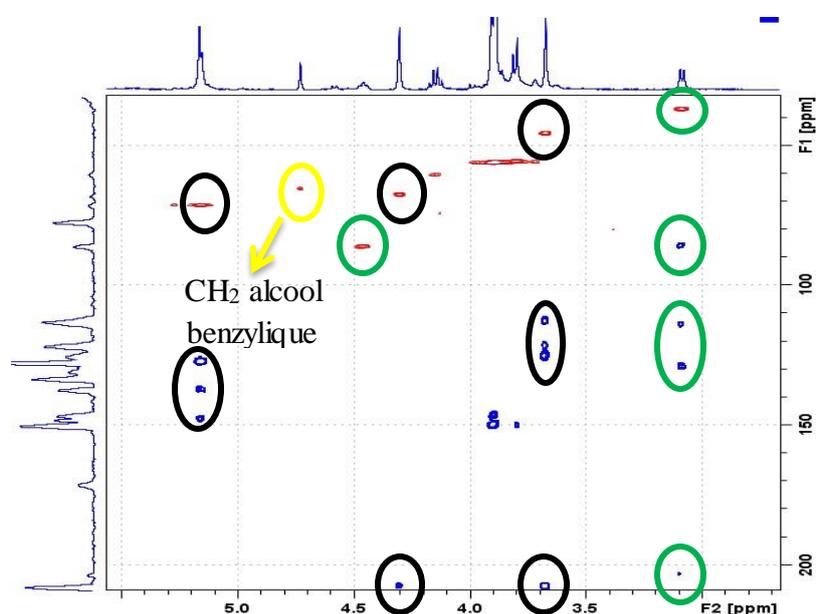


Fig.28. Superposition des spectres HSQC (rouge) et HMBC (bleu) de la réaction **DRBn** dans [BMIM]Br/HOTf

Pour le système 1, les deux signaux qui sortent à 4,30 et 3,67 ppm intègrent chacun pour 2 protons portés par deux carbones qui sortent respectivement à 67,4 et 45,5 ppm. Le spectre HMBC montre ces protons présentant des couplages avec un carbone d'un groupement C=O qui sort à 207,6 ppm. Un seul signal (3,67 ppm) présente des taches de corrélation avec des carbones aromatiques. Il s'agit des deux protons du CH₂ en position alpha. L'autre signal correspond donc aux protons du CH₂ en position gamma.

Par ailleurs, le spectre HSQC montre une tache de corrélation entre deux protons benzyliques donc le signal sort à 5,16 ppm avec un carbone qui sort à 71,4 ppm. Cet enchainement correspond bien à la cétone **C₁** benzylé (**C₁Bn**). La présence de l'alcool benzylique libre dont le signal caractéristique correspond au CH₂ entouré en jaune est un indicateur de la présence de produits de debenzylation dans le milieu réactionnel même s'il n'est pas possible de les quantifier précisément par RMN.

Le système 2 correspondant exactement à l'enchainement l'aldéhyde **C₂** (ou **C₂Bn**). La présence de **C₂** (ou **C₂Bn**) dans le milieu nous laisse croire à la présence d'autres composés carbonylés minoritaires. Ces composés sont susceptibles d'être invisibles en RMN s'ils sont en très faible quantité. Le tableau ci-dessous sont présentés les composés identifiés en RMN.

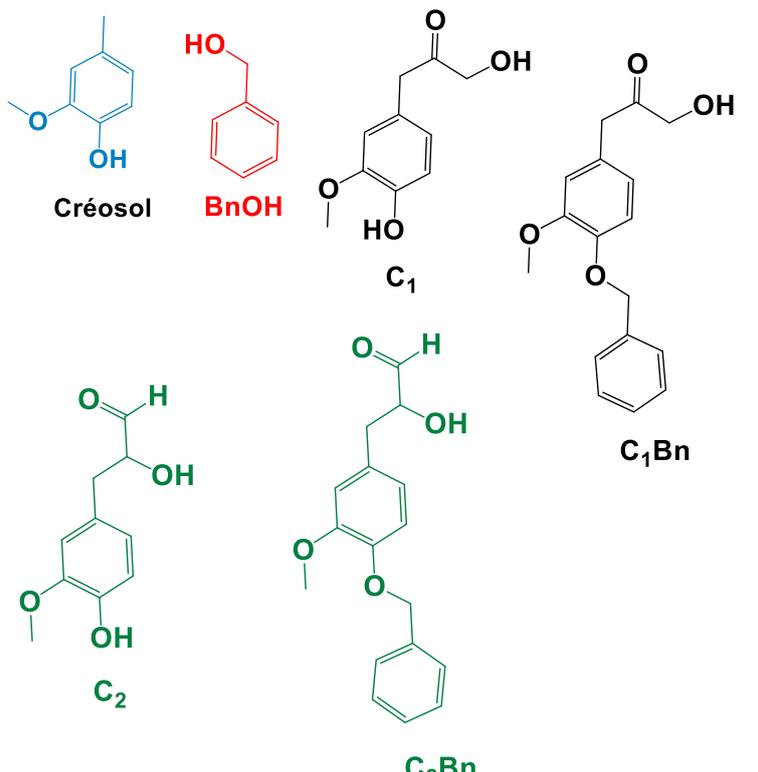
Conditions	Produits majoritaires identifiés en RMN
[BMIM]Br/HOTf/80°C/1h	 <p>Crésol</p> <p>BnOH</p> <p>C₁</p> <p>C₁Bn</p> <p>C₂</p> <p>C₂Bn</p>

Tableau. 2. Tableau récapitulatif des conditions et des produits identifiés par RMN lors du traitement de **DRBn** dans [BMIM]Br/HOTf

Afin de vérifier et confirmer ces structures et la présence de produits issus d'une debenzylation, nous avons effectué des analyses GC-MS.

La figure ci-dessous représente un zoom de la zone des monomères du chromatogramme du milieu réactionnel enregistré après silylation.

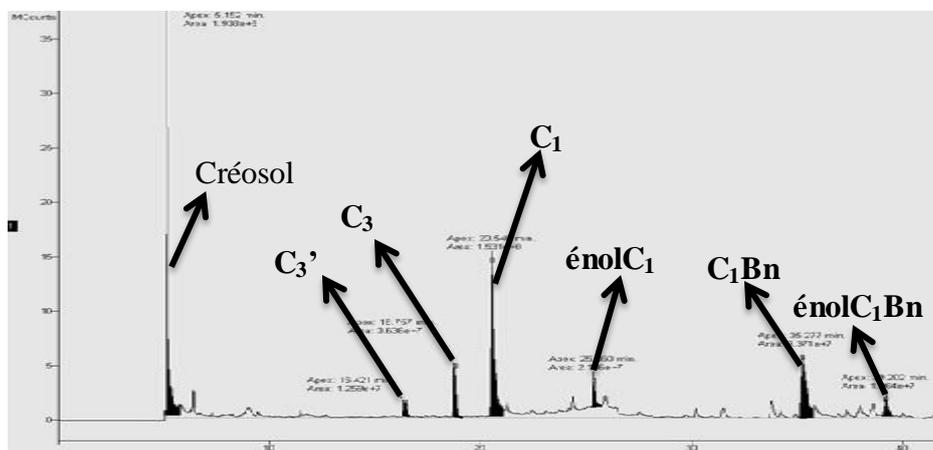


Fig.29. Chromatogramme GC de la réaction **DRBn** dans [BMIM]Br/HOTf

Dans cette zone, nous avons relevé 7 pics correspondant à 7 produits différents dont 3 sont majoritaires. L'identification de ces 7 produits dans les analyses GC-MS contrairement aux analyses RMN peut s'expliquer par deux raisons. La première concerne la sensibilité de la méthode. En effet, la GC-MS est une méthode beaucoup plus sensible et peut détecter des molécules même à très faible concentration alors que la RMN nécessite une concentration supérieure à 10 %. La seconde concerne la stabilité des produits de dégradation. La présence ensemble de plusieurs produits de dégradation peut être à l'origine de plusieurs réactions chimiques. Afin de déterminer les différentes molécules, nous avons analysé les spectres de masse de chaque pic. La figure suivante représente le spectre des masses correspondant au pic qui apparaît à 5,25 min.

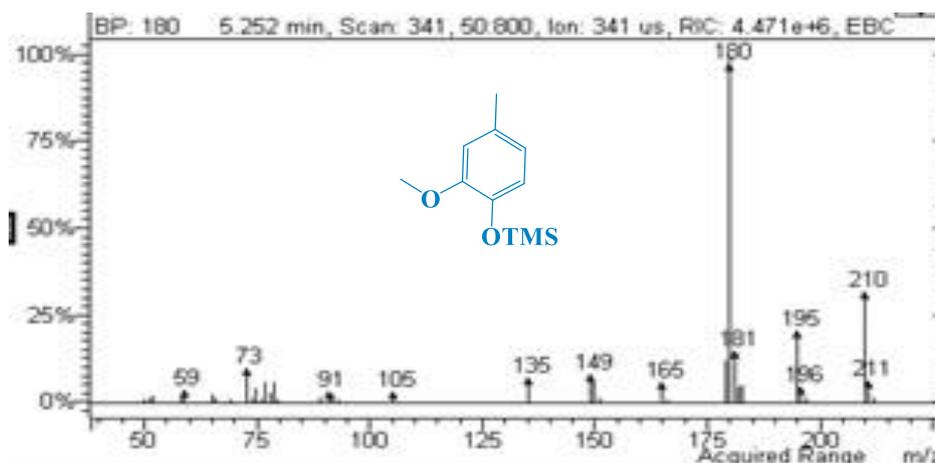


Fig.30. Spectre de masse du créosol

Sur le spectre, l'ion moléculaire correspond au pic à 210 m/z et le pic de base à 180 m/z est typique à une perte de 30 unités de masse. Il s'agit du créosol qui perd un MeO par rupture de la liaison C_{aro}-O du métoxy. La présence du créosol confirme bien la rupture de la liaison β-O-4. Des cétones qui accompagnent la rupture de la liaison β-O-4 ont été observées dont certaines sont majoritaires comme ça été prouvé par les résultats des analyses RMN. La figure ci-dessous représente le spectre de masse d'une des cétones majoritaires (C₁) qui sort à 20,6 min sur le chromatogramme.

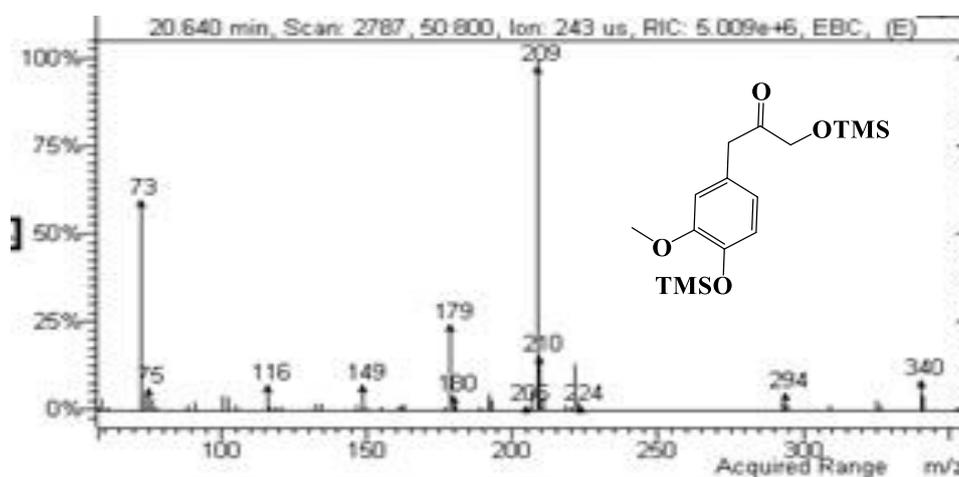


Fig.31. Spectre de masse de C₁

Le spectre des masses de ce composé présente le pic de l'ion moléculaire à 340 m/z correspondant à **G-CH₂-CO-CH₂OTMS**. Le pic de base à 209 m/z correspond quant à lui à l'unité **G-CH₂⁺** de la cétone avec une perte d'un fragment de 131 unités de masse.

Il a été remarqué que du fait de l'équilibre cétoénoïque dans le milieu de silylation, on observe également la forme énol **énolC₁** de **C₁** qui sort à 25,4 min et dont le spectre de masse est présenté sur la figure 32.

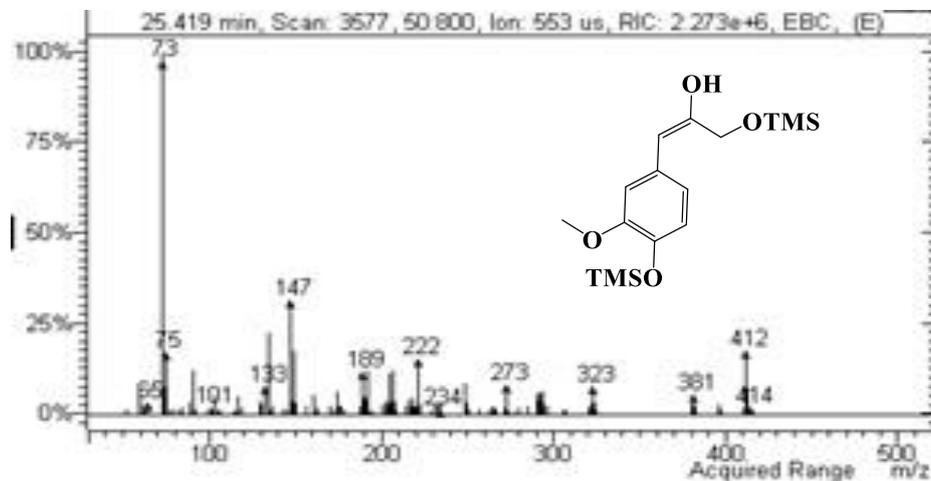


Fig.32. Spectre de masse de **énolC₁**

Ce spectre est caractérisé par le pic de l'ion moléculaire qui sort à 412 m/z. et qui correspond à **G-CH=COTMS-CH₂OTMS**. Ce résultat traduit la présence de groupement hydroxyle de plus impliquant une silylation de plus. Un équilibre d'isomérisation est donc établi entre **C₁** et **énolC₁** selon la figure suivante.

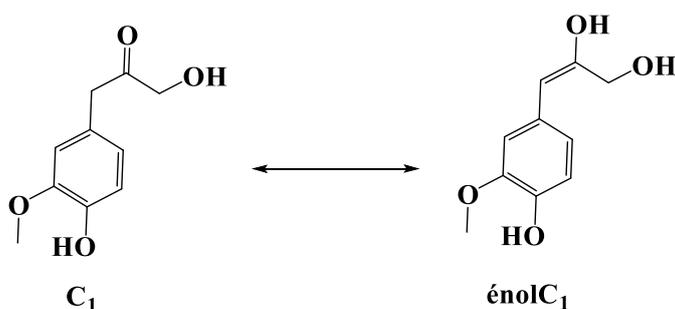


Fig.33. Equilibre cétoénoïque entre **C₁** et **énolC₁**

Le **C₁Bn** qui fait partie aussi des produits majoritaires et qui sort à 35,32 min a été aussi identifié sur le chromatogramme. Il s'agit des résultats de la déprotection partielle du groupement phénolique du **DRBn**.

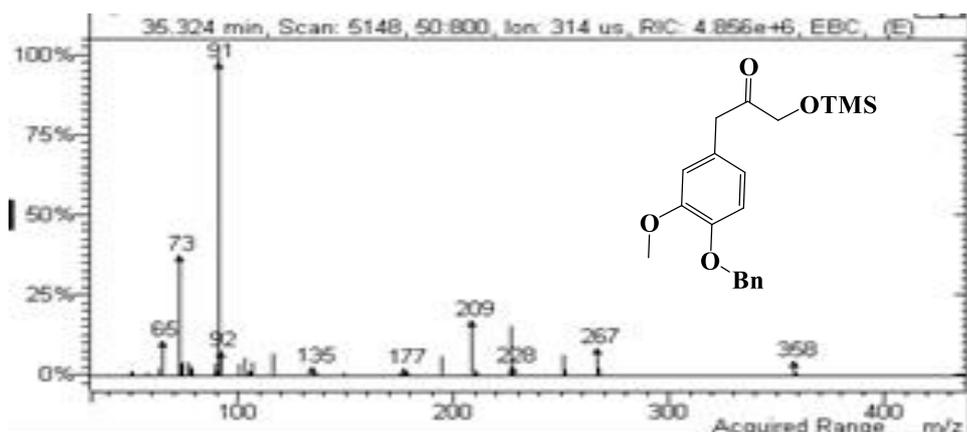


Fig.34. Spectre de masse de **C₁Bn**

Sur la figure ci-dessus qui correspond au spectre de masse de **C₁Bn** est caractérisé par le pic de l'ion moléculaire à 358 m/z qui correspondant à **bnz-G-CH₂-CO-CH₂OTMS**. Comme son homologue **C₁**, la cétone **C₁Bn** se trouve en équilibre avec sa forme énol (**énolC₁Bn**). Le spectre de masse de ce dernier est rapporté sur la figure 35.

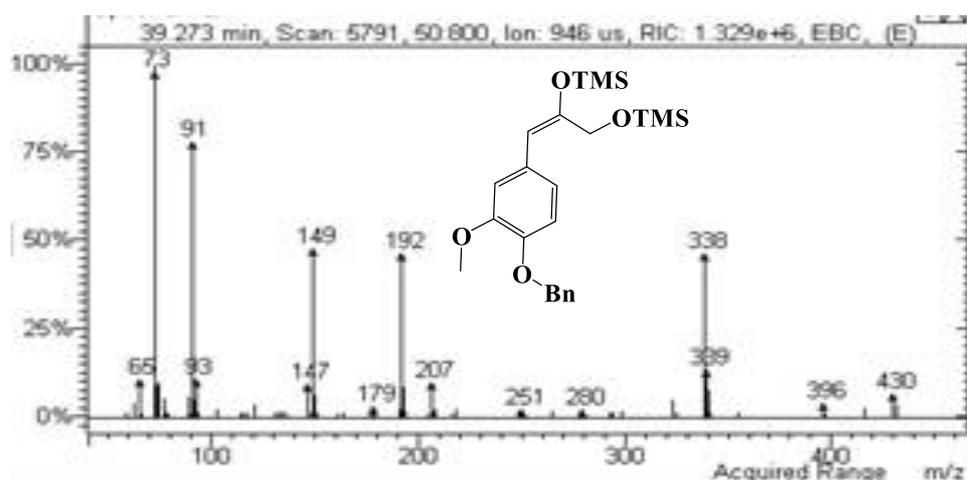


Fig.35. Spectre de masse d'**énolC₁Bn**

Le pic de l'ion moléculaire est à 430 m/z et correspond à une augmentation de 72 unités de masse par rapport à **C₁Bn**.

C'est le résultat de l'apparition d'un nouveau groupement hydroxyle via un mécanisme d'équilibre cétoénolique qui conduit à la formation de l'entité **Bn-G-CH=COTMS-CH₂OTMS** (**énolC₁Bn**).

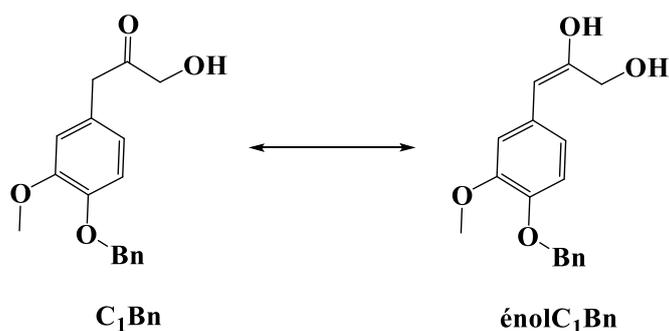


Fig.36. Equilibre cétoénolique entre **C₁Bn** et **énoC₁Bn**

Deux autres cétones minoritaires ont également été détectées à 18,8 min et 16,42 min dont l'une est connue. Il s'agit de la cétone **C₃'** dont le spectre de masse est représenté sur la figure ci-dessous.

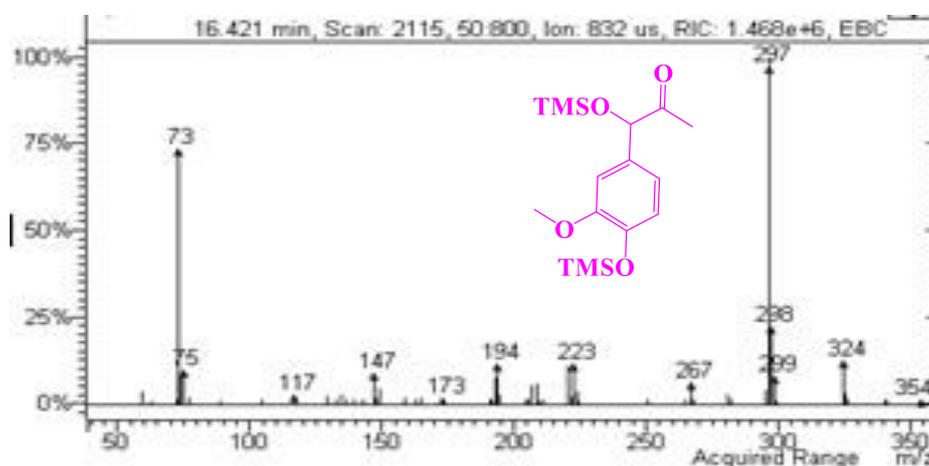


Fig.37. Spectre de masse de **C₃'**

Le pic correspondant à l'ion moléculaire à 340 m/z n'est pas visible sur le spectre. Par ailleurs un pic de base à 297 m/z. Ce dernier correspond à l'ion **G-COTMS⁺** qui traduit le départ du groupement **COCH₃**. La forme énoL de cette cétone peut s'isomériser et conduire à la formation d'une autre cétone (**C₃'**) selon le schéma ci-dessous.

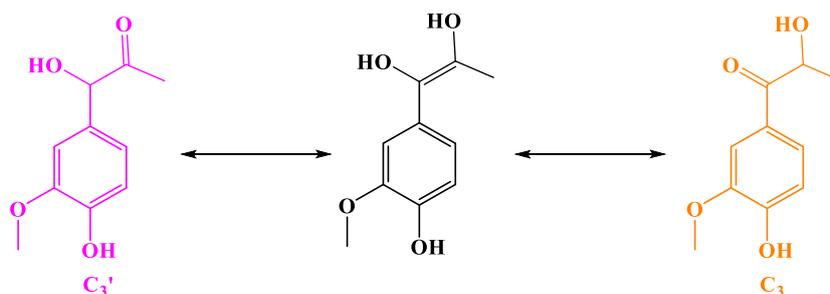


Fig.38. Schéma de formation de **C₃** et **C₃'**

La cétone **C₃'** qui sort à 18,82 min sur le chromatogramme a son spectre des masses présenté sur la figure 39.

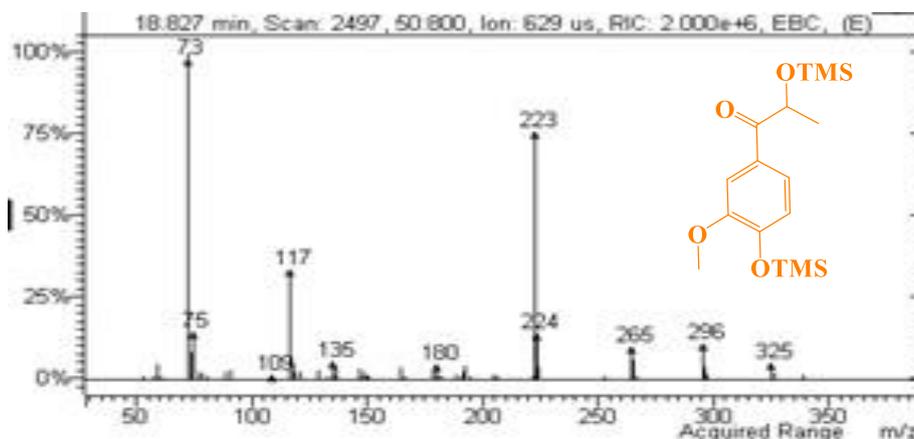


Fig.39. Spectre des masses de **C₃'**

Le pic correspondant à l'ion moléculaire n'est pas visible sur le spectre. Par contre, le pic de base qui sort à 223 m/z associé à l'unité **G-CO⁺** correspond bien la fragmentation de **C₃**. Les analyses GC-MS ne nous ont pas permis d'identifier le **C₂**. Ceci ne veut pas dire qu'il ne s'est pas formé lors du processus de rupture de la liaison β -O-4. Deux raisons peuvent expliquer ce constat. La première concerne l'étape du traitement des spectres. En effet, on a constaté sur le chromatogramme plusieurs pic de silicone provenant d'un relargage de la colonne et qui pouvaient cacher celui de **C₂**. La seconde raison concerne la stabilité de ce composé. Ce dernier pouvait évoluer avec le temps vers la formation des autres cétones. Il faut noter que l'étude en GC-MS n'a pas permis de mettre en évidence les aldéhydes, **C₂** et/ou **C₂Bn**, pourtant bien visibles en RMN, probablement à cause des conditions énoisantes de la réaction de silylation qui favorise l'équilibre en **C₁** et **C₂**.

3.2.1. Influence de la concentration de HOTf sur le ratio Cétones/ Aldéhyde **C₂**

Nous avons montré que le catalyseur acide est un facteur important sur la nature des produits formés lors de la rupture de la liaison β -O-4. Dans notre cas, deux types de produit majoritaires ont été identifiés. Les formes cétoniques qui présente une signature commune au niveau des spectres RMN ¹H et la forme aldéhyde.

Nous avons donc suivi l'évolution de la proportion des cétones majoritaires (C_1 et C_{1Bn}) et celle de la forme aldéhyde (C_2) en fonction de la concentration du catalyseur. Le calcul s'est fait sur la base des rapports des intégrations des pics caractéristiques des cétones majoritaires et de l'aldéhyde sur le spectre 1H . Les résultats ne sont pas exactement quantitatifs mais nous permettent de prédire l'orientation de la réaction de compétition entre la formation des cétones et de la forme aldéhyde (C_2). Le nombre d'équivalents d'acide utilisés est limité à 1 éq afin de limiter la formation de fraction insoluble. Etant donné que certains produits de dégradation peuvent évoluer dans le mélange, nous avons pris le soin d'obtenir les spectres juste après extraction. La figure 40 représente les résultats obtenus.

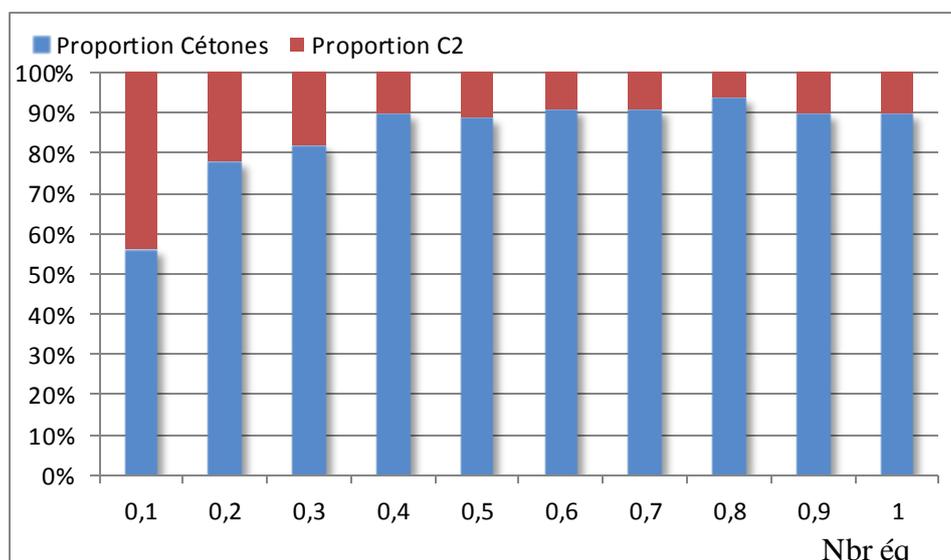


Fig.40. Suivi des proportions des cétones et des aldéhydes en fonction du nombre d'éq de HOTf.

Le graphe montre une tendance croissante de la proportion des cétones avec la concentration de HOTf. Un plateau semble se former à partir de 0,6 éq. Cette étude nous permet de repérer la gamme de concentration de HOTf qui favorise la formation des cétones au détriment de C_2 . Elle nous permet enfin de prédire l'orientation de la réaction entre celle de la formation des cétones et celle de la forme aldéhyde.

3.2.2. Influence de la concentration de HOTf sur le taux de rupture de β -O-4

Dans des études de la dépolymérisation des lignines, le taux de rupture de la liaison β -O-4 est un paramètre important dans l'appréciation de la performance de la méthode. Afin d'évaluer l'impact de HOTf dans le processus de délignification, nous avons suivi le taux de rupture de la liaison β -O-4 en fonction du nombre d'équivalent de HOTf. Toutes les réactions sont conduites dans le [BMIM]Br à une température de 80 °C sous une atmosphère d'argon pendant 1h. Le créosol libre dans le milieu réactionnel est un indicateur pertinent de la rupture de cette liaison β -O-4. Nous l'avons donc dosé en HPLC en utilisant l'acide orthocoumarique (0,04 mg/mL) comme étalon interne. A 280 nm, le coefficient de réponse K a été évalué à 5,26. L'analyse nous a permis de calculer le pourcentage pondéral du créosol dans le mélange réactionnel à partir de la surface des pics. Cette valeur nous a servi pour déterminer le nombre de moles de créosol présents dans la le mélange réactionnel obtenu après extraction. A partir de la masse du produit de départ nous avons calculé le pourcentage de coupure de la liaison β -O-4 en fonction du nombre d'équivalents de HOTf utilisés. Les résultats obtenus sont représentés sur le graphe ci-dessous.

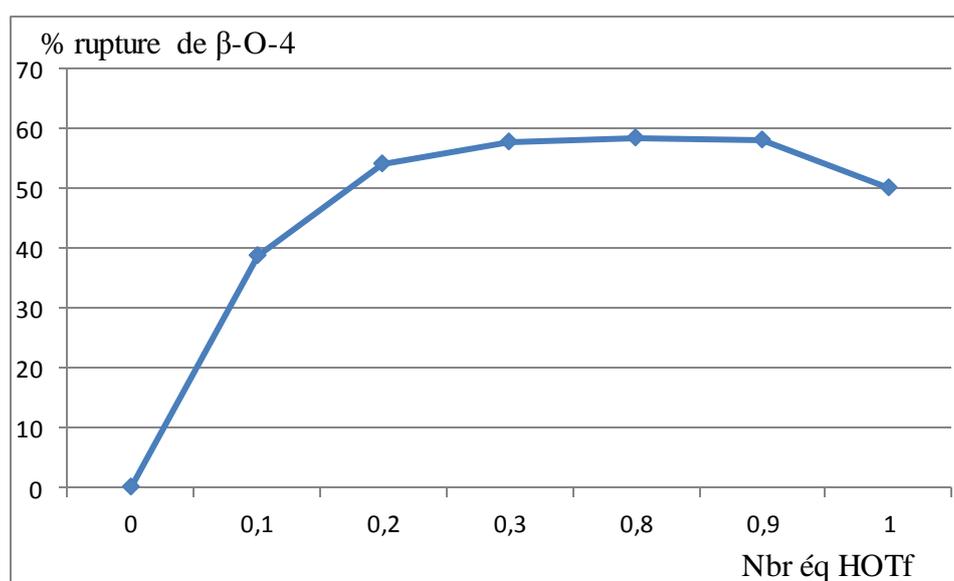


Fig.41. Evolution du taux de rupture de liaison β -O-4 en fonction du Nbre éq de HOTf

La courbe montre une tendance croissante du taux de rupture de la liaison β -O-4 entre 0,1 et 0,3 éq de HOTf. Au-delà de 0,2 éq, le taux de rupture de la liaison β -O-4 dépasse largement les 50 %. A partir de 0,3 éq de HOTf, la croissance est stable et atteint un maximum de 58 % à 0,8 éq avant de chuter à 1 éq. Ces résultats étant déduits de la quantité de créosol dans le milieu, ils doivent être interprétés avec précaution : la présence d'un plateau et d'une décroissance pour des quantités importantes d'acide triflique sont probablement les témoins de réactions de recondensation du créosol avec les autres produits de la réaction et non d'une perte d'efficacité du procédé. Il est donc préférable de se contenter de pourcentage de rupture modéré mais n'entraînant pas de réaction parasites. D'après ces résultats, nous pouvons donc conclure que le catalyseur est nécessaire dans le processus de rupture de la liaison β -O-4 mais doit être utilisé en quantité modérée.

3.3.Cas du PC.

Après avoir étudié la réactivité de la liaison β -O-4 dans le [BMIM]Br en présence de HOTf, nous nous sommes intéressés au comportement de la liaison β -5 portée par le **PC** dans ces mêmes conditions. Dans un premier temps le **PC** (20 mg) est traité pendant 2h dans [BMIM]Br (200 mg) à 80 °C sous une atmosphère d'argon. Après extraction du milieu réactionnel, les analyses RMN n'ont montré aucune conversion de ce dimère. Des essais menés dans ces conditions en présence de HOTf en quantité catalytique (0,5 éq). Au bout de 2h de réaction, une analyse CCM révèle une conversion totale de **PC**. Après extraction du mélange réactionnel, les analyses RMN ont fourni des spectres non exploitables et celles de la GC-MS n'ont pas montré la présence de monomères phénoliques ni de dimères. Soit donc les produits de conversion ont conduit la formation de produits de recondensations et entraînés dans le IL soit les produits de dégradation sont très volatils et n'ont pas pu être analysés.

3.4.Cas des DHPs

Afin d'évaluer son efficacité, nous avons appliqué la méthode sur des **DHPs**. Ces derniers sont traités dans les mêmes conditions (20 mg de DHPs dans 200 mg de [BMIM]Br en présence de 2 μ L de HOTf. La réaction est agitée à 80 °C pendant 2 h. Après extraction du mélange réactionnel, les résultats des analyses RMN ^1H et ^{13}C sont difficiles à exploiter. Seul la superposition sur la figure 42 du spectre HSQC (Rouge) et HMBC (bleu) nous a permis de trouver des informations relatives aux produits de conversion. La figure montre un proton qui présente des taches des corrélations en HMBC avec des carbones aromatiques et d'un C=O d'une fonction cétone suggérant la formation des cétones de Hibbert.

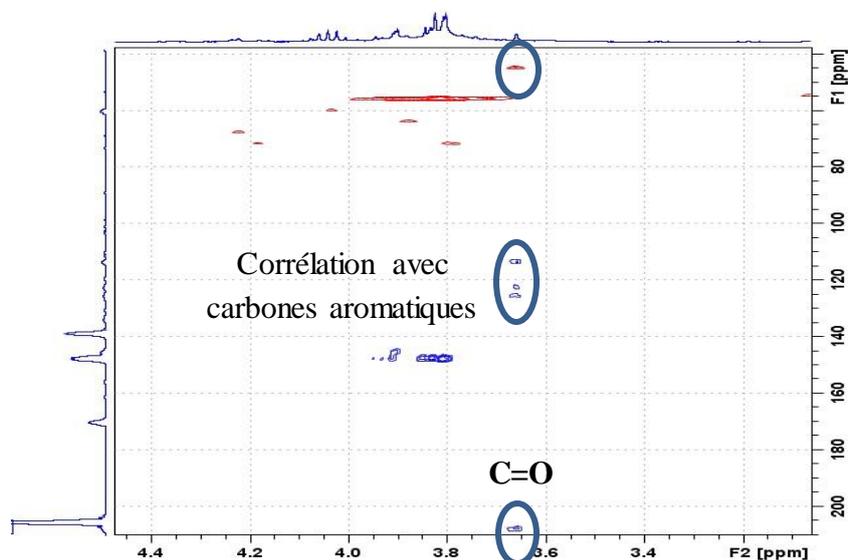


Fig.42. Superposition des spectres HSQC (rouge) et HMBC (bleu) du mélange réactionnel. Afin d'identifier la nature des produits formés, nous avons effectué des analyses GC-MS. La figure ci-dessous représente le chromatogramme GC du mélange réactionnel.

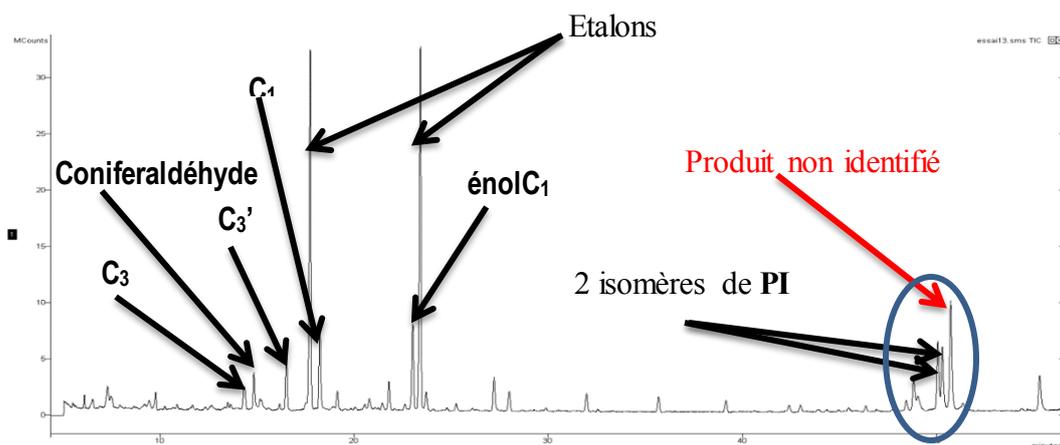


Fig.43. Chromatogramme GC du mélange réactionnel

Dans la zone des monomères, les cétones de Hibbert que nous connaissons déjà issues de la rupture de la liaison β -O-4 ont été identifiées. La présence du coniferaldéhyde dans cette zone confirme bien la rupture de cette liaison. Dans la zone des dimères, nous constatons la disparition du pic correspondant au **PC** alors qu'aucun produit dérivé de **PC** n'a été identifié. Deux nouveaux pics sortent dans cette zone et correspondent à deux isomères de **PI**.

Un pic qui semble être issu de **PC** mais dont la structure n'a pas été déterminée (par manque d'information notamment sur les analyses RMN) a aussi été identifié dans la zone des dimères. Son spectre de masse présente un pic de l'ion moléculaire à 556 m/Z soit une différence de 18 unités de masse par rapport au **PC** triméthylsilylé.

4. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité de composés modèles dans deux liquides ioniques ([BMIM]BH₄ et [BMIM]Br) en présence de HOTf comme catalyseur. Dans le [BMIM]BH₄, nous avons obtenu une conversion totale de **DR** en éthers d'énol (**EE** et **EE'**) et de **EER** au bout de 2 h de réaction. Aucun indicateur de rupture de la liaison β-O-4 n'a été observé. Son homologue **DRBn** soumis dans les mêmes conditions n'a absolument pas réagi même à des températures élevées. Nous retenons donc que ces conditions expérimentales ne permettent pas de rompre la liaison β-O-4 et que la formation des éthers d'énols nécessite la présence d'un phénol libre. La formation de **EER** dans le cas de **DR** met en évidence le maintien du caractère réducteur de [BMIM]BH₄ dans ces conditions expérimentales. Cependant, ces mêmes conditions ont permis l'ouverture de la liaison β-5 présente dans le **PC** avec la formation de **PCR**. La formation de ce composé permet d'augmenter la fraction phénolique. Par ailleurs, la cinétique de cette réaction est lente car au bout de 2 h de réaction, nous n'avons pas eu la conversion totale de **PC**, ce qui suggère un prolongement du temps de la réaction. Ces résultats sont obtenus quand nous avons soumis des **DHPs** constitués par de dimères β-O-4 (en très faible quantité), **PC** et **PI** formés par des unités G. Aucun signe de formation des éthers d'énol n'a été détecté probablement à cause de la faible quantité des dimères β-O-4. Par ailleurs, l'ouverture de la liaison éther du **PC** a été mise en évidence grâce à l'identification de **PCR** et son homologue **PCR'**. L'ouverture de la liaison éther a été constatée aussi chez le **PI** et permet ainsi l'augmentation de la fraction de phénol libre. Une de ces liaisons éther s'ouvre pour former le **PIR** ou le **PIR'** dans le cas l'ouverture des deux liaisons éthers. Afin d'augmenter le taux de conversion de ces unités, il est suggéré comme le cas de **PC** de prolonger le temps de la réaction.

La réactivité de ces composés modèles (**DR**, **DRBn**, **PC** et **DHPs**) a été étudiée dans ces mêmes conditions en remplaçant le [BMIM]BH₄ par le [BMIM]Br. Pour les modèles β -O-4 (**DR** et **DRBn**), ces conditions ont permis la rupture de cette liaison avec la libération du créosol et des cétones de Hibbert. En plus de la rupture de la liaison β -O-4, la détection de l'alcool benzylique prouve aussi que ces conditions conduisent à la deprotection partielle du phénol dans le cas de **DRBn**. Une étude cinétique menée dans le cas de **DR** a montré que pour des températures inférieures à 100 °C (80 °C), le taux de rupture de la liaison β -O-4 dépend de la concentration en acide. Afin de limiter les réactions de condensation, il est recommandé de travailler avec des concentrations en acide relativement modérées. En revanche, le **PC** soumis dans ces conditions a révélé une conversion totale du produit de départ mais aucun produit de conversion n'a été identifié par nos méthodes d'analyse. L'utilisation des **DHPs** comme produit de départ a montré les mêmes constats faits dans le cas des modèles β -O-4 et β -5. En effet, dans ces conditions, nous avons obtenu la rupture de la liaison β -O-4 avec la détection du coniféraldéhyde et l'identification des cétones de Hibbert. Aucun produit dérivé de **PC** n'a été clairement identifié alors que le **PI** n'a subi qu'une isomérisation.

Que ce soit dans le [BMIM]BH₄ ou dans le [BMIM]Br, nos conditions expérimentales permettent d'augmenter la fraction phénolique et leurs applications sur des lignines industrielles peuvent permettre l'amélioration des propriétés de solubilité, d'antioxydant et d'obtenir des fragments d'oligomères de faible masse qui peuvent être utilisés dans le domaine des matériaux.

5. Partie expérimentale.

➤ Réactivité des composés modèles dans le [BMIM]BH₄/HOTf

✓ Cas de **DR**

Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,229 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,46 g (2,9 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 13 µL (0,15 mmol, 1/2 éq) de CF₃SO₃H sont introduits à l'aide d'une seringue en verre. Le système est maintenu à 80 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est régulièrement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 2 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet de séparer **EE**, **EE'** et **EER**.

✓ Cas de **DRBn**

Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,235 mmol, 1 éq) de **DRBn** et 0,36 g (2,35 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DRBn** puis 10 µL (0,11 mmol, 1/2 éq) de CF₃SO₃H sont introduits à l'aide d'une seringue en verre. Le système est maintenu à 80 °C sous une atmosphère d'argon. Au bout de 2 h Les analyses CCM montrent que le **DRBn** ne réagit pas. La réaction est alors arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. Les analyses RMN montrent la présence uniquement de **DRBn**.

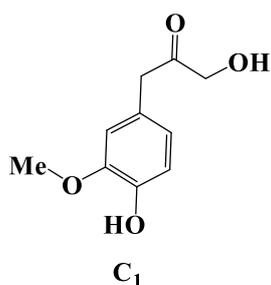
✓ Pour **PC**

Dans un ballon de 50 mL, 20 mg (0,005 mmol, 1 éq) de **PC** et 86 mg (0,05 mmol, 10 éq) de [BMIM]BH₄ sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **PC** puis 2 µL (1/2 éq) de CF₃SO₃H sont introduits à l'aide d'une seringue en verre. Le système est maintenu à 80 °C sous une atmosphère d'argon. Au bout de 2 h Les analyses CCM montrent que le **PC** réagit. La réaction est alors arrêtée par un rajout de 5 mL d'eau ultra pure. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. Les analyses RMN montrent la présence de **PCR** avec une conversion partielle de **PC**.

➤ **Réactivité des composés modèles dans le [BMIMBr]/HOTf**

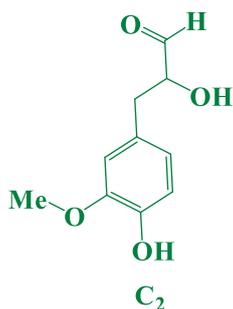
✓ Cas de **DR**

Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,229 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,65 g (2,9 mmol, 10 éq) de [BMIM]Br sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 13 µL (0,15 mmol, 1/2 éq) de CF₃SO₃H sont introduits à l'aide d'une seringue en verre. Le système est maintenu à 80 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est régulièrement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 2 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporé sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet de séparer le créosol, **C₁**, **C₂** et **C₃**.



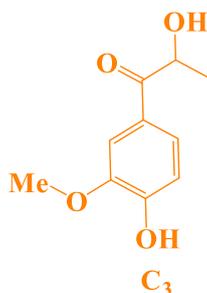
RMN ¹H (CDCl₃): 3,59 (s, 2H, H_a); 3,77 (MeO); 4,21 (s, 2H, H_y); 6,58-6,92 (H_{aroma}).

RMN ¹³C (CDCl₃): 45,3 (C_α); 55,7 (MeO); 67 (C_γ); 208,2 (C_β); 110-150 (C_{aroma}).



RMN ¹H (CDCl₃): 2,92 (d, 2H, H_α, J=7 Hz); 3,78 (MeO); 4,36 (td, 1H, H_β, J=5 Hz); 9,74 (d, 1H, H_γ, J=3 Hz); 6,43-6,83 (H_{aroma}).

RMN ¹³C (CDCl₃): 37,3 (C_α); 55,8 (MeO); 86,4 (C_β); 203,1 (C_γ); 110-150 (C_{aroma}).



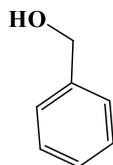
RMN ¹H (CDCl₃): 1,41 (d, 3H, H_γ, J=7 Hz); 3,92 (MeO); 5,06 (q, 1H, H_β, J=7 Hz); 6,43-7 (H_{aroma}).

RMN ¹³C (CDCl₃): 22,9 (C_γ); 55,7 (MeO); 80,0 (C_β); 200,7 (C_α); 110-150 (C_{aroma}).

✓ Cas de **DRBn**

Dans un ballon de 50 mL, 0,1 g (0,235 mmol, 1 éq) de **DR** et 0,51 g (2,35 mmol, 10 éq) de [BMIM]Br sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé lentement jusqu'à solubilisation complète de **DR** puis 10 µL (0,17 mmol, 1/2 éq) de CF₃SO₃H sont introduits à l'aide d'une seringue en verre. Le système est maintenu à 80 °C sous une atmosphère d'argon. La conversion de **DR** est quotidiennement suivie par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 7/3). Au bout de 2 h la réaction est arrêtée par un rajout de 10 mL d'eau ultra pure. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois à l'acétate d'éthyle.

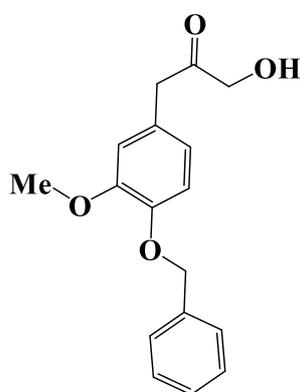
La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporé sous vide. Une chromatographie flash avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (7/3) permet de séparer le créosol, **BnOH**, **C₁Bn** et **C₂Bn**.



BnOH

RMN ¹H (CDCl₃): 4,50 (s, 2H, H_{Bn}) ; 7,13-7,34 (H_{aroma})

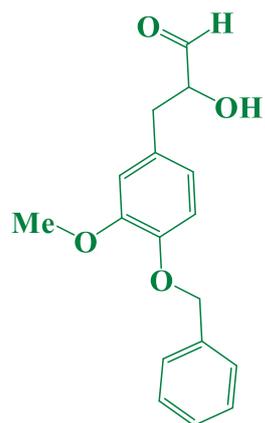
RMN ¹³C (CDCl₃): 29,75 (C_{Bn}); 127-129 (C_{aroma}).



C₁Bn

RMN ¹H (CDCl₃): 3,68 (s, 2H, H_a); 3,91 (MeO); 4,29 (s, 2H, H_y); 5,17 (s, 2H, H_{Bn}); 6,43-7 (H_{aroma}).

RMN ¹³C (CDCl₃): 45,3 (C_α); 56,2 (MeO); 67,5 (C_γ); 70,8 (C_{Bn}); 207 (C_β); 110-150 (C_{aroma}).



C₂Bn

RMN ¹H (CDCl₃): 3,11 (d, 2H, H_α, J=6 Hz); 3,86 (MeO); 4,48 (td, 1H, H_β, J=2 Hz); 5,16 (s, 2H, H_{Bn}); 9,83 (d, 1H, H_γ, J=2 Hz); 6,36-7,54 (H_{aroma}).

RMN ¹³C (CDCl₃): 37,8 (C_α); 55,2 (MeO); 85,4 (C_β); 71,7 (C_{Bn}); 202,8 (C_γ); 110-150 (C_{aroma}).

References Bibliographiques.

- [1] Gierer, J.; Bernard, L.; Isa, N.; Sigurd, S.; *Tappi* **1964**, *47*, 233-239.
- [2] Roland, E-H.; Nicolas, B.; Poulomi, S.; Arthur, R. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 997-1003.
- [3] McDonnough, J. the chemistry of organosolv delignification, *IPST Technical Paper Series Number 455*; **1992**.
- [4] Songyan, J.; Blair, J. C.; Xinwen, G.; Conrad Zhang, Z.; John G. E. *Ind. Eng. Chem. Res* **2011**, *50*, 849-855.
- [5] Takaaki, I.; Tomoya, Y.; Yuji, M. *J Wood Sci* **2011**, *57*, 219-225.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives.

La production de nouveaux matériaux biosourcés est un domaine prometteur qui peut dans un avenir proche, se présenter comme une alternative face à la petro-dépendance. Le développement de ce secteur nécessite néanmoins une analyse objective aussi bien des avantages que des risques qu'il peut présenter. L'agriculture est en effet la principale productrice de ressources naturelles et renouvelable via les filières de bioraffinerie. Ces pratiques doivent se tenir en compte l'impact socioéconomique car la production agricole est à la base destinée à la consommation humaine et animale. Tenant compte de ce volet, il est alors plus judicieux de développer des petites unités de bioraffinerie dans une logique de valoriser les déchets de la production alimentaire pour différentes cultures. Cela suppose une bonne maîtrise des procédés qui doivent être écologiques avant d'être économiques. Notre projet s'inscrit dans ce contexte de valorisation de déchets agricoles. Le choix s'est porté sur la valorisation des lignines largement produites comme coproduits dans l'industrie papetière. Obtenues après extraction de la cellulose, certaines lignines de la filière papetière sont utilisées comme combustible d'appoint. Pourtant cette fraction de déchets de la biomasse constitue une ressource potentielle de molécules aromatiques. Une des contraintes liées à son exploitation est la solubilité. Notre projet a donc eu comme objectif de mettre en place des conditions permettant la dépolymérisation de ces macromolécules afin d'obtenir des synthons d'intérêt majeur utilisables comme monomères ou additifs dans la chimie des matériaux.

Au-delà de cet objectif, le fractionnement des lignines permettra d'une part augmenter les propriétés de solubilité mais aussi la fraction phénolique et donc les propriétés antioxydantes. Pour mener le projet, nous avons décidé de travailler avec les ILs comme milieu réactionnel. Ce choix se base sur les propriétés physicochimiques de ces composés notamment leur pouvoir de solubiliser des macromolécules comme les lignines.

Avec leur pression de vapeur quasi-nulle nous limitons donc les rejets de composés chimiques conformément aux principes de la chimie verte. Dans le cadre de ce travail, nous avons travaillé avec le [BMIM]Br et le [BMIM]BH₄. La démarche entreprise consiste dans un premier temps à sélectionner la matière première. Afin de faciliter les analyses et maîtriser les processus, nous avons fait le choix de travailler avec des composés modèles des lignines. Nous avons mis en place une stratégie de synthèse de deux dimères (**DR** et **DRBn**) formés par une liaison β -O-4. Le DRBn se différencie du DR seulement par la protection de son phénol par un groupement benzylique. Ils sont synthétisés chacun en 4 étapes avec des rendements élevés (83 % pour **DR** et 88 % pour **DRBn**). Les analyses IR et RMN effectuées nous a permis de confirmer les structures chimiques du produit obtenu dans chaque étape. Cette stratégie peut être appliquée pour préparer une variété de molécules modèles des lignines. D'autres composés modèles (**PC** et **DHPs**), nous ont été fournis par Abdus Samad JAUFURALLY qui les a obtenus dans le cadre de ses travaux de thèse, font partie de la matière première utilisée dans la mise en place de la méthode de délignification. Le [BMIM]BH₄ est également synthétisé en une seule étape à partir de [BMIM]Br. Il a été obtenu avec un rendement de 98 % et caractérisé par RMN. Il avait été choisi initialement pour ses propriétés réductrices à même de limiter les réactions parasites de recondensation en piégeant les espèces réactives formées au cours du processus d'acidolyse ; il s'est également avéré être un bon solvant de nos substrats et être facilement recyclable que le [BMIM]Br.

Une méthode de rupture en deux étapes de la liaison β -O-4 a été mise en place dans le chapitre 4. La première consiste à favoriser la formation d'un éther d'énol (**EE**) par déshydratation du dimère de départ dans les ILs. Nous avons constaté également que dans le [BMIM]Br le **DR** se converti en deux éthers d'énols dont l'un résulte d'un mécanisme de déshydratation (**EE**) et l'autre par perte de la chaîne latérale sous forme de formaldéhyde (**EE'**).

Leurs structures chimiques ont été déterminées par RMN et confirmées par GC-MS. La formation des éthers d'énols nécessite la présence d'un groupement phénol libre et pour le cas de **DR**, la conversion reste faible même à hautes température (130 °C). En plus de cela, l'augmentation de la température favorise la formation les réactions de recondensation.

Des difficultés ont été rencontrées sur l'élimination du [BMIM]Br lors de l'étape d'extraction. L'utilisation de [BMIM]BH₄ comme milieu réactionnel a permis d'éviter les réactions de recondensation et faciliter l'extraction des produits de la réaction. Il a permis à 130 °C de convertir totalement **DR** en trois produits (**EE**, **EE'** et **EER**). A cette température, la proportion des éthers d'énols est largement supérieure à celle de **EER**. La formation de **EER** dont la structure est déterminée par RMN nous a permis de mettre en évidence le comportement réducteur de [BMIM]BH₄ et confirmer ainsi que la formation des éthers d'énol passe d'abord par la formation d'un intermédiaire carbocation. L'étude de l'influence de catalyseurs acides et basiques nous a permis de constater que ½ éq de BF₃ et ½ éq ajoutés dans le milieu réactionnel permettent non seulement de réduire le temps de la réaction de 24 h à 4 h mais aussi de favoriser la formation exclusive de **EE** à des températures plus basses (80 °C). La seconde étape consiste à oxyder les éthers d'énols avec du m-CPBA. Les résultats ont montré effectivement que la liaison β-O-4 est rompue avec la libération du créosol. En revanche, nous avons constaté la fixation du chlorobenzoate sur le reste de la molécule. Il a donc été recommandé d'utiliser un autre peracide non chloré ou envisager une étape de saponification en cas de besoin.

Les réactivités de **DR** et de **DRBn** ont été étudié dans le [BMIM]BH₄ en présence de 1 éq de HOTf. Les résultats ont montré que le **DR** donne des éthers d'énol et le **EER** à 80 °C alors que le **DRBn** ne réagit pas même à des températures élevées. Ces conditions appliquées au **PC** a conduit à l'ouverture de la liaison α-O-4. Ces mêmes résultats ont été obtenus quand on a utilisé des **DHPs** contenant des unités pinorésinols (**PI**) avec l'ouverture des liaisons éthers.

La substitution de [BMIM]BH₄ par le [BMIM]Br a permis la rupture de la liaison β -O-4 avec la libération du créosol et la formation des cétones de Hibbert dont les structures chimiques sont déterminées par les analyses RMN et confirmées par des analyses GC-MS. Ces derniers ont montré aussi qu'un équilibre cétoénolique s'établi entre les cétones de Hibbert et leur formes énols mais aussi la présence en quantité très faibles d'autres composés carbonylés. Une étude de l'évolution du taux de rupture de la liaison β -O-4 en fonction de la concentration de HOTf nous a permis de conclure qu'il est plus judicieux de travailler avec des faibles quantités d'acide (1/2 éq) pour obtenir des taux raisonnables de rupture de la liaison β -O-4 et éviter les réactions de recondensation. Le **PC** traité dans ces conditions avec 1/2 éq de HOTf disparaît totalement sans qu'on arrive à identifier les produits de dégradation. Ces produits se recondensent probablement et sont entraînés par le IL dans la phase aqueuse. Le traitement des **DHPs** dans ces conditions a permis la rupture de la liaison β -O-4 avec libération du coniféraldéhyde et les cétones de Hibbert. Les unités **PC** disparaissent alors que le **PI** s'isomérisse. Par ailleurs un produit dont le spectre de masse donne un pic de l'ion moléculaire à 556 m/Z pourrait être issu de la déshydratation de **PC** mais sa structure n'a pas été déterminée.

Quoiqu'il en soit, on peut dire que notre travail a permis de proposer plusieurs méthodologies de dépolymérisation des lignines, adaptables en fonction des caractéristiques structurales de lignines et les produits attendus.

- Face à une lignine riche en éthers d'énols, l'oxydation par un peracide adapté peut permettre de dépolymériser le substrat de façon spécifique.
- Pour une lignine de faible masse riche en liaison β -O-4 et phénols libre, la méthode en 2 étapes pourrait être adaptée (formation des **EE** et oxydation).

- Le traitement des lignines condensées par HOTf dans le [BMIM]BH₄ peut conduire par ouverture réductrice des hétérocycles oxygénés à des composés enrichis en phénols libres sans impacter fortement la masse moyenne.
- Et l'acidolyse dans le [BMIM]Br serait plus adaptée à une dépolymérisation plus poussée mais moins sélectives.

Ces différentes hypothèses restent à être appliquées à des lignines industrielles. D'autres analyses comme la chromatographie d'exclusion stérique seront alors nécessaires pour évaluer l'impact de nos méthodes sur la structure des lignines.

Titre : Mise en place de nouveaux procédés de dégradation des lignines dans les liquides ioniques

Mots clés : Lignines, valorisation, liquides ioniques, dépolymérisation

Résumé : L'utilisation de la biomasse végétale, que ce soit à des fins énergétiques, papetières ou valorisation dans le domaine des biomatériaux via des filières de bioraffineries, nécessite la séparation des différents copolymères qui la composent par des méthodes physique et/ou chimique. Par exemple, les méthodes classiques utilisées pour extraire la cellulose mettent en jeu des réactions acido-basiques et provoquent des modifications de la structure des lignines à cause des réactions de recondensation, de déalkylation et de déshydratation. L'exploitation des lignines dans le domaine des matériaux est limitée par plusieurs facteurs notamment leur faible solubilité dans les solvants usuels, leur poids moléculaire élevé et leur faible nombre de phénols libres à l'origine de leur réactivité chimique. Ce projet s'inscrit dans un contexte de valorisation des lignines industrielles en tenant compte la structure chimique spécifique de chaque type de lignine

Son objectif consiste à développer de nouvelles stratégies permettant la rupture des liaisons les plus labiles sur la chaîne propyle des sous unités phénylpropanoïdes puis leur fonctionnalisation en optimisant la formation d'éthers d'énols ou en permettant leur rupture directe en évitant au maximum les réactions de recondensation en utilisant les liquides ioniques comme milieu réactionnel. Un focus particulier sera fait sur la fonctionnalisation possible des éthers d'énols conduisant à une dépolymérisation sélective des lignines papetières qui en contiennent un taux non négligeable. Selon les lignines industrielles, ces méthodes devraient permettre d'obtenir des oligomères de plus faible masse, d'augmenter également la fraction phénolique et d'améliorer la solubilité des lignines transformées ainsi que leurs propriétés antioxydantes

Title : Implementation of new processes of degradation of lignins in ionic liquids.

Keywords : Lignin, valorization, ionic liquids, depolymerization

Abstract : The ability to use plant biomass in energy, paper industry or valorization in the field of biomaterials via biorefineries, requires the separation of the various copolymers by physical or chemical methods. For example, the classic methods used to extract the cellulose involve acido-basic reactions and cause modifications of the structure of lignins because of recondensation, dealkylation and dehydration reactions. The exploitation of lignins in the field of materials is limited by several factors as their low solubility in usual solvents, their high molecular weight and low number of free phenol functions. This project joins in a context of valuation of the industrial lignins by taking into account the specific chemical structure of every type of lignin.

Its objective consists in developing new strategies to cleave weak bonds on the propyl chain of phenylpropan units, then their functionalization by optimizing the formation of enol ethers or their direct cleavage by avoiding the reactions of recondensation by using ionic liquids as reaction medium. A particular focus will be made on the possible functionalization of enol ethers for a selective depolymerization of industrial lignins who contain a not insignificant rate. According to the structure of lignins, these methods should allow to obtain oligomers with low molecular weight, to increase also the phenolic fraction and improve the solubility of the transformed lignins as well as their antioxidant properties.

